

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
جامعة عمار تليجي بالأغواط
UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT
كلية العلوم
FACULTE DES SCIENCES
قسم علوم المادة
DEPARTEMENT Sciences de la Matière



Mémoire de Master

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

Par : BENZIANE SIHEM

THEME

Etude ab-initio des propriétés structurales, électroniques, mécaniques et optiques de composé ternaire de type chalcopyrite $CuAlSe_2$

Soutenu publiquement devant le jury composé de :

<i>Mr BENMAKHLOUF Abdenour</i>	<i>M.C.A</i>	<i>Président</i>
<i>Mr. MEBARKI Hanifi</i>	<i>M.A.A</i>	<i>Examineur</i>
<i>Mr. BENARROUJ Abdelkrim</i>	<i>M.A.A</i>	<i>Examineur</i>
<i>Mr. BOUCHENAF A Mohamed</i>	<i>M.A.A</i>	<i>Promoteur</i>

Année Universitaire 2018/2019

Dédicace

Je dédie ce modeste travail.

*A mon père **Benziane Djoudi**, qui a été mon ombre durant toutes les années des études.*

*A celle qui m'a donné la vie, le symbole de tendresse, Qui sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite, à ma mère **Harbach Khiara**.*

*A mes sœurs : **Hiba, Ikram** et **María** et mon frère **Mohamed***

A toute ma famille,

*A mes amies de par le monde qui n'ont cessé de m'encourager, **Fella,***

***Keltoume, Selma, Zoulikha, Touamdia** et **Hassani***

À tous les étudiants de la promotion 2018/2019

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

A tous ceux qui ont sacrifié leur temps pour la science

***Sihem** ...*

Remerciement

Je remercie *ALLAH* le Tout-puissant de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience d'accomplir ce modeste travail.

Je tiens tout d'abord à remercier mon superviseurs Mr. **BOUCHENAJA Mohamed** maître-assistant -A- à l'université Ammar Thelidji de Laghouat, pour sa sympathie, ses encouragements, son aide, son dévouement pour le travail.

Je remercie Monsieur **BENMAKHLOUF Abdenour** Maître 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

Je remercie Monsieur **MEBARKI Hanifi** Maître-Assistant-A à l'université de Laghouat. D'avoir accepté d'être membre de jury de soutenance.

Je remercie Monsieur **BENARROUJ Abdelkrim** Maître-Assistant-A à l'université de Laghouat. D'avoir accepté d'être membre de jury de soutenance.

Mes plus sincères remerciements vont également à Mr. **MAABED Saïd**, Mr. **HALIT Mohamed** ainsi que tous mes enseignants du Département *DES SCIENCES DE LA MATIERE* qui ont fortement enrichit ma formation. Sans oublier mes amis de la section 2ème année Master physique des matériaux.

Enfin, je remercie ceux qui ont contribues de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Liste des abréviations

- DFT** : Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory)
- LDA** : Approximation de la densité locale (Local Density Approximation)
- GGA** : Approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation)
- GGA-PBE**: Generalized Gradient Approximation Perdew-Burk-Ernzerhof
- DOS** : Densité d'états (Density Of States)
- PDOS** : Densité d'états partielle (Partial Density Of States)
- TDOS**: Densité d'états totale (Total Density Of States)
- PP** : Pseudo-Potentiel (Pseudo-Potential)
- PW** : Onde plane (Plane Wave)
- P.W** : Position de Wyckoff
- SCF**: Cycle auto-cohérent (Self Consistent Field)
- US-PP** : Pseudopotentiels ultradoux (Ultrasoft pseudopotential)
- ZB** : Zone de Brillouin (Brillouin zone)

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1	Schéma décrivant le processus itératif de résolution des équations de Kohn-Sham.	12
Figure I.2	Illustration schématisée le potentiel de tout-électron et pseudo-potentiel et leurs fonctions d'ondes correspondantes.	14
Figure I.3	Structure de bande d'énergie du : A-gap indirect et B-gap direct.	16

Chapitre II

Figure II.1	Portion du tableau périodique montrant les deux familles de semi-conducteur de type chalcopyrite.	24
Figure II.2	La structure cristalline de composé de ZnS.	25
Figure II.3	Structure Chalcopyrite I-III-VI ₂ idéale.	25
Figure II.4	La structure de bande de composé CuAlSe ₂ .	27

Chapitre III

Figure III.1	Convergence de l'énergie totale de CuAlSe ₂ en fonction de l'énergie de coupure (E _{cut}) et N _{kpt} .	33
Figure III.2	La première zone de Brillouin de la structure tétragonale.	35
Figure III.3	Structure de bande d'énergie du CuAlSe ₂ calculés par GGA-PBE et HSE06.	36
Figure III.4	La densité d'états électroniques totale et partielle du composé CuAlSe ₂ .	37
Figure III.5	La partie $\epsilon_1(\omega)$ et $\epsilon_2(\omega)$ de fonction diélectrique pour CuAlSe ₂ .	41
Figure III.6	Le spectre d'absorption de CuAlSe ₂ .	42
Figure III.7	Le spectre d'indice de réfraction $n(\omega)$ de CuAlSe ₂ .	43
Figure III.8	Spectre de la réflexion $R(\omega)$ de CuAlSe ₂ .	44
Figure III.9	Graphiques montrant l'évolution des paramètres de mailles a et c et le volume V en fonction de la pression pour le composé CuAlSe ₂ .	45
Figure III.10	Variation de l'énergie de gap CuAlSe ₂ en fonction de la pression.	46
Figure III.11	Variation des constantes élastiques avec la pression pour le composé CuAlSe ₂ .	47
Figure III.12	Variation des Modules d'élasticité (B, G et E) avec la pression pour CuAlSe ₂ .	48
Figure III.13	Evolution des conditions de stabilité mécanique en fonction de la pression pour la structure CuAlSe ₂ dans sa phase chalcopyrite.	49

Liste Des Tableaux

Chapitre I

Tableau I.1	Unité atomiques utilisée en DFT et leurs équivalant dans le système international (SI).	06
--------------------	---	----

Chapitre II

Tableau II.1	Valeurs de l'Energies de gap pour quelques composés chalcopyrites.	27
---------------------	--	----

Chapitre III

Tableau III.1	Convergence de l'énergie totale E_{total} en fonction de E_{cut} et des N_{kpt} .	33
Tableau III.2	Les paramètres structuraux expérimental (Exp) et calculer (Cal), volume (V) et la densité (ρ) pour le composé $CuAlSe_2$.	34
Tableau III.3	Les coordonnées atomiques (x, y, z) expérimental (Exp) et calculer (Cal) pour le composé $CuAlSe_2$, et position de Wyckoff (P.W).	34
Tableau III.4	Gaps calculés par les deux approches GGA-PBE et HSE06, et comparé avec les résultats expérimentaux disponibles.	36
Tableau III.5	Les modules d'élasticité C_{ij} en 0 GPa.	38
Tableau III.6	Modules d'élasticités calculés par GGA-PBE en GPa.	39
Tableau III.7	Température de Debye, densité et vitesse de propagation des ondes longitudinales, transversales et moyennes pour $CuAlSe_2$.	40
Tableau III.8	Les valeurs des constantes statiques de partie réel de la fonction diélectrique $\epsilon_1(0)$, l'indice de réfraction ordinaire et extraordinaire calculés.	43
Tableau III.9	Les valeurs des coefficients linéaires et quadratiques de pression des paramètres de maille $a(p)$ et $c(p)$ et de volume $V(p)$ de la structure Tétragonale $CuAlSe_2$.	45
Tableau III.10	Conditions de stabilités mécaniques.	49

Table des Matières

Liste des abréviations.....	vi
Liste des figures.....	Vii
Liste des tableaux.....	Viii
Introduction générale.....	1
<u>Chapitre I : Cadre théorique la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)</u>	
I.1 Introduction	5
I.2 L'équation de Schrödinger	5
I.3 Résolution de l'équation de Schrödinger.....	7
I.3.1 Approximation de Born-Oppenheimer	7
I.3.2 Les approximations Hartree et Hartree-Fock	7
I.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	8
I.4.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn	8
I.4.2 Les équations de Kohn et Sham :	9
I.4.3 Formulation de potentiel d'échange corrélation :	9
I.4.3.1 L'Approximation de la densité locale (LDA) :	10
I.4.3.2 L'Approximation du gradient généralisé (GGA) :	10
I.4.3.3 Les fonctionnelles hybrides :	11
I.4.4 Résolution de l'équation de Kohn et Sham :	11
I.5 La base d'onde plane et les pseudo-potentiels	13
I.5.1 La base d'onde plane	13
I.5.2 Les pseudo-potentiels :	13
I.6 Echantillonnage de la zone de Brillouin	15
I.7 Le code CASTEP	15
I.8 Les propriétés physiques	15
I.8.1 Propriétés Electroniques.....	15
I.8.2 Les propriétés élastiques :	16
I.8.2.1 Tenseur de contrainte et de formation :	16
I.8.2.2 Les conditions de stabilité mécanique de Born :	17
I.8.2.3 Les grandeurs élastiques des solides	18
I.8.3 Les propriétés optiques	19
I.8.3.1 La fonction diélectrique	19
I.8.3.2 L'indice de réfraction	19
I.8.3.3 Le coefficient d'absorption	20

I.8.3.4 La réflectivité	20
Références bibliographiques du chapitre I.....	21

Chapitre II: Généralités sur les matériaux chalcopyrites

II.1 Introduction.....	23
II.2 Les matériaux chalcopyrites	23
II.3 Propriétés physiques des matériaux chalcopyrites	24
II.3.1 Propriétés structurales	24
II.3.2 Propriétés électroniques	26
II.3.3 Propriétés optiques	27
II.4 L'intérêt des composés chalcopyrites	28
II.5 Application de matériaux chalcopyrite.	28
Références bibliographiques du chapitre II	30

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1 Introduction	32
III.2 Détails du calcul	32
III.3 Propriétés structurales	33
III.4 Propriétés électroniques	35
III.4.1 Structure des bandes d'énergie	35
III.4.2 Densité d'état électronique	37
III.5 Propriétés élastiques	38
III.5.1 Les constantes élastiques	38
III.5.2 Les modules d'élasticité	39
III.5.3 Température de Deby	40
III.6 Propriétés optiques	40
III.6.1 Fonction diélectrique	41
III.6.2 Le coefficient d'absorption	42
III.6.3 L'indice de réfraction	42
III.6.4 La réflectivité	43
III.7 Effet de pression sur les propriétés physiques du CuAlSe ₂	44
III.7.1 Introduction	44
III.7.2 Effet de pression sur les propriétés structurales du CuAlSe ₂	44
III.7.3 Effet de pression sur les Propriétés électroniques du CuAlSe ₂	46
III.7.4 Effet de pression sur les propriétés mécaniques du CuAlSe ₂	46

III.7.4.1 Effet de la pression sur les constantes élastiques C_{ij}	46
III.7.4.2 Effet de la pression sur les modules d'élasticité	47
III.7.4.3 Stabilité mécanique de CuAlSe_2 sous pression	48
Références bibliographiques du chapitre III	49
Conclusion générale	53

Chapitre II

GENERALITES SUR LES MATERIAUX CHALCOPYRITES

II.1 Introduction

Ces dernières années, les composés semi-conducteurs I-III-VI₂ de famille chalcopyrite, ont trouvés un intérêt d'importance croissante. Cette émergence découle de la richesse de leurs propriétés physiques et chimiques [1]. Leurs basses symétries, grande stabilité, grand coefficient d'absorption optique et bande interdite directe confèrent aux ternaires chalcopyrites des propriétés prometteuses en optique non linéaire, diodes électroluminescentes et comme candidat potentiels à l'usage photovoltaïque[1].

La notion chalcopyrite est un dérivé du mot grec (Chalkos) cuivre et (pyrite) frapper le feu elle est également connue sous le nom de cuivre pyrite (Szymanowski, 1996), il s'agit d'un minérale couleur cuivrée à jaune d'or qui a été découvert en 1847 [2]. Un premier travail fondamental sur la croissance et la caractérisation structurale des composés de chalcopyrite a été publié par Hahn et al [3]. En 1953. Les travaux ultérieurs sur les chalcopyrites étaient principalement motivés par leur potentiel pour les applications optiques non linéaires, les émetteurs de lumière visible et les photodétecteurs. Au début des années soixante-dix, Shay et Wernick [4] ont présenté un premier rapport complet sur les composés de chalcopyrite. Plus tard, Pamplin a publié plusieurs revues sur les règles de formation de phase, les relations de phase thermodynamiques et les résultats expérimentaux de composés ternaires d'adamantine, parmi lesquelles : eux les Cu-chalcopyrites. Alors que les travaux antérieurs concernaient presque exclusivement des échantillons monocristallins, des études expérimentales plus récentes ont été consacrées aux films minces, en raison du potentiel élevé de ces matériaux pour les modules photovoltaïques de grande surface. [5]

Jaffe et Zunger [1]. 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-VI₂. Leurs résultats ont fourni un fondement théorique profond pour de nombreux travaux ultérieurs sur les applications de semi-conductrices chalcopyrites comme des couches absorbantes dans les cellules solaires.

II.2 Les matériaux chalcopyrites

Les semi-conducteurs chalcopyrites se divisent en deux familles : l'une composée d'un élément de la première colonne B, d'un élément de la troisième colonne A et d'un élément de sixième colonne A : I-III-VI₂, l'autre, d'un élément de la deuxième colonne B, d'un élément de la quatrième colonne A et d'un élément de la cinquième colonne A : II-IV-V₂ de tableau périodique *Figure (II.1)*. [6]

I-III-VI ₂		III A	IV A	V A	V I A	V II A	2
		5	6	7	8	9	He
		B	C	N	O	F	10
		13	14	15	16	17	18
		Al	Si	P	S	Cl	Ar
IB	IIB	31	32	33	34	35	36
29	30	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Cu	Zn	49	50	51	52	53	54
47	48	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Ag	Cd	81	82	83	84	85	86
79	80	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Au	Hg	113	114	115	116	117	118
111	112	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og
Rg	Cn						
		II-IV-V ₂					

Figure (II.1) : Portion du tableau périodique montrant les deux familles de semi-conducteurs en phase chalcopyrite.

II.3 Propriétés physiques des matériaux chalcopyrites

II.3.1 Propriétés structurales

Les semi-conducteurs ternaires de type Chalcopyrite (I-III-VI₂) se cristallisent dans le système cristallin tétragonal, de groupe d'espace I-42d (de coordination 4) où chaque atome est associé à 4 atomes proches voisins formant un tétraèdre plus au moins régulier avec numéro de groupe d'espace (N° : 122). Ils sont constitués de trois éléments : un métal de transition (le cuivre, l'argent ...) et un métal pauvre tel que (l'aluminium, l'indium ou le galium...) et d'un chalcogène (non-métal) comme (sélénium ou soufre...). Généralement les chalcopyrites ABQ₂ sont composés d'un mélange entre deux structures Zinc-Blende (ZnS) où le zinc occupe les sites d'un cube à face centré et les atomes de soufre placés dans un réseau similaire translaté d'un quart de la diagonale du cube ce qui introduit un changement de groupe de symétrie du (F-43m) au (I-42d) caractérisant ainsi une structure quadratique chalcopyrite pour ces types de cristaux. En doublant son cube unité le long de l'axe z qui devient l'axe c de la structure chalcopyrite. Dans les cristaux chalcopyrites les plus réels, le rapport c/a est approximativement égal à 2. Pour une structure idéale chalcopyrite $c = 2a$.

La coordination tétraédrique implique que la liaison covalente est le principal avec SP³ obligations hybrides répandue, bien qu'il y ait un certain caractère ionique parce que les atomes sont différents.

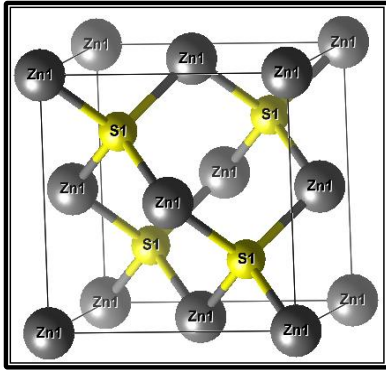


Figure (II.2) La structure cristalline de composé de ZnS.

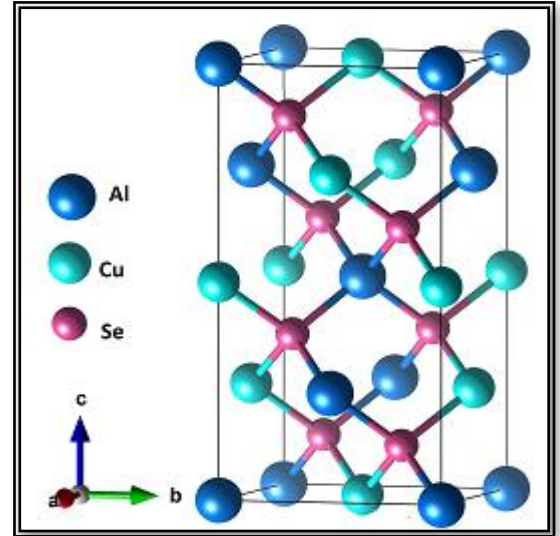


Figure (II.3) : Structure Chalcopyrite I-III-VI₂ Idéale.

Chaque anion (Se ,S) est liée à 2 cations **Cu** et 2 cations (Al, In ...), alors que chaque cation est lié à 4 anions, en formant un tétraèdre, chaque 2 atomes proches voisins sont liée par recouvrement des orbitales SP₃ hybridés, la chalcopyrite est une forme dérivée de la structure sphalérite ou zinc-blende, si on remplace un des deux atomes de Zn par un cation de plus basse valence (**Cu**⁺) et l'autre par un cation de valence supérieure (**Al**⁺⁺), les suivants s'imposent :

- 1- De la famille II-VI nous pouvons dériver une famille I-III-VI₂.
- 2- Le nombre moyen des électrons de valence introduit par les cations inchangé (2 **Zn**⁺⁺ est remplacé par **Cu**⁺ et **Al**⁺⁺) cela permet de donner naissance à une nouvelle structure chalcopyrite afin de maintenir la configuration tétragonale de la structure de ZnS.
- 3- On peut montrer, si cette substitution étant régulière (sans défaut) et compatible avec l'invariance de la translation comme c'est attendu dans un réseau réel, que la maille du réseau de bravais doit être double par conséquent il doit y a avoir à deux mailles cubiques selon l'axe z la maille tétragonale de la chalcopyrite.

En réalité, une légère distorsion se produit vue la différence de la nature des interaction cation-cation (A-B), cation-anion(A-Q), (B-Q). Le réseau est dès leur caractérise par le rapport de distorsion $\tau = (c/2a)$ où c paramètre de maille selon l'axe (z) et a celui perpendiculaire à z (maille originale).

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

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

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

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

$$a = R_{BQ}^2 - R_{AQ}^2 = (u - 1/4) \quad (\text{II.03})$$

II.3.2 Propriétés électroniques

L'existence des niveaux d du métal noble à proximité de la bande de valence influence profondément sur les matériaux ternaires I-III-VI₂. Des difficultés ont été rencontrées lors de l'étude de la structure électronique des chalcopyrites, elles sont dues à :

- ✚ La complicité de la maille élémentaire et la distorsion de l'anion Se.
- ✚ L'existence des orbitaux d de Cu dans les liaisons hybrides avec les états s et p de l'atome de Se.

Les calculs de J.L/Schay [8] ont permis de déterminer l'effet de ces causes. Elles produisent une diminution de la valeur de la bande interdite par rapport à celle de leurs homologues binaires, et une levée de dégénérescence de la bande de valence au point G (0 0 0) de la zone de Brillouin à l'état $4p$ de Se et les trois états $3d$ de Cu.

Les matériaux ternaires I-III-VI₂ sont profondément influencés par l'existence des niveaux d du métal (Cu ou Ag) à proximité de la bande de valence. L'état de valence des atomes de composé CuAlSe₂ est Cu : $3d^{10}4s^1$, Al : $3s^2 3p^1$, Se : $3s^2 3p^4$. Suite au calcul de A. Abdellaoui et al [7] par la méthode de FP-LMTO (the full potentiel linear muffin-tin orbital) ont montré que le composé CuAlSe₂ est un semi-conducteur avec un gap direct de valeur est égale $E_g=1.268$ eV. La **Figure (II.4)** représente La structure de bande de composé CuAlSe₂, et le **Tableau (II.2)** représenté les valeurs de l'énergies de gap pour quelques composés chalcopyrites.

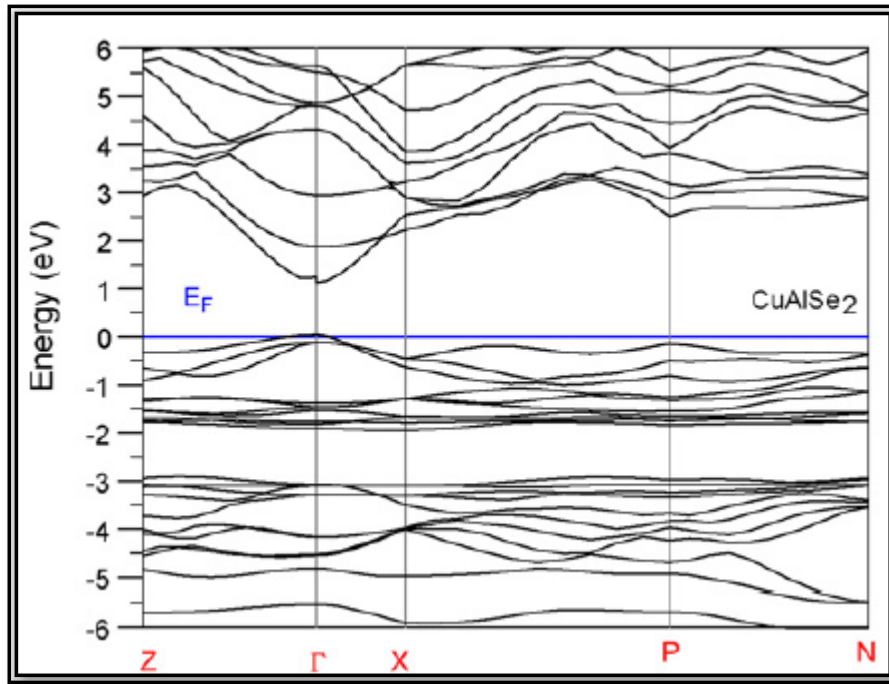


Figure (II.4) : La structure de bande de composé $CuAlSe_2$ [7]

Tableau (II.2) : valeurs de l'Energies de gap pour quelques composés chalcopyrites en eV.

	CuAlS ₂	CuGaS ₂	CuInS ₂	CuAlSe ₂	CuGaSe ₂	CuInSe ₂
E_g^{cal} [1]	2.05	1.25	-0.14	1.65	0.48	- 0.2

II.3.3 Propriétés optiques

Le rendement des cellules solaires dépend principalement de la lumière absorbée par la couche absorbante. Du point de vue technologique la couche absorbante doit avoir un gap optimal pour absorber la plus large gamme des longueurs d'ondes du spectre solaire avec un coefficient d'absorption élevé. Dans beaucoup d'études, il a été constaté que la relation entre le gap optique E_g et le coefficient d'absorption α pour un semiconducteur typique est comme suit :

$$\alpha = \frac{A(E-E_g)^{\frac{1}{2}}}{E} \tag{II.4}$$

avec A, une constant de proportionnalité, qui dépend des densités des états liés à l'absorption de photon et E est l'énergie d'irradiation.

II.4 L'intérêt des composés chalcopyrites

Parmi les avantages des chalcopyrites on cite :

- ✚ Ils ont des paramètres de maille et des affinités électroniques compatibles avec ceux des matériaux qui rentrent dans la fabrication de la cellule solaire (CdS, ZnO).
- ✚ Ce sont des semi-conducteurs à gap direct, facteur qui minimise la longueur de diffusion des porteurs de charge minoritaires.
- ✚ Ils ont une énergie de gap située dans l'intervalle optimal pour la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique à la surface de la terre (AM1.5).
- ✚ La possibilité de fabrication des homojonctions et des hétérojonctions à base de ces couches[9, 10]
- ✚ Possibilité de déposer ces matériaux par plusieurs techniques de dépôt des couches minces et sur différents types de substrat (métallique, flexible)[11, 12] .
- ✚ Ces matériaux ont une excellente stabilité physique au cours du temps sous des conditions d'exploitation normales ainsi que sous des conditions sévères telles que l'irradiation par les rayons X, par les électrons, ou par les protons. Ce qui favorise les cellules à base de ces semiconducteurs pour les applications spatiales[13] .
- ✚ Leur insensibilité aux joints de grains, contrairement à la cellule solaire à base de silicium [14, 15].
- ✚ Ils ont des toxicités relativement faibles par rapport aux autres matériaux (CdTe, etc.)

II.5 Application de matériaux chalcopyrite

- ✚ Les chalcopyrites peuvent avoir des applications de potentielle optoélectronique comme les convertisseurs d'énergie solaire, les dispositifs d'optique non linéaire (ONL), les diodes électroluminescentes (LED), et les détecteurs.[1]
- ✚ Les composés Cu-III-VI₂ (III : Al, Ga et VI : S, Se) chalcopyrites semi-conductrices sont des candidats pour des applications optoélectroniques plusieurs reprises en raison de leurs énergies de bande interdite.
- ✚ La longueur de diffusion des porteurs de charge minoritaire dans CuInSe₂ est très acceptable pour les applications photovoltaïques [16].

- ✚ Le composé CuGaS_2 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 efficacité tandem cellules solaires[17]

Références bibliographiques du chapitre II

- [1]. Jaffe, J. and A. Zunger, Electronic structure of the ternary chalcopyrite semiconductors CuAlS_2 , CuGaS_2 , CuInS_2 , CuAlSe_2 , CuGaSe_2 , and CuInSe_2 . *Physical Review B*, 1983. 28(10): p. 5822.
- [2]. Baba, A.A., et al., A review on novel techniques for chalcopyrite ore processing. *International Journal of Mining Engineering and Mineral Processing*, 2012. 1(1): p. 1-16.
- [3]. Spiess, H.W., et al., Nuclear magnetic resonance in IB–III–VI₂ semiconductors. *physica status solidi (b)*, 1974. 62(1): p. 183-192.
- [4]. Shay, J.L. and H. Jack, Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties, and Applications, (Vol. 7 of International Series on Science of the Solid State). 1975.
- [5]. Panda, B., Structural and electronic properties of chalcopyrite semiconductor. 2011.
- [6]. TOUAM, S., Etude de 1^{er} principe des propriétés fondamentales des alliages quaternaires. 2015, BADJI MOKHTAR UNIVERSITY.
- [7]. Abdellaoui, A., et al., Structural phase transition, elastic properties and electronic properties of chalcopyrite CuAlX_2 (X= S, Se, Te). *Journal of Alloys and Compounds*, 2009. 487(1-2): p. 206-213.
- [8]. Shay, J., et al., Electronic Structure of AgInSe_2 and CuInSe_2 . *Physical Review B*, 1973. 7(10): p. 4485.
- [9]. Sasikala, G., S.M. Babu, and R. Dhanasekaran, Electrocrystallization and characterization of CuInSe_2 thin films. *Materials chemistry and physics*, 1995. 42(3): p. 210-213.
- [10]. Ishizaki, T., N. Saito, and A. Fuwa, Electrodeposition of CuInTe_2 film from an acidic solution. *Surface and Coatings Technology*, 2004. 182(2-3): p. 156-160.
- [11]. Deepa, K., et al., Sub-micrometer thick CuInSe_2 films for solar cells using sequential elemental evaporation. *Solar Energy*, 2009. 83(7): p. 964-968.
- [12]. Lakhe, M., S. Mahapatra, and N.B. Chaure, Development of CuInTe_2 thin film solar cells by electrochemical route with low temperature (80 C) heat treatment procedure. *Materials Science and Engineering: B*, 2016. 204: p. 20-26.
- [13]. Antony, A., Preparation and characterisation of certain II-VI, I-III-VI₂ semiconductor thin films and transparent conducting oxides. Department of Physics Cochin University of Science and Technology Cochin–682022, Kerala, India, 2004.
- [14]. Huang, C., et al., Formation of CuInSe_2 thin films on flexible substrates by electrodeposition (ED) technique. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2004. 82(4): p. 553-565.
- [15]. Moharram, A., M. Hafiz, and A. Salem, Electrical properties and structural changes of thermally co-evaporated CuInSe films. *Applied surface science*, 2001. 172(1-2): p. 61-67.
- [16]. Vishwas, M., et al., Effect of TiO_2 nano-particles on optical, electrical and mechanical properties of poly (vinyl alcohol) films. *Procedia Materials Science*, 2014. 5: p. 847-854.
- [17]. Jaffe, J. and A. Zunger, Theory of the band-gap anomaly in ABC_2 chalcopyrite semiconductors. *Physical Review B*, 1984. 29(4): p. 1882.

Introduction générale

Introduction générale

Aujourd'hui, plus de 85% d'énergie utilisée dans le monde provient de gisement de combustible fossile (charbon, pétrole, gaz) ou d'uranium, constitués au fil des âges et de l'évolution géologique[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[1]. 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, CO₂.

Parmi ces énergies renouvelables, on peut citer la production d'électricité d'origine solaire par l'effet photovoltaïque (cellules solaires ou photopiles). L'énergie photovoltaïque présente toutes les caractéristiques nécessaires pour être un bon candidat à cette alternance énergétique, ainsi que sur le plan écologique, à condition qu'on diminue ses coûts de production pour être compétitif. Cela nécessite des connaissances précises sur les matériaux de cellules solaires.

La classification des matériaux dépend de l'application souhaitée. En particulier pour une application optoélectronique ou photovoltaïque on s'intéresse aux semi-conducteurs qui ont suscités un vif intérêt tant dans leur analyse expérimentale que dans leur développement théorique. Ces composés sont structurellement corrélés aux semi-conducteurs à base de zinc-blende. CuAlQ₂ (Q = S, Se, Te) appartient à la famille des chalcopyrites. Plusieurs études ont été expérimentées [2] sur les propriétés électroniques, électriques et optiques de CuAlQ₂ (Q = S, Se, Te) à pressions nul, cristallisent dans la structure tétragonale (I-42d) avec un gap énergétique direct. Cependant, des études à haute pression de ces semi-conducteurs de chalcopyrite ont attiré une attention considérable en raison de leur transition de phase et de leurs propriétés électroniques. Des expériences précédentes à haute pression réalisées sur des composés similaires tels que CuInSe₂ et CuInS₂ ont montré que les chalcopyrites subissent des transitions de phase structurales [3]. Parmi ces types des matériaux chalcopyrites traités dans ce travail le composé CuAlSe₂ qui appartient au groupe I-III-VI₂ dans le tableau périodique de Mendeleïev. Avant d'employer les matériaux (solides) dans l'industrie, il faut s'assurer de la qualité de leurs propriétés structurales, électroniques, mécaniques...etc.

Introduction générale

Pour une compréhension fondamentale de la structure électronique et par conséquent des propriétés des matériaux, les théoriciens ont développé des méthodes basées sur des techniques de calcul plus rigoureuses et plus sophistiquées dites *ab-initio*, basées sur la théorie quantique fondamentale, utilisent seulement les constantes atomiques comme paramètres d'entrées pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

Ces méthodes sont devenues aujourd'hui un outil de base pour l'étude des propriétés structurales, électroniques, mécaniques, optiques, des molécules et des matériaux. Elles sont aussi un outil de choix pour l'étude de certains effets difficiles ou impossibles de déterminer par voie expérimentale et pour la prédiction de nouveaux matériaux, et elles ont parfois pu remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables au laboratoire. La puissance des calculs *ab-initio* a pour origine le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) et ses deux approximations de l'énergie d'échange et de corrélation : l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA). Le formalisme de base de la DFT est basé sur le théorème de Hohenberg et Kohn (1964) [4], qui repose sur la considération que l'énergie totale d'un système est une fonctionnelle de la densité électronique.

Un intérêt particulier est porté sur les chalcopyrites à cause de leurs utilisations dans les différents domaines physique, photovoltaïque, chimique et technologique (les cellules solaires, diodes. Électroluminescentes. Détecteurs ...).

Le but de ce travail est d'étudier les propriétés structurales, électroniques et optique à pression nul et sous pression de composé CuAlSe_2 appartient de la famille chalcopyrites 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. Dans le premier chapitre, comprend un rappel sur les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et l'approximation de la densité locale (LDA) et la densité du gradient généralisé (GGA). Le second chapitre, nous exposons généralité sur les chalcopyrites, et dans le troisième chapitre nous résumons nos résultats. Leurs interprétations ainsi qu'une Comparaison avec certains travaux expérimentaux disponibles.

Finalement, on terminera par une conclusion générale qui regroupe tous les principaux résultats de ce travail.

Références :

- [1]. A. PAGES, L'utilisation des énergies renouvelables pour l'électrification rurale décentralisée des pays en développement, Octobre (2000).
- [2]. Abdellaoui, A., et al., Structural phase transition, elastic properties and electronic properties of chalcopyrite CuAlX_2 (X= S, Se, Te). *Journal of Alloys and Compounds*, 2009. 487(2): p. 206-213.
- [3]. Ravhi S. Kumara et al, Structural studies of CuAlSe_2 and CuAlS_2 chalcopyrites at high pressures. *Journal of Alloys and Compounds* 2000 .312:p. 4–8.
- [4]. Hohenberg, P. and W. Kohn, *Phys Rev B* 136: 864. doi: 10.1103/PhysRev. 136. B864, 1964.

Chapitre I

CADRE THEORIQUE

I.1 Introduction

La théorie quantique des solides pour un objet est l'étude des propriétés physiques des solides à partir de leurs constituants microscopiques. Il s'agit de décrire et ou de prédire les propriétés d'un solide à partir de sa structure microscopique, et des interactions entre particules élémentaires, les ions et les électrons qui le composent.

La description quantique d'un système moléculaire ou cristallin est basée sur l'équation de Schrödinger. Les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant et ceci rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile. Néanmoins, ce problème est impossible à résoudre de manière exacte, pour cette raison, Nous avons fait des estimations approximatives.

Dans ce chapitre, nous aborderons différents niveaux d'approximations nécessaires pour résoudre l'équation de Schrödinger.

I.2 L'équation de Schrödinger

Pour un corps solide constitué de N noyaux et N électrons. L'équation de Schrödinger généralisée s'écrit comme suit :

$$H \Psi (\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) = E \Psi (\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) \quad (\text{I.1})$$

Où H est l'hamiltonien du système donné par la relation suivante :

$$H = T_N + T_e + U_{ee} + U_{Ne} + U_{NN} \quad (\text{I.2})$$

Tel que :

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

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

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

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

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

e : la charge de l'électron.

M : Masse du noyau.

m : Masse de l'électron.

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 .

Δ_i est Lapalucien 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 (I.1)**.

Tableau (I.1) : Unité atomiques utilisée en DFT et leurs équivalant dans le système international (SI).

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

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

$$H\psi = \left[\frac{-\hbar^2}{2M} \sum_k \Delta_k + \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + - \sum_{i,k} \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{r}_i|} + \frac{1}{2} \sum_{k,l \neq k} \frac{e^2 Z_k Z_l}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{R}_l|} \right] \psi \quad (\text{I.3})$$

La résolution de l'équation de Schrödinger (I.3) est impossible car cette équation contient $3N$ variables. Puisqu'un 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 [1]

I.3 Résolution de l'équation de Schrödinger

I.3.1 Approximation de Born-Oppenheimer :

La première approximation faite pour résoudre l'équation (I.1) est l'approximation adiabatique [2] faite en 1926 par Born et Oppenheimer. Elle se base sur la très grande différence entre les masses des noyaux et des électrons. 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 U_{NN} devient une constante, L'Hamiltonien H de (I.3) devient ainsi :

$$H_{tot} = H_e + U_N \quad (I.4)$$

Tel que :

$$H_e = T_e + U_{ee} + U_{Ne} \quad (I.5)$$

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

$$H_e \psi = E_e \psi \quad (I.6)$$

Les fonctions propres ainsi obtenues conduisent directement à celles du système

$$\psi_{sys}(r, R) = \chi(R) \Phi(r, R) \quad (I.7)$$

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 devient un paramètre et l'équation de Schrödinger est résolue pour un ensemble de positions fixes des noyaux [3, 4].

L'énergie du système sera :

$$E_{sys} = E_{el} + V_{NN} \quad (I.8)$$

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.

I.3.2 Les approximations Hartree et Hartree-Fock :

$$\Psi = \psi_1(r_1) \psi_2(r_2) \psi_3(r_3) \dots \psi_N(r_N) \quad (I.9)$$

L'une des premières tentatives de résoudre l'équation de Schrödinger est proposée par Hartree [5] Cette approximation consiste à chercher les fonctions propres de H sous la forme approchée : (I.9)

L'approximation de Hartree est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et des états de spin. Ceci a deux conséquences importantes :

- La répulsion coulombienne totale Ve-e du système électronique est surestimée.
- Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

Cette seconde conséquence étant plus grave que la première. Pour corriger ce défaut, Fock [5]

A proposer le principe d'exclusion de Pauli, donc la fonction d'onde électronique s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater composé de spin-orbitales mono-électroniques qui respecte l'antisymétrie de la fonction d'onde

$$\psi^{HF}(x_1, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(x_1) & \varphi_1(x_2) & \dots & \dots & \varphi_1(x_N) \\ \varphi_2(x_1) & \varphi_2(x_2) & \dots & \dots & \varphi_2(x_N) \\ \varphi_3(x_1) & \varphi_3(x_2) & \dots & \dots & \varphi_3(x_N) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \varphi_N(x_1) & \varphi_N(x_2) & \dots & \dots & \varphi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (\text{I.10})$$

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

I.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

En 1965, Walter Kohn et Pierre Hohenberg [6] ont proposé une nouvelle idée qui consiste à remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique, fonction plus simple et plus maniable.

Le concept de cette idée nommée DFT (density functional theory) est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de la densité de probabilité électronique qui minimise l'énergie du système. C'est en fait une idée ancienne datant principalement aux travaux de Thomas [4, 7] et de Fermi [8] exprimant toutes les contributions d'énergie totale en termes de la densité électronique.

I.4.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn

L'approche de Hohenberg et Kohn s'applique pour tout système à plusieurs particules en interaction évoluant dans un potentiel externe. Elle se base sur deux théorèmes :

✚ Théorème 1 :

Pour tout système de particules en interaction dans un potentiel externe $U_{\text{ext}}(r)$, la densité est déterminée de manière unique (autrement dit, le potentiel externe est un comportement unique de la densité).

✚ **Théorème 2 :**

L'énergie atteint son minimum pour la densité réelle (la densité électronique du système à l'état fondamental est celle qui minimise l'énergie totale) [9]

$$E[n_0(t)] \leq E[n(t)] \quad (\text{I.11})$$

I.4.2 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 :

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{eff}(r_i) \right] \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (\text{I.12})$$

Tel que :

$$V_{eff}(r_i) = V_H[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] \quad (\text{I.13})$$

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

$$\rho(r) = \sum_{occup} \varphi_i^*(r) \varphi_i(r) \quad (\text{I.14})$$

Les φ_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 où le potentiel externe, potentiel d'échange-corrélation, et le potentiel de Hartree a été remplacé par le potentiel effectif défini en (I.13). 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 [9].

I.4.3 Formulation de potentiel d'échange corrélation :

Dans un gaz électronique réel, les électrons présentant des spins parallèles subissent une répulsion liée au principe d'exclusion de Pauli. La réduction d'énergie du gaz électronique réel vis-à-vis d'un gaz électronique qui ne présenterait que des interactions coulombiennes est appelée énergie d'échange.

L'énergie du système peut encore être modifiée en augmentant la distance de séparation des électrons présentant des spins antiparallèles. Cependant, la diminution des interactions coulombiennes s'accompagne d'une augmentation de l'énergie cinétique du gaz électronique. La

différence d'énergie entre cet ensemble de particules réelles et le gaz de particules diminué seulement de l'énergie d'échange (gaz de Hartree-Fock) est appelée énergie de corrélation.

Elle peut exprimer par :

$$V_{XC}(r) = [T_e(r) - T'(r)][V_{int}(r) - V_H(r)] \quad (\text{I. 15})$$

$V_{XC}(r)$ est donc la différence d'énergie cinétique et d'énergie interne entre le gaz électronique réel et le gaz fictif pour lequel les interactions entre électrons sont limitées au terme classique de Hartree.

L'efficacité de l'approche de Kohn-Sham dépend entièrement de la capacité du physicien à calculer aussi précisément que possible V_{XC} dont l'expression analytique est inconnue dans le cas général.

I.4.3.1 L'Approximation de la densité locale (LDA) :

Pour approximer la fonctionnelle de la densité $E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$. Kohn et Sham proposaient dès 1965 l'approximation de la densité locale (LDA) [10] ; qui traite un système inhomogène comme étant localement homogène, avec une énergie d'échange et de corrélation connue exactement :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)] dr^3 \quad (\text{I. 16})$$

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

$$V_{xc}^{LDA}(r) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} = \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)] + \rho(r) \frac{\delta \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{I. 17})$$

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 :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)] dr^3 \quad (\text{I. 18})$$

I.4.3.2 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 :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho \downarrow, \rho \uparrow] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r), \nabla_p(r)] dr^3 \quad (\text{I. 19})$$

La GGA est donnée par différentes para métrisation, parmi elles celles de perdew et collaborateurs[11]

I.4.3.3 Les fonctionnelles hybrides :

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

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

Actuellement, les fonctionnelles hybrides les plus courantes sont PBE0, HSE03, HSE06 et B3LYP [10, 12]. Selon la proportion de termes HF/DFT utilisés pour générer une fonctionnelle, celle-ci sera plus ou moins adaptée au calcul d'une propriété précise.

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

Hartree-Fock.

I.4.4 Résolution de l'équation de Kohn et Sham :

La résolution des équations de Kohn et Sham 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 :

$$\psi_i(r) = \sum C_{ij} \Phi_j(r) \quad (\text{I. 20})$$

Où les $\Phi_i(r)$ 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} des 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 (I-1)**. On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_{in} pour déterminer une nouvelle densité diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H_{ei}S) C_i = 0 \tag{I.21}$$

Où H représente la matrice hamiltonienne et S la matrice de recouvrement. Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées **(I.12)**.

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

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \tag{I.22}$$

i représente la ième itération et α un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être suivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.



Figure(I.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).

I.5 La base d'onde plane et les pseudo-potentiels

I.5.1 La base d'onde plane

Les bases d'ondes planes, associées à des conditions aux limites périodiques, sont souvent adaptées à l'étude des solides dans la mesure où elles satisfont par construction le théorème de Bloch. Toute fonction propre $\psi(\vec{r})$ peut être mise sous la forme d'une onde plane $e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}}$ modulée en amplitude par une fonction $U(\vec{r})$ ayant la symétrie de périodicité du réseau.

$$\psi_{\vec{K}}^n(\vec{r}) = U_{\vec{K}}^n(\vec{r})e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}}$$

Où \vec{K} est le vecteur d'onde de la première zone de Brillouin du réseau réciproque du cristal et n correspond à l'indice de bande. Cette base d'onde plane est orthonormée. Par conséquent, la fonction $U_{\vec{K}}^n(\vec{r})$ peut-être décomposée sur une base d'ondes planes dans le réseau réciproque et s'écrire comme la somme des composantes de Fourier :

$$U_{\vec{K}}^n(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}}^{n,\vec{K}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (\text{I.23})$$

Théoriquement, il faudrait utiliser une base infinie d'ondes planes, mais en pratique, le développement en série est tronqué à un certain terme qui est défini par l'énergie de coupure E_{cut} . Plus précisément, on se limite aux ondes planes ayant une énergie cinétique inférieure à E_{cut}

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{K} + \mathbf{G}| < E_{\text{cut}} \quad (\text{I.24})$$

Une augmentation de E_{cut} permet d'étendre la base et d'améliorer ainsi la précision du calcul, mais conduit évidemment à une augmentation du temps de calcul. L'énergie de coupure minimale permettant un traitement correct du problème dépend du pseudo-potentiel utilisé et du système étudié, de sorte qu'il est nécessaire d'effectuer des études de convergence avant d'interpréter les résultats.

I.5.2 Les pseudo-potentiels :

Dans les molécules et les composées solides, les électrons de valence sont les seuls à intervenir dans les liaisons chimiques, les électrons du cœur, qui sont sur les couches les plus profondes et proches du noyau, sont très peu sensible à l'environnement, en outre elles sont difficiles à représenter sur une base d'onde planes car elles possèdent généralement de fortes oscillations autour du noyau. On peut donc regrouper les électrons du cœur avec les noyaux, pour former des ions rigides, dont les états électroniques resteront inchangés quel que soit l'environnement dans lequel l'atome sera placé ; c'est l'approximation du cœur gelé.

On peut aller plus loin en remplaçant l'interaction des électrons de valence avec l'ensemble {noyau et électrons de cœur} par un potentiel effectif, beaucoup moins attractif que le potentiel

créé par le noyau avec tous les électrons, c'est ce potentiel effectif qu'on appelle un pseudo-potentiel, voir la *Figure (I.2)*.

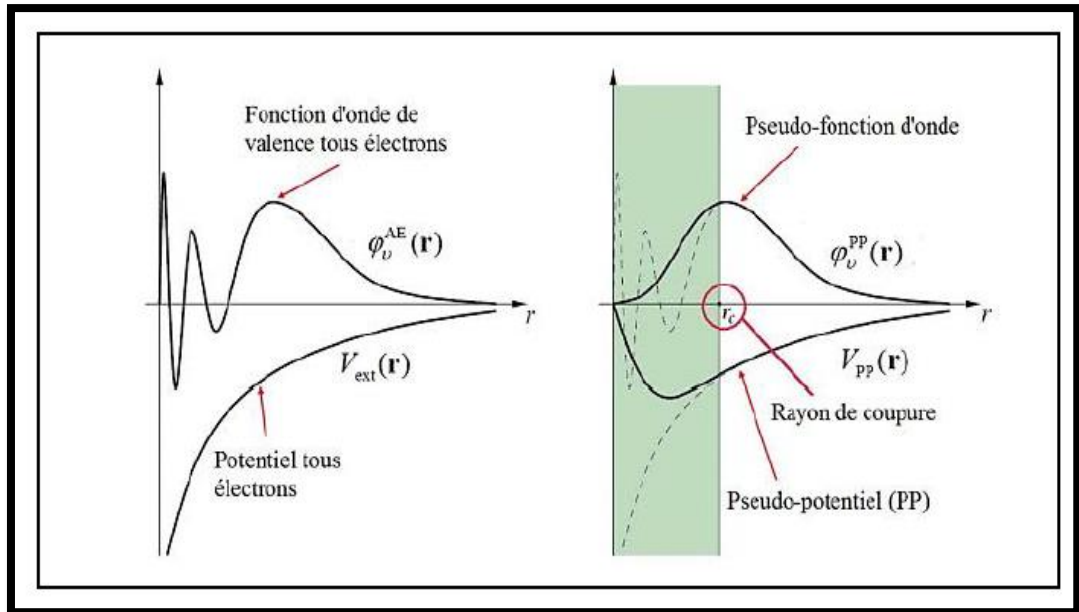


Figure (I.2) : Illustration schématisant le potentiel de tout-électron et pseudo-potential et leurs fonctions d'ondes correspondantes.

La *Figure (I.2)* montre les variations de la fonction d'onde et du potentiel dans les deux régions atomiques en fonction de distance (r) du noyau, et la corrélation qui existe entre les deux méthodes tout-électron (full potentiel FP) et pseudo-électron (pseudo potentiel et PP) à partir d'une certaine distance du cœur, cette distance est connue sous le nom rayon de coupure.

À l'intérieur d'un rayon de coupure la fonction d'onde est remplacée par une pseudo fonction d'onde conçue pour simplifier les calculs ; à l'extérieur de cette sphère, la fonction d'onde exacte et la pseudo-fonction doivent coïncider dans le calcul d'un état atomique donné. Le pseudo-potential permet donc de réduire le nombre d'électrons à prendre en compte dans le calcul et aussi de réduire le nombre d'ondes planes nécessaires à la description des fonctions d'ondes du solide. Ceci conduit à réduire le volume de calcul et d'abrégé le temps d'exécution.

I.5.2.1 Pseudo-potentials de Vanderbilt Ultra soft (USP) :

Vanderbit (1990) a construit une nouvelle classe des pseudo-potentials dans lesquelles les pseudo-fonctions d'onde peuvent être arbitrairement lisses dans la région de cœur [13], c'est pourquoi ceux-ci sont appelés par des pseudo-potentials ultra soft. Le but de ce pseudo réduire fortement l'énergie de coupure nécessaire pour décrire des orbitales localisées en autorisant l'utilisation d'un rayon de coupure plus grand que pour le pseudo potential à norme conservée.

Les pseudo-potentials d'Ultra-Soft (US-PP) ont un autre avantage, ils sont beaucoup plus doux que les potentials à norme conservée, ce qui a comme conséquence une transférabilité et une exactitude bien meilleures que pour d'autres pseudo-potentials. Mais le pseudo-potential ultra soft

demande moins d'énergie de coupure et plus le nombre de K points par rapport à norme conservé. Les potentiels d'Ultra-Soft (US-PP) traitent habituellement les états peu profonds de cœur comme valences. Ceci s'ajoute également à l'exactitude et à la transférabilité élevée des potentiels.

I.6 Echantillonnage de la zone de Brillouin

Plusieurs termes dans l'énergie totale qu'on calcule peuvent être exprimés en intégrales sur la zone de Brillouin (ZB). Sur un ordinateur, l'intégrale va être approchée par une somme pondérée.

La grille des k-points utilisés pour cette sommation doit convergée et suffisamment dense pour bien représenter les variations de l'intégrale. Différentes méthodes d'échantillonnage de la ZB ont été proposées, mais la plus utilisée reste celle Monkhorst et Pack[14]

I.7 Le code CASTEP

CASTEP (Cambridge Serial Total Ennery Package Software) est un logiciel initialement développé par le professeur M. C Payne [15] Il a été réécrit en fortran 90 par les membres du groupe développement du CASTEP et commercialise par Biovia. Son programme est basé sur la mécanique quantique. Ce code utilise la théorie de la fonctionnelle de densité. Avec CASTEP on peut calculer les propriétés structurale, électronique, élastique et optique d'un solide. La tâche d'optimisation de la géométrie avec CASTEP nous permet de raffiner la géométrie d'une structure pour obtenir une structure ou un polymorphe stable. Ceci est fait en exécutant un processus itératif dans lequel les coordonnées des atomes et les paramètres de maille sont ajustés de sorte que toute l'énergie de la structure soit réduite au minimum. La méthode du pseudo-potential et d'ondes planes (PP-PW) est utilisée pour la résolution de l'équation Kohn Sham, en utilisant l'approximation de densité locale (LDA : Local Densité Approximation) ou l'approximation généralisée de gradient (GGA : Generalized Gradient Approximation).

I.8 Les propriétés physiques

I.8.1 Propriétés Electroniques

Selon les propriétés électriques des semiconducteurs, le gap est la largeur de la bande interdite, c'est-à-dire la différence entre le minimum absolu de la bande de conduction (BC) et le maximum absolu de la bande de valence (BV) *Figure (I.3)*. Les semiconducteurs à gap indirect, dont lesquels le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés en des points différents de haute symétrie de la zone de Brillouin (BZ) et les semiconducteurs à gap direct pour lesquels ces extrema sont situés au même point de haute symétrie de BZ.

La transition d'énergie minimale entre ces deux bandes peut avoir lieu sans changement de vecteur d'onde dans les semi-conducteurs à gap direct, ce qui permet l'absorption et l'émission de lumière de façon beaucoup plus efficace que dans les matériaux à gap indirect. Cette différence oriente le choix des matériaux pour les applications photovoltaïques.

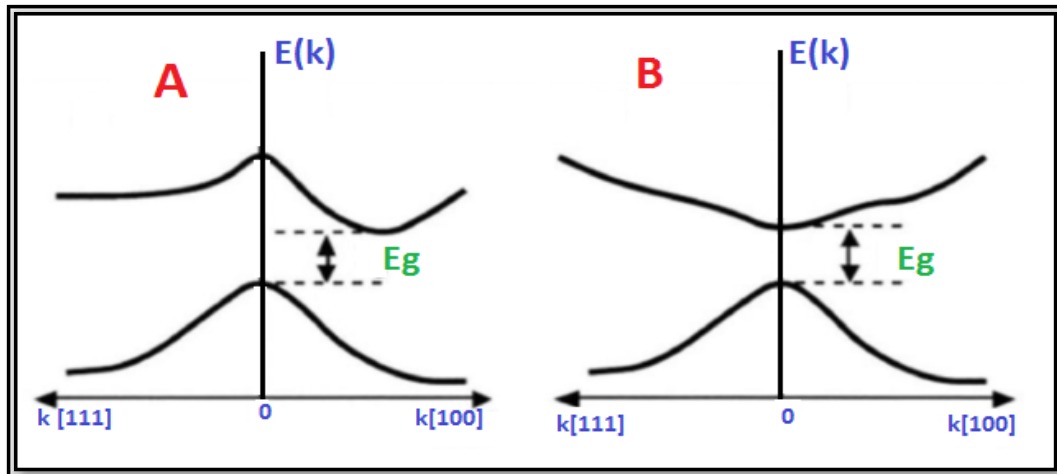


Figure (I.3) : Structure de bande d'énergie du : A-gap indirect et B-gap direct

I.8.2 Les propriétés élastiques :

En 1678 et pour la première fois, Robert Hooke a proposé le concept de la relation élastique de force-déformation (relation entre déformations et contraintes). D'après son loi deux aspects sont importants : la linéarité et l'élasticité, la linéarité exprime « l'allongement est proportionnel à la force », l'élasticité exprime que cet effet est réversible et permet donc de revenir à l'état initial tel un ressort soumis à de faible forces.

I.8.2.1 Tenseur de contrainte et de formation :

Soumettre un cristal idéal (cas du calcul ab-initio) à des contraintes externes afin d'estimer sa résistance à la déformation (dureté). Dans le cas de la déformation élastique : déformation réversible montrant une relation linéaire entre le tenseur de contraintes σ_{ij} appliquée et le tenseur de déformation ε_{kl} de forme [16] :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \cdot \varepsilon_{kl} \quad (\text{I.25})$$

C_{ijkl} : est un tenseur d'ordre 4 appelé tenseur de rigidité élastique et il définit les constants élastiques du matériau. Le nombre de combinaisons possibles de quatre indices ijkl est de 3^4 est égale à 81 éléments. Pour des raisons de symétrie de σ_{ij} et ε_{kl} et en appliquant la relation de Maxwell

$C_{ijkl} = C_{jikl}$, les éléments se réduisent à 21 éléments indépendants [16]. En outre, la symétrie du solide cristallin réduit notablement ce nombre. Les constantes C_{ijkl} sont notées par une nouvelle

notation, à savoir $C_{\alpha\beta}$ [16], tel que les indices ij ou kl sont abrégés en remplaçant chaque paire d'indices par un seul indice α ou β . Ainsi, les abréviations seront comme suit :

$$11 \rightarrow 1, 22 \rightarrow 2, 33 \rightarrow 3, 23 \text{ ou } 32 \rightarrow 4, 13 \text{ ou } 31 \rightarrow 5, 12 \text{ ou } 21 \rightarrow 6$$

Ainsi, la loi de Hooke généralisée peut écrire sous la forme matricielle :

$$\underbrace{\begin{bmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{12} \\ \sigma_{13} \\ \sigma_{14} \\ \sigma_{15} \\ \sigma_{16} \end{bmatrix}}_{\text{Contraintes}} = \underbrace{\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{bmatrix}}_{\text{Constantes d'élasticité}} \underbrace{\begin{bmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{12} \\ \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{14} \\ \varepsilon_{15} \\ \varepsilon_{16} \end{bmatrix}}_{\text{Déformatio}} \quad (\text{I.26})$$

Les constantes élastiques d'un cristal de symétrie tétragonal de groupe d'espace I-42m, N⁰ 122 requis six constantes élastiques indépendantes C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} , et C_{66} , qui peuvent être d'écrit par la matrice :

$$C_{ij} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ C_{41} & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{bmatrix} \quad (\text{I.27})$$

Les deux premiers constants élastiques C_{11} et C_{33} représentent les mesures de la résistance à la déformation produite par une contrainte appliquée sur les plans (100), (010) et (001) le long des directions principales [100], [010] et [001] respectivement (élasticité de la Longueur).

D'autre part les deux constants élastiques C_{44} et C_{66} définissent les résistances aux contraintes de cisaillement.

I.8.2.2 Les conditions de stabilité mécanique de Born :

D'après Born et al [17], Les conditions de stabilité mécanique pour le système tétragonal sont indiqués comme suit :

$$\left\{ \begin{array}{l} C_{11} > 0, C_{33} > 0, C_{44} > 0, C_{66} > 0 \\ C_{11} > |C_{12}| \\ (C_{11} + C_{12}) C_{33} > 0 \end{array} \right. \quad (\text{I.28})$$

I.8.2.3 Les grandeurs élastiques des solides

Les grandeurs d'élastiques liées aux constants élastiques telles que le module de compressibilité B , de cisaillement G , l'anisotropie A , le module de Young E et le coefficient de Poisson ν peuvent être déduits :

$$B = \frac{1}{2}(B_V + B_R) \quad (\text{I.29})$$

$$G = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \quad (\text{I.30})$$

$$B_V = \frac{1}{9}[2(C_{11} + C_{11}) + C_{33} + 4C_{13}] \quad (\text{I.31})$$

$$G_V = \frac{1}{30}[M + 3C_{11} - 3C_{12} + 12C_{44} + 6C_{66}] \quad (\text{I.32})$$

$$B_R = C^2/M \quad (\text{I.33})$$

$$G_R = 15 \left\{ \left(\frac{18B_V}{C^2} \right) + \left[\frac{6}{C_{11}-C_{12}} \right] + \frac{6}{C_{44}} + \frac{3}{C_{66}} \right\}^{-1} \quad (\text{I.34})$$

$$M = C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - C_{13} \quad (\text{I.35})$$

$$C^2 = (C_{11} + C_{12}) C_{33} - C_{13}^2 \quad (\text{I.36})$$

$$E = \frac{9BG}{3B+G} \quad (\text{I.37})$$

$$\nu = \frac{3B-2G}{2(3B+G)} \quad (\text{I.38})$$

$$A^u = 5 \frac{G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6 \quad (\text{I.39})$$

B_V et B_R , G_V et G_R sont respectivement des modules de compressibilité, de cisaillement de Voigt et Reuss. Le module de compression B est défini comme le rapport de la pression hydrostatique au changement fractionnaire du volume produit par cette pression (l'élasticité en volume).

Le deuxième module G est la résistance à la déformation produite par une contrainte de cisaillement appliquée sur le plan (110) suivant la direction [110].

Le module de Young ou l'élasticité E caractérisé la résistance du solide a la déformation uniaxiale. Ce module dépend de :

- ✚ L'énergie de liaison
- ✚ La nature des forces de rappel élastiques
- ✚ La structure du matériau (amorphe, cristallin)

Le coefficient de poisson ν : caractérisés la traction du solide qui est perpendiculaire à la direction de l'effort appliqué.

I.8.3 Les propriétés optiques

L'optique est le domaine de la physique qui décrit les phénomènes lumineux. 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, par exemple 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 électroniques des matériaux.

I.8.3.1 La fonction diélectrique

La fonction diélectrique d'un matériau $\varepsilon(\omega)$ décrit sa réponse optique lorsqu'il est soumis au champ électrique oscillant d'une onde électromagnétique. Cette grandeur physique dépend sensiblement de la structure des bandes d'énergie du matériau considéré et elle est déterminée par les transitions électroniques entre les bandes de valence et les bandes de conduction. Elle est constituée d'une partie réelle et d'une autre imaginaire, et elle est donnée par :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (\text{I.40})$$

I.8.3.2 L'indice de réfraction

L'indice de réfraction $n(\mathbf{0})$ d'un matériau est défini par le rapport de la vitesse de la lumière dans le vide c à la vitesse de la lumière dans le matériau v selon :

$$n = \frac{c}{v} \quad (\text{I.41})$$

La réfraction d'un milieu peut être décrite par une seule quantité appelée l'indice de réfraction complexe. Il est généralement présenté par le symbole N défini par l'équation :

$$N = n - ik \quad (\text{I.42})$$

La partie imaginaire de N , à savoir k , est appelé le coefficient d'extinction. Les deux grandeurs sont liées à la fonction diélectrique par les deux relations suivantes:

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} + \varepsilon_1(\omega) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{I.43})$$

$$k(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{I.44})$$

I.8.3.3 Le coefficient d'absorption

Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ indique la fraction de l'énergie perdue par l'onde quand elle traverse le matériau. Il peut être défini en fonction du coefficient d'extinction $k(\omega)$ par la relation suivante [18] :

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi}{\lambda} k(\omega) \quad (\text{I.45})$$

Où λ représente la longueur d'onde de la lumière dans le vide.

I.8.3.4 La réflectivité

La réflexion d'un rayonnement sur une surface est décrite par le coefficient de réflexion ou de la réflectivité. Ceci est habituellement désigné par le symbole $\mathbf{R}(\omega)$ et est définie comme le rapport de l'intensité réfléchie à l'intensité incidente sur la surface, cette propriété définit les couleurs des métaux. La réflectivité est calculée à partir de l'indice de réfraction et du coefficient d'extinction par la relation suivante :

$$R(\omega) = \frac{n+ik-1}{n+ik+1} \quad (\text{I.46})$$

Références bibliographiques du chapitre I

- [1]. Kiréev, P., La physique des semiconducteurs. 2e édition, édition Mir. 1975, Moscou.
- [2]. Born, M. and J.R. Oppenheimer, On the quantum theory of molecules. 1927.
- [3]. White, S., G. Margues, and L. Sham, Effective-mass theory for electrons in heterostructures. Journal of Vacuum Science and Technology, 1982. 21(2): p. 544-547.
- [4]. Sciences de la Matière, M.d.M., KHEMLLOUL Fakhereddine, Simulation par les calculs de premiers principes " ab initio" des propriétés structurales, électroniques, optiques et élastiques des pérovskites ATiO₃ (A=Ba, Sr, Pb).2015/2016, MATERIAUX DIELECTRIQUES. Amar TILMATINE.
- [5]. Hartree, D.R. The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods. in Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society. 1928. Cambridge University Press.
- [6]. Hohenberg, P. and W. Kohn, Inhomogeneous electron gas. Physical review, 1964. 136(3B): p. B864.
- [7]. Thomas, L. LH Thomas, Proc. Cambridge Philos. Soc. 23, 542 (1927). in Proc. Cambridge Philos. Soc. 1927.
- [8]. Fermi, E., Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell'atome. Rend. Accad. Naz. Lincei, 1927. 6(602-607): p. 32.
- [9]. Hohenberg, P. and W. Kohn, Phys Rev B 136: 864. doi: 10.1103/PhysRev. 136. B864, 1964.
- [10]. Heyd, J., et al., Energy band gaps and lattice parameters evaluated with the Heyd-Scuseria-Ernzerhof screened hybrid functional. The Journal of chemical physics, 2005. 123(17): p. 174101.
- [11]. Perdew, J.P., et al., Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. Physical Review B, 1992. 46(11): p. 6671.
- [12]. Kohn, W., Sham, Phys. Rev. A 140, 1133 (1965); LJ Sham and W. Kohn. Phys. Rev. B, 1966. 145: p. 561.
- [13]. Vanderbilt, D. and R. King-Smith, Electric polarization as a bulk quantity and its relation to surface charge. Physical Review B, 1993. 48(7): p. 4442.
- [14]. Monkhorst, H.J. and J.D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations. Physical review B, 1976. 13(12): p. 5188.
- [15]. Payne, M.C., et al., Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. Reviews of modern physics, 1992. 64(4): p. 1045.
- [16]. E. Dieulesaint, D. Royer. Ondes élastiques dans les solides. Application au traitement du signal. Ed. Masson, Paris 6, 1974, 407 p.
- [17]. Wu, Z.-j., et al., Crystal structures and elastic properties of superhard Ir N₂ and Ir N₃ from first principles. Physical Review B, 2007. 76(5): p. 054115.
- [18]. Fabrice GOUBIN, Relation entre fonction diélectrique et propriétés optiques : application à la recherche d'absorbeurs UV inorganiques de deuxième génération, université de Nantes, septembre 2003.

Chapitre II

GENERALITES SUR LES MATERIAUX CHALCOPYRITES

II.1 Introduction

Ces dernières années, les composés semi-conducteurs I-III-VI₂ de famille chalcopyrite, ont trouvés un intérêt d'importance croissante. Cette émergence découle de la richesse de leurs propriétés physiques et chimiques [1]. Leurs basses symétries, grande stabilité, grand coefficient d'absorption optique et bande interdite directe confèrent aux ternaires chalcopyrites des propriétés prometteuses en optique non linéaire, diodes électroluminescentes et comme candidat potentiels à l'usage photovoltaïque[1].

La notion chalcopyrite est un dérivé du mot grec (Chalkos) cuivre et (pyrite) frapper le feu elle est également connue sous le nom de cuivre pyrite (Szymanowski, 1996), il s'agit d'un minérale couleur cuivrée à jaune d'or qui a été découvert en 1847 [2]. Un premier travail fondamental sur la croissance et la caractérisation structurale des composés de chalcopyrite a été publié par Hahn et al [3]. En 1953. Les travaux ultérieurs sur les chalcopyrites étaient principalement motivés par leur potentiel pour les applications optiques non linéaires, les émetteurs de lumière visible et les photodétecteurs. Au début des années soixante-dix, Shay et Wernick [4] ont présenté un premier rapport complet sur les composés de chalcopyrite. Plus tard, Pamplin a publié plusieurs revues sur les règles de formation de phase, les relations de phase thermodynamiques et les résultats expérimentaux de composés ternaires d'adamantine, parmi lesquelles : eux les Cu-chalcopyrites. Alors que les travaux antérieurs concernaient presque exclusivement des échantillons monocristallins, des études expérimentales plus récentes ont été consacrées aux films minces, en raison du potentiel élevé de ces matériaux pour les modules photovoltaïques de grande surface. [5]

Jaffe et Zunger [1]. 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-VI₂. Leurs résultats ont fourni un fondement théorique profond pour de nombreux travaux ultérieurs sur les applications de semi-conductrices chalcopyrites comme des couches absorbantes dans les cellules solaires.

II.2 Les matériaux chalcopyrites

Les semi-conducteurs chalcopyrites se divisent en deux familles : l'une composée d'un élément de la première colonne B, d'un élément de la troisième colonne A et d'un élément de sixième colonne A : I-III-VI₂, l'autre, d'un élément de la deuxième colonne B, d'un élément de la quatrième colonne A et d'un élément de la cinquième colonne A : II-IV-V₂ de tableau périodique *Figure (II.1)*. [6]

I-III-VI ₂		IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	2
		5	6	7	8	9	He
		B	C	N	O	F	10
		13	14	15	16	17	18
		Al	Si	P	S	Cl	Ar
IB	IIB	31	32	33	34	35	36
29	30	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Cu	Zn	49	50	51	52	53	54
47	48	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Ag	Cd	81	82	83	84	85	86
79	80	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Au	Hg	113	114	115	116	117	118
111	112	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og
Rg	Cn						
		II-IV-V ₂					

Figure (II.1) : Portion du tableau périodique montrant les deux familles de semi-conducteur en phase chalcopyrite.

II.3 Propriétés physiques des matériaux chalcopyrites

II.3.1 Propriétés structurales

Les semi-conducteurs ternaires de type Chalcopyrite (I-III-VI₂) se cristallisent dans le système cristallin tétragonal, de groupe d'espace I-42d (de coordination 4) où chaque atome est associé à 4 atomes proches voisins formant un tétraèdre plus au moins régulier avec numéro de groupe d'espace (N° : 122). Ils sont constitués de trois éléments : un métal de transition (le cuivre, l'argent ...) et un métal pauvre tel que (l'aluminium, l'indium ou le galium...) et d'un chalcogène(non-métal) comme (sélénium ou soufre...). Généralement les chalcopyrites ABQ₂ sont composés d'un mélange entre deux structures Zinc-Blende (ZnS) où le zinc occupe les sites d'un cube à face centré et les atomes de soufre placés dans un réseau similaire translaté d'un quart de la diagonale du cube ce qui est introduit un changement de groupe de symétrie du (F-43m) au (I-42d) caractérisant ainsi une structure quadratique chalcopyrite pour ces types de cristaux. En doublant son cube unité le long de l'axe z qui devient l'axe c de la structure chalcopyrite. Dans les cristaux chalcopyrites les plus réels, le rapport c / a est approximativement égal à 2. Pour une structure idéale chalcopyrite c = 2a.

La coordination tétraédrique implique que la liaison covalente est le principal avec SP³ obligations hybrides répandue, bien qu'il y ait un certain caractère ionique parce que les atomes sont différents.

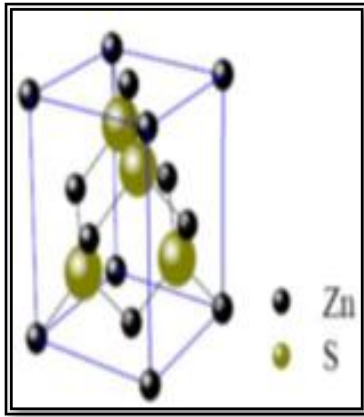


Figure (II.2) La structure cristalline de composé de ZnS.

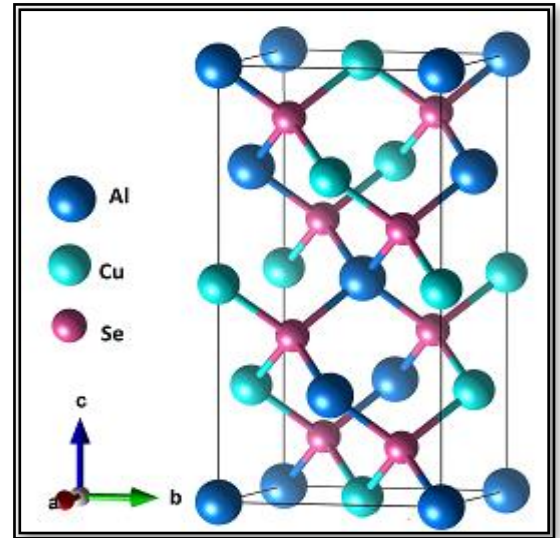


Figure (II.3) : Structure Chalcopyrite I-III-VI₂ Idéale.

Chaque anion (Se ,S) est liée à 2 cations **Cu** et 2 cations (Al, In ...), alors que chaque cation est lié à 4 anions, en formant un tétraèdre, chaque 2 atomes proches voisins sont liée par recouvrement des orbitales SP_3 hybridées, la chalcopyrite est une forme dérivée de la structure sphalérite ou zinc-blende, si on remplace un des deux atomes de Zn par un cation de plus basse valence (**Cu⁺**) et l'autre par un cation de valence supérieure (**Al⁺⁺**), les suivants s'imposent :

- 1- De la famille II-VI nous pouvons dériver une famille I-III-VI₂.
- 2- Le nombre moyen des électrons de valence introduit par les cations inchangé ($2Zn^{++}$ est remplacé par **Cu⁺** et **Al⁺⁺**) cela permet de donner naissance à une nouvelle structure chalcopyrite afin de maintenir la configuration tétragonale de la structure de ZnS.
- 3- On peut montrer, si cette substitution étant régulière (sans défaut) et compatible avec l'invariance de la translation comme c'est attendu dans un réseau réel, que la maille du réseau de bravais doit être double par conséquent il doit y avoir à deux mailles cubiques selon l'axe z la maille tétragonale de la chalcopyrite.

En réalité, une légère distorsion se produit vue la différence de la nature des interaction cation-cation (A-B), cation-anion(A-Q), (B-Q). Le réseau est dès leur caractérise par le rapport de distorsion $\tau = (c/2a)$ où c paramètre de maille selon l'axe (z) et a celui perpendiculaire à z (maille originale).

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

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

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

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

$$a = R_{BQ}^2 - R_{AQ}^2 = (u - 1/4) \quad (II.03)$$

II.3.2 Propriétés électroniques

L'existence des niveaux d du métal noble à proximité de la bande de valence influe profondément sur les matériaux ternaires I-III-VI₂. Des difficultés ont été rencontrés lors de l'étude de la structure électronique des chalcopyrites, elles sont dues à :

- ✚ La complicité de la maille élémentaire et la distorsion de l'anion Se.
- ✚ L'existence des orbitaux d de Cu dans les liaisons hybrides avec les états s et p de l'atome de Se.

Les calculs de J.L/Schay [8] ont permis de déterminer l'effet de ces causes. Elles produisent une diminution de la valeur de la bande interdite par rapport à celle de leurs homologues binaires, et une levée de dégénérescence de la bande de valence au point G (0 0 0) de la zone de Brillouin à l'état $4p$ de Se et les trois états $3d$ de Cu.

Les matériaux ternaires I-III-VI₂ sont profondément influencés par l'existence des niveaux d du métal (Cu ou Ag) à proximité de la bande de valence. L'état de valence des atomes de composé CuAlSe₂ est Cu : $3d^{10}4s^1$, Al : $3s^2 3p^1$, Se : $3s^2 3p^4$. Suite au calcul de A. Abdellaoui et al [7] par la méthode de FP-LMTO (the full potentiel linear muffin-tin orbital) ont montré que le composé CuAlSe₂ est un semi-conducteur avec un gap direct de valeur est égale $E_g=1.268$ eV. La **Figure (II.4)** représente La structure de bande de composé CuAlSe₂, et le **Tableau (II.2)** représenté les valeurs de l'énergies de gap pour quelques composés chalcopyrites.

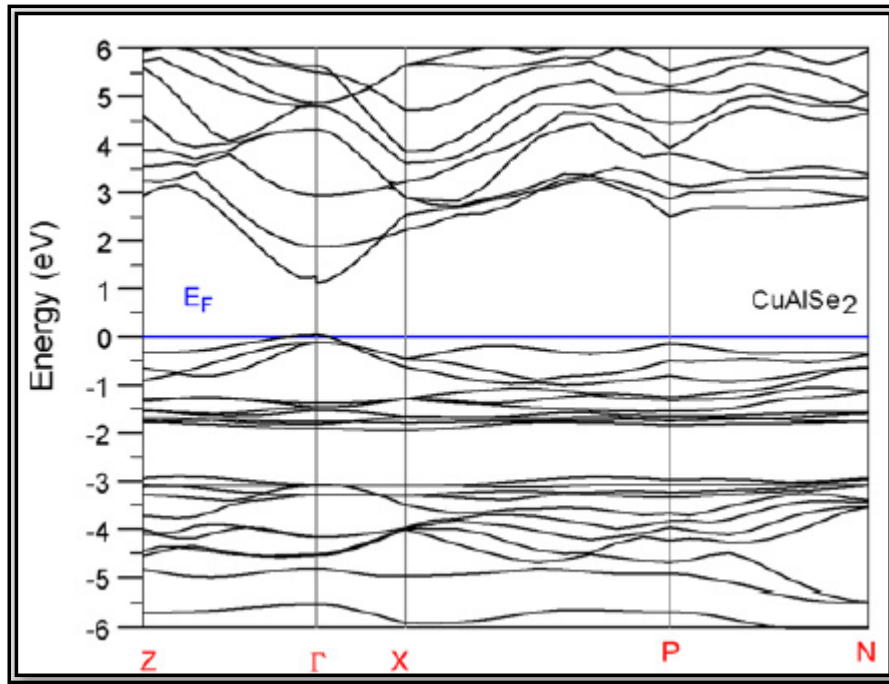


Figure (II.4) : La structure de bande de composé $CuAlSe_2$ [7]

Tableau (II.2) : valeurs de l'Energies de gap pour quelques composés chalcopyrites en eV.

	CuAlS ₂	CuGaS ₂	CuInS ₂	CuAlSe ₂	CuGaSe ₂	CuInSe ₂
E_g^{cal} [1]	2.05	1.25	-0.14	1.65	0.48	- 0.2

II.3.3 Propriétés optiques

Le rendement des cellules solaires dépend principalement de la lumière absorbée par la couche absorbante. Du point de vue technologique la couche absorbante doit avoir un gap optimal pour absorber la plus large gamme des longueurs d'ondes du spectre solaire avec un coefficient d'absorption élevé. Dans beaucoup d'études, il a été constaté que la relation entre le gap optique E_g et le coefficient d'absorption α pour un semiconducteur typique est comme suit :

$$\alpha = \frac{A(E-E_g)^{\frac{1}{2}}}{E} \tag{II.4}$$

avec A, une constant de proportionnalité, qui dépend des densités des états liés à l'absorption de photon et E est l'énergie d'irradiation.

II.4 L'intérêt des composés chalcopyrites

Parmi les avantages des chalcopyrites on cite :

- ✚ Ils ont des paramètres de maille et des affinités électroniques compatibles avec ceux des matériaux qui rentrent dans la fabrication de la cellule solaire (CdS, ZnO).
- ✚ Ce sont des semi-conducteurs à gap direct, facteur qui minimise la longueur de diffusion des porteurs de charge minoritaires.
- ✚ Ils ont une énergie de gap située dans l'intervalle optimal pour la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique à la surface de la terre (AM1.5).
- ✚ La possibilité de fabrication des homojonctions et des hétérojonctions à base de ces couches[9, 10]
- ✚ Possibilité de déposer ces matériaux par plusieurs techniques de dépôt des couches minces et sur différents types de substrat (métallique, flexible)[11, 12] .
- ✚ Ces matériaux ont une excellente stabilité physique au cours du temps sous des conditions d'exploitation normales ainsi que sous des conditions sévères telles que l'irradiation par les rayons X, par les électrons, ou par les protons. Ce qui favorise les cellules à base de ces semiconducteurs pour les applications spatiales[13] .
- ✚ Leur insensibilité aux joints de grains, contrairement à la cellule solaire à base de silicium [14, 15].
- ✚ Ils ont des toxicités relativement faibles par rapport aux autres matériaux (CdTe, etc.)

II.5 Application de matériaux chalcopyrite

- ✚ Les chalcopyrites peuvent avoir des applications de potentielle optoélectronique comme les convertisseurs d'énergie solaire, les dispositifs d'optique non linéaire (ONL), les diodes électroluminescentes (LED), et les détecteurs.[1]
- ✚ Les composés Cu-III-VI₂ (III : Al, Ga et VI : S, Se) chalcopyrites semi-conductrices sont des candidats pour des applications optoélectroniques plusieurs reprises en raison de leurs énergies de bande interdite.
- ✚ La longueur de diffusion des porteurs de charge minoritaire dans CuInSe₂ est très acceptable pour les applications photovoltaïques [16].

- ✚ Le composé CuGaS_2 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 efficacité tandem cellules solaires[17]

Références bibliographiques du chapitre II

- [1]. Jaffe, J. and A. Zunger, Electronic structure of the ternary chalcopyrite semiconductors CuAlS_2 , CuGaS_2 , CuInS_2 , CuAlSe_2 , CuGaSe_2 , and CuInSe_2 . *Physical Review B*, 1983. 28(10): p. 5822.
- [2]. Baba, A.A., et al., A review on novel techniques for chalcopyrite ore processing. *International Journal of Mining Engineering and Mineral Processing*, 2012. 1(1): p. 1-16.
- [3]. Spiess, H.W., et al., Nuclear magnetic resonance in IB–III–VI₂ semiconductors. *physica status solidi (b)*, 1974. 62(1): p. 183-192.
- [4]. Shay, J.L. and H. Jack, Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties, and Applications, (Vol. 7 of International Series on Science of the Solid State). 1975.
- [5]. Panda, B., Structural and electronic properties of chalcopyrite semiconductor. 2011.
- [6]. TOUAM, S., Etude de 1^{er} principe des propriétés fondamentales des alliages quaternaires. 2015, BADJI MOKHTAR UNIVERSITY.
- [7]. Abdellaoui, A., et al., Structural phase transition, elastic properties and electronic properties of chalcopyrite CuAlX_2 (X= S, Se, Te). *Journal of Alloys and Compounds*, 2009. 487(1-2): p. 206-213.
- [8]. Shay, J., et al., Electronic Structure of AgInSe_2 and CuInSe_2 . *Physical Review B*, 1973. 7(10): p. 4485.
- [9]. Sasikala, G., S.M. Babu, and R. Dhanasekaran, Electrocrystallization and characterization of CuInSe_2 thin films. *Materials chemistry and physics*, 1995. 42(3): p. 210-213.
- [10]. Ishizaki, T., N. Saito, and A. Fuwa, Electrodeposition of CuInTe_2 film from an acidic solution. *Surface and Coatings Technology*, 2004. 182(2-3): p. 156-160.
- [11]. Deepa, K., et al., Sub-micrometer thick CuInSe_2 films for solar cells using sequential elemental evaporation. *Solar Energy*, 2009. 83(7): p. 964-968.
- [12]. Lakhe, M., S. Mahapatra, and N.B. Chaure, Development of CuInTe_2 thin film solar cells by electrochemical route with low temperature (80 C) heat treatment procedure. *Materials Science and Engineering: B*, 2016. 204: p. 20-26.
- [13]. Antony, A., Preparation and characterisation of certain II-VI, I-III-VI₂ semiconductor thin films and transparent conducting oxides. Department of Physics Cochin University of Science and Technology Cochin–682022, Kerala, India, 2004.
- [14]. Huang, C., et al., Formation of CuInSe_2 thin films on flexible substrates by electrodeposition (ED) technique. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2004. 82(4): p. 553-565.
- [15]. Moharram, A., M. Hafiz, and A. Salem, Electrical properties and structural changes of thermally co-evaporated CuInSe films. *Applied surface science*, 2001. 172(1-2): p. 61-67.
- [16]. Vishwas, M., et al., Effect of TiO_2 nano-particles on optical, electrical and mechanical properties of poly (vinyl alcohol) films. *Procedia Materials Science*, 2014. 5: p. 847-854.
- [17]. Jaffe, J. and A. Zunger, Theory of the band-gap anomaly in ABC_2 chalcopyrite semiconductors. *Physical Review B*, 1984. 29(4): p. 1882.

Chapitre III

RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1 Introduction

Dans ce chapitre nous allons discuter et interpréter les résultats de nos calculs. Ce chapitre est divisé en deux parties. En première partie, nous allons énoncer et présenter les résultats de calcul des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques du composé ternaire CuAlSe_2 dans sa phase tétragonale (chalcopyrite) à température et à pression nuls. La deuxième partie sera consacrée à l'étude de l'effet de pression de 0 à 16 GPa sur quelques propriétés physiques. Les calculs ont été réalisés en utilisant le code CASTEP[1] basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT (Density Functional Theory) [2, 3]. Au long de ce chapitre, nous allons comparer les résultats obtenus des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques du matériau étudié dans la phase tétragonale avec les valeurs expérimentales disponibles dans la littérature (CuAlSe_2).

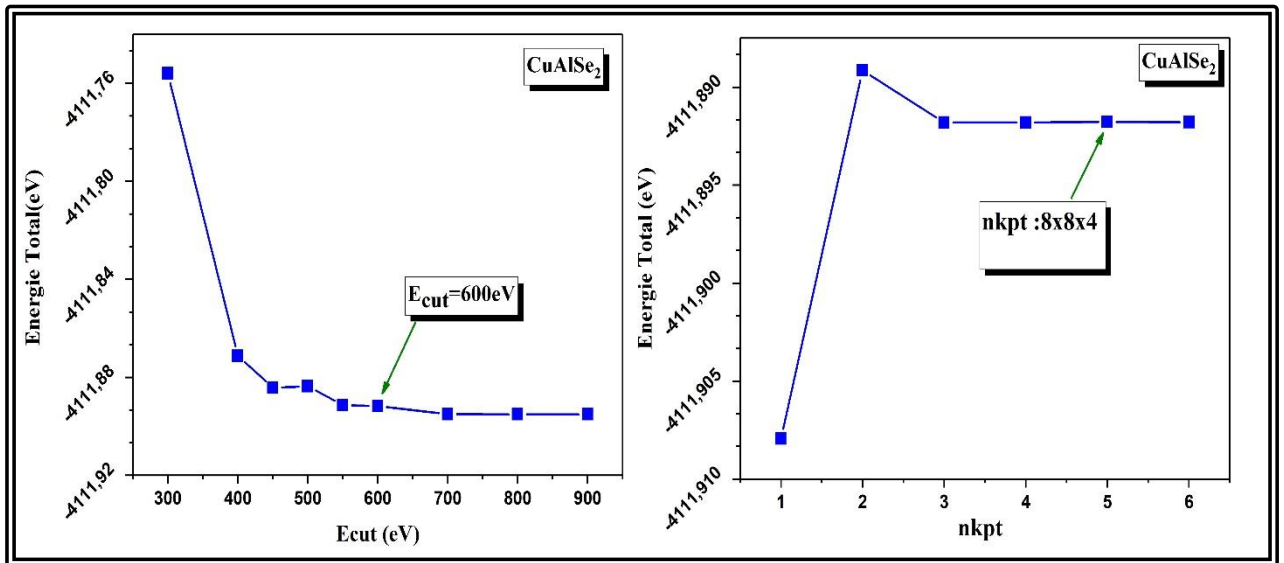
III.2 Détails du calcul

Il est important de rappeler que l'étude de simulation menée dans ce mémoire est basée sur un calcul ab initio comme il est présenté dans le code CASTEP. Les calculs de premiers principes effectués dans ce travail sont basés sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et l'approche des pseudo-potentiels (PP) avec les ondes planes (PW) implémentée dans le code CASTEP. Pour l'évaluation de l'énergie d'échange-corrélation, nous avons adopté pour nos calculs l'approximation du gradient généralisé GGA tel qu'elle a été paramétrée par Perdew-Burk-Ernzerhof (PBE)[4]. Etant donné que la GGA sous-estime les gaps d'énergie, nous avons utilisé une fonctionnelle non locale hybride HSE06 pour simuler les propriétés électroniques. Pour le traitement de l'interaction électron-ion, nous avons choisi pour chaque élément un pseudo-potential ultra doux de Vanderbilt[5]. Avant de calculer les propriétés électroniques élastiques et optiques, il faut optimiser la structure avec un bon choix des paramètres de convergence telles que l'énergie de coupure E_{cut} et nombre de point N_{kpt} (l'échantillonnage dans la première zone de Brillouin).

III.2.1 Choix de paramètres de convergence E_{cut} et N_{kpt}

Nous avons effectué une étude de convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure d'une part, et d'autre part en fonction du nombre de k points dans la zone réduite de Brillouin. Pour obtenir les bonnes valeurs de l'énergie cinétique de coupure E_{cut} et le nombre de points k assurant la convergence de l'énergie totale du système, on varie l'énergie (E_{cut}) et on détermine l'énergie totale puis on trace la courbe de l'évolution de l'énergie totale en fonction de l'énergie $E_{\text{cut-off}}$. Après avoir fixé la valeur d' E_{cut} , nous suivons les mêmes procédures de convergence pour déterminer le nombre de points K dans la première Zone de Brillouin, on varie les nombres de points K de $4 \times 4 \times 2$ à $9 \times 9 \times 4$, ainsi pour chacune de ces valeurs, on calcule l'énergie totale on trace la courbe de l'évolution de l'énergie totale en fonction de N_{kpt} . Les résultats de

cette étude de convergence sont présentés dans la *Figure (III.1)*. Le *Tableau (III.1)* enregistré les paramètres optimaux de l'énergie de coupure et le nombre de K point pour l'étude.



Figure(III.1) : Convergence de l'énergie totale deCuAlSe2 en fonction de l'énergie De coupure (Ecut) et Nkpt.

Tableau (III.1) : Convergence de l'énergie totale E total en fonction de Ecut et des Nkpt.

Ecut (eV)	E total (eV)	Nkpt	E total (eV)
300	-4111,7559	4x4x2	-4111,90795
400	-4111,87123	5x5x2	-4111,88915
450	-4111,88426	6x6x3	-4111,8918
500	-4111,88361	7x7x4	-4111,8918
550	-4111,89127	8x8x4	-4111,89177
600	-4111,89177	9x9x4	-4111,8918
700	-4111,89506		
900	-4111,90195		

III.3 Propriétés structurales

Après avoir obtenu les paramètres de convergence (Ecut et k point). On passe à l'étape d'optimisation de la structure pour obtenir une structure relaxée et plus stable qui correspond une énergie totale minimale, c'est-à-dire minimiser les composantes des forces exercées sur chaque atome de solide dite forces d d'Hellman Feynman[6]. On varie les paramètres de maille (a, b, c) et les coordonnées des ions (x, y, z) de la structure proposée par Bodnar [7] pour le matériau CuAlSe₂. Le code CASTEP exploite l'algorithme proposé par Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno

(BFGS) [8] pour faire varier tous les paramètres structuraux ensemble et trouver la géométrie d'équilibre. La structure est considérée optimale lorsque les critères suivants sont remplis :

- Tolérance par rapport à l'énergie : $1.0 \cdot 10^{-6}$ eV/atome
- Tolérance par rapport aux forces maximales : 0.005 eV/Å°
- Tolérance par rapport au stress maximal : 0.01 GPa
- Tolérance par rapport au déplacement maximal : $1.0 \cdot 10^{-4}$ Å.

Nous avons traité les états : **Cu** : $3d^{10} 4s^1$, **Al** : $3s^2 3p^1$ et **Se** : $4s^2 4p^4$ comme étant des états de valence (**CuAlSe₂**). Les résultats de calcul des paramètres de maille a et c , le volume V , le rapports c/a , la densité de masse et les coordonnées atomiques (x, y, z) regroupée dans les **Tableaux (III.2)** et **(III.3)** avec les résultats de mesures expérimental disponibles dans la littérature.

Tableau (III. 2) Les paramètres structuraux expérimental (Exp) et calculer (Cal), volume (V) et la densité (ρ) pour le composé **CuAlSe₂**.

Matériau		CuAlSe ₂		
Nom chimique	Diséléniure de cuivre (I) aluminium			
Groupe d'espace, Z	I-42D (N°.122), 4. Tétraгонаle			
Système				
	Calc.	Expt. [7]	d (%)	
Paramètres de maille (Å)	$a=5,602786$	$a= 5,60600$	0.057	
	$c=11,054224$	$c= 10,9700$	0.768	
$\gamma = c/a$	1,972987	1,956832	0.826	
Volume (Å) ³	347,006	344,757	0.652	
Densité (g/cm ³)	4,75564	4,78665	0.648	

Tableau (III. 3) : Les coordonnées atomiques (x, y, z) expérimental (Exp) et calculer (Cal) pour le composé **CuAlSe₂**, et position de Wyckoff (P.W).

Matériau	Atome	P.W.	X		Y		Z	
			Calc	Expt [7]	Calc	Expt [7]	Calc	Expt [7]
CuAlSe ₂	Cu	4 b	0	0	0	0	0.5	0.5
	Al	4 a	0	0	0	0	0	0
	Se	8 d	0.24789	0.24260	0.25	0.25	0.125	0.125

Les résultats obtenus avec l'approximation GGA- PBE sont en excellent accord avec les valeurs expérimentales disponibles pour le composé (**CuAlSe₂**). Les écarts relatifs des valeurs obtenues pour les paramètres de maille par rapport aux résultats expérimentaux sont de l'ordre de (0.057%) pour a ; (0.768%) pour c . Le volume et la densité optimisée sont par conséquent en

parfait accord avec l'expérience. En effet, la déviation maximale n'est que de 0.652% pour le volume et de 0.648% pour la densité. Ces résultats témoignent de la validité de l'approche adoptée dans cette étude, et donne loyauté aux prédictions effectuées concernant les propriétés physiques de ce composé.

III.4 Propriétés électroniques

La connaissance des diagrammes de la structure des bandes d'énergie d'un matériau autour le maximum et le minimum de la bande de valence et celle de conduction, respectivement, nous permettons d'analyser les propriétés optiques, le transport électroniques et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les éléments de ce matériau. Ces diagrammes de bandes d'énergie montrent comment les énergies électroniques dépendent le vecteur d'onde K , le long d'une direction de symétrie élevée dans la première zone de Brillouin (ZB). La connaissance de la structure des bandes d'énergie est indispensable, si le semi-conducteur en question est incorporé dans la famille des matériaux considérés pour les applications électroniques.

III.4.1 Structure des bandes d'énergie

Dans cette partie nous avons essayé de visualiser les diagrammes de la structure des bandes d'énergie et les densités totales et partielles d'états pour le composé CuAlSe_2 dans la phase tétragonale. Les calculs ont été réalisés le long des points de haut symétrie Γ (0,0,0) X(0,0,0.5), P (0.25,0.25,0.25) et N (0,0.5,0) dans la première zone de Brillouin *Figure (III.2)*, dans le but de déterminer les valeurs des gaps de ce matériau. Les calculs ont été effectués en employant l'approche GGA-PBE.

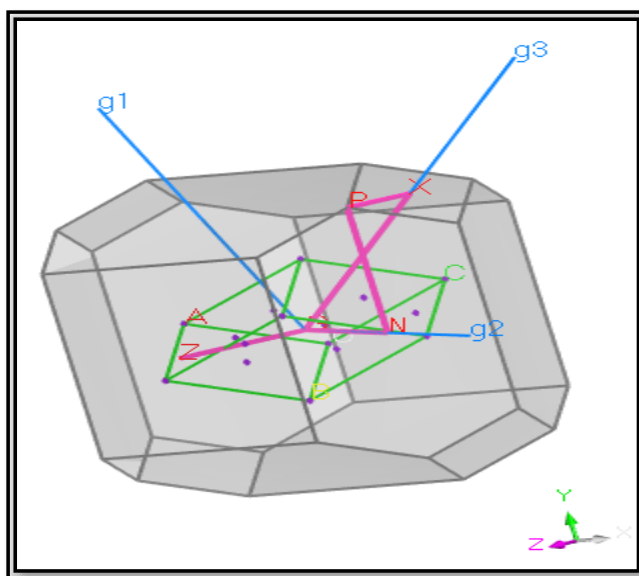


Figure (III.2) La première zone de Brillouin de la structure tétragonale

La **Figure (III.3)** représente la structure de bande d'énergie de composé CuAlSe_2 , en utilisant l'approche GGA-PBE. La **Figure (III.3)** montre que le maximum de la bande de et le minimum de la bande de conduction est situé au même point Γ , donnant un gap direct de 1.017 eV. Pour avoir une estimation plus précise des gaps de ce matériau, nous avons adopté une deuxième approche. En effet, nous avons employé une fonctionnelle hybride de type HSE06 qui permet une meilleure évaluation de l'énergie d'échange et donc de l'ensemble des propriétés électroniques. La structure de bande qui représente l'approche HSE06 est illustrée dans la même **Figure (III. 3)** ou la valeur du gap est trouvée égale à 2.415 eV. Les valeurs du gap d'énergie sont tabulés dans le **Tableau (III.4)** et sont comparées à d'autres études expérimentales et théoriques. Nos valeurs de gap calculé avec l'approche HSE06 est bon accord avec la valeur expérimentale avec une erreur de 7.1%. Donc, nous considérons la valeur du gap retenu avec la fonctionnelle HSE06 comme une valeur presque réelle.

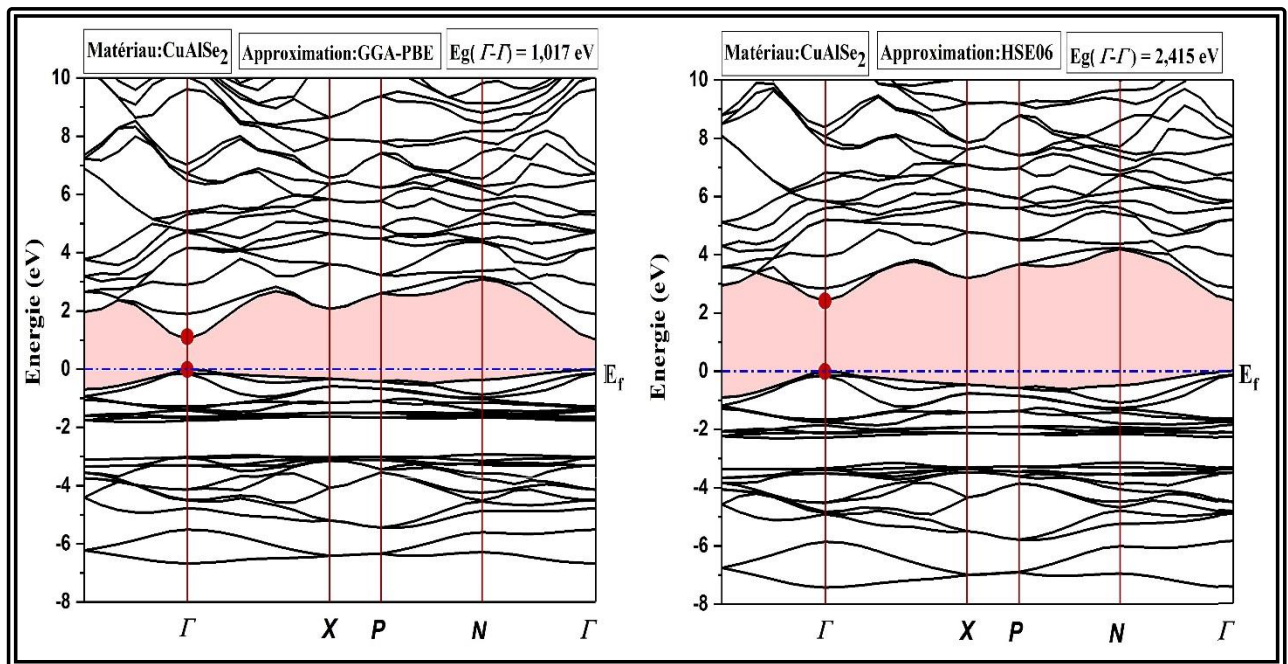


Figure (III.3) : structure de bande d'énergie du CuAlSe_2 calculés par GGA-PBE et HSE06.

Tableau (III.4) Gaps calculé par les deux approches GGA-PBE et HSE06, et comparé avec les résultats expérimentaux disponibles.

Energie de gap (eV)				
	Gap (eV)	GGA-PBE	HSE06	Expérimental
CuAlSe ₂	Direct (G - G)	1.4 ^c	--	--
		1.017 ^a	2.415 ^a	2.60 ^b

^a Nos calcul ; ^b Réf.[9] ; ^c Réf.[10]

III.4.2 Densité d'état électronique

La densité d'états (DOS) est une grandeur physique importante pour comprendre la nature de la structure de bandes électroniques. La plupart des propriétés de transport sont déterminées sur la base de connaissance de la densité d'états. On obtient ainsi les densités d'états partielles qui permettent de déterminer la structure des liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal ou d'une molécule. Les projections de la densité d'état totale dépendent des rayons des sphères sur les quelles sont projetées les densités d'état partielles et ne donnent donc accès qu'à une information qualitative.

- ✚ Le calcul de la densité d'état partielle obtenu par l'approximation GGA-PBE sont représentés dans la **Figure (III.4)** pour la phase Tétragonale. Nous pouvons distinguer, à partir de la densité totale et partielle trouvées de CuAlSe_2 , que la région de la bande de valence $[-6.99,0]$ eV au-dessous de E_F est dominée par deux pics intenses des états du Cu-3d et du Se-4p. Dans ce même intervalle énergétique on note aussi une faible contribution des états du Cu-3s-3p et les états de Al-3s-3p, depuis une faible hybridation s-p de Al-Se et une hybridation remarquable d-p de Cu-Se.
- ✚ La bande de conduction $[1.04,8]$ eV au-dessus de E_F est une mixture de faible contribution des états Cu-3s-3p-3d, Al-3s-3p et du Se-4s-4p.

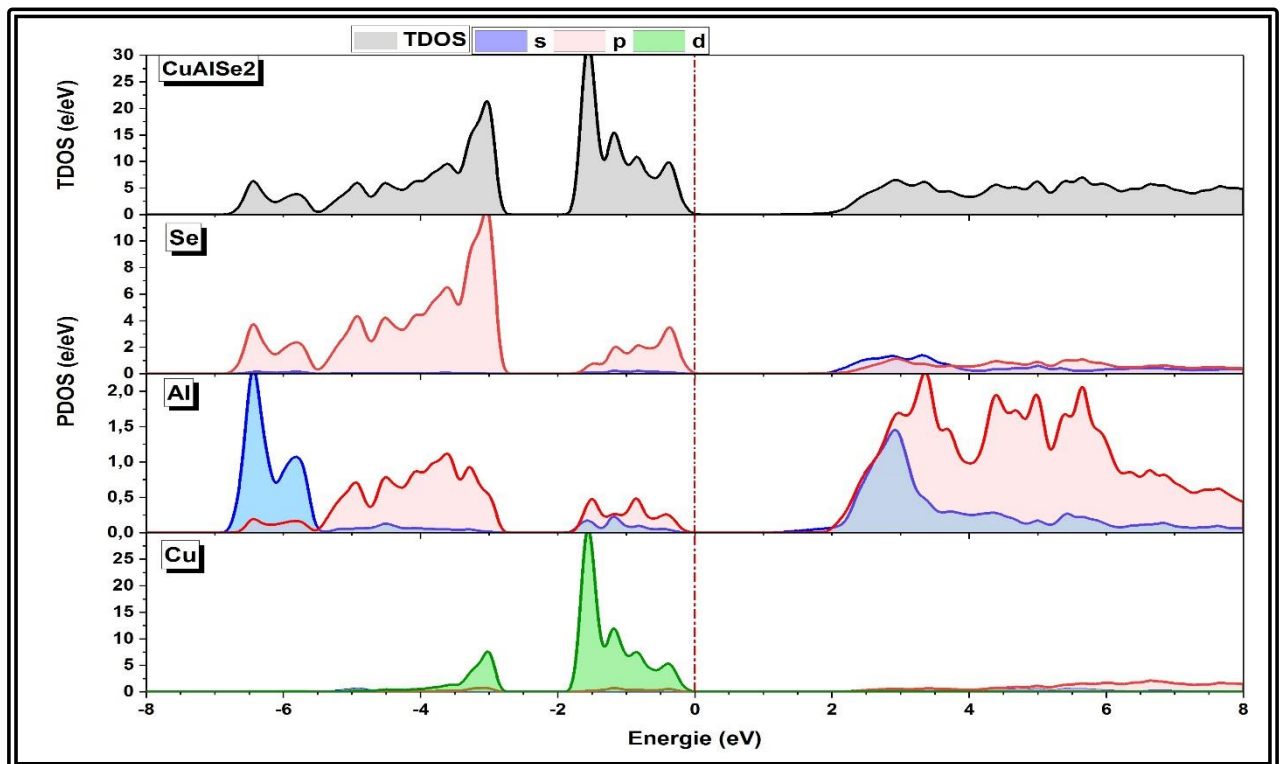


Figure (III.4) : La densité d'états électroniques totale et partielle du composé CuAlSe_2 .

III.5 Propriétés élastiques

III.5.1 Les constantes élastiques

Les constantes élastiques des solides relient entre la mécanique et le comportement dynamique des cristaux et donnent des informations importantes à propos de la nature des forces exercées dans les solides. Les valeurs des constantes élastiques donnent des informations importantes sur la nature des liaisons entre les plans atomiques voisins, le caractère d'anisotropie des liaisons interatomiques et la stabilité mécanique de la structure [11]. La structure tétragonale possède six constantes élastiques indépendantes qui sont C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} , C_{66} . Dans le présent travail, les constantes élastiques du matériau en question sont calculées à partir de l'approximation GGA-PBE sont résumées dans le *Tableau (III.5)*.

Tableau (III.5) : Les modules d'élasticité C_{ij} en 0 GPa.

		C_{11}	C_{33}	C_{44}	C_{66}	C_{12}	C_{13}
CuAlSe₂	Nos cal	91.20	92.76	30.42	15.90	55.51	54.28
	Cal [12]	102.918	106.072	46.058	42.935	60.924	62.736

Les constantes élastiques C_{11} et C_{33} déterminent la résistance à la compression linéaires suivant les axes (-a, -b) et c respectivement. Les valeurs des constantes C_{11} et C_{33} sont élevées, ce qui explique que notre composé est plus compressible suivant axes principaux **a**, **b** et **c**. La constante C_{44} représente la résistance à la contrainte de cisaillement appliquée sur le plan (001) suivant la direction [010] et C_{66} représente la résistance à la contrainte de cisaillement appliquée sur le plan (010) suivant la direction [001] [13]. Les grandes valeurs de C_{11} (91.20 GPa) et C_{33} (92.76 GPa) expliquent une grande résistivité de ce matériau à l'attraction axiale. À partir du *Tableau (III.5)*, on peut remarquer que les valeurs de C_{44} et C_{66} sont faibles par rapport à celle de C_{11} et C_{33} . Ces valeurs basses signifient que le composé CuAlSe₂ représente une faible résistance au cisaillement. La stabilité mécanique est une propriété importante est nécessaire pour dire qu'une telle structure est stable ou non. Selon Born [14, 15], la condition nécessaire à la stabilité mécanique est que la matrice des constantes élastiques soit positivement définie. Pour une structure tétragonale, les critères de stabilité mécanique sont [13] :

$$\left\{ \begin{array}{l} C_{11} > 0, C_{33} > 0, C_{44} > 0, C_{66} > 0 \\ C_{11} > |C_{12}| \\ (C_{11} + C_{12}) C_{33} > 0 \end{array} \right. \quad \text{(III.1)}$$

Il est clair que les valeurs citées dans le *Tableau (III.5)* vérifient les conditions de l'équation (III.1) et indique ainsi la stabilité du composé CuAlSe_2 à pression zéro. Les valeurs obtenues des composantes du tenseur d'élasticité sont proches de celles calculées à la référence [12].

III.5.2 Les modules d'élasticités

Les modules d'élasticités macroscopiques, le module de compressibilité B , le module de cisaillement G , le module de Young E et le coefficient de poisson ν contiennent des informations sur la rigidité des matériaux. Le seul moyen pour établir les modules d'élasticité des poly-cristaux à partir des calculs ab-initio, est de calculer d'abord les constantes élastiques monocristallines C_{ij} puis transformer ces données à des quantités macroscopiques utilisant des méthodes permettant de calculer la moyenne basant sur la mécanique statique [14]. Les méthodes les plus souvent utilisées pour calculer les modules d'élasticités à partir des C_{ij} sont la méthode de Voigt [16], méthode de Reuss [17] et méthode de Hill [18]. Le module de Young E et le coefficient de poisson ν sont liés à B et G par les formules présentées au chapitre I. Les valeurs des modules d'élasticités sont illustrées dans le *Tableau (III.6)*.

Tableau (III.6) : modules d'élasticités calculés par GGA-PBE en GPa.

		B_R	B_v	B	G_R	G_v	G	B/G	E	ν
CuAlSe_2	Nos Cal	64.398 ^a	64.486	64.442	23.671	26.975	25.323	2.545	67.17	0.326
	Cal [12]	---	---	76.03	---	---	32.917	2.309	86.296	0.310

Dont le but de classifier les composés comme des matériaux fragiles où ductiles, on a calculé le rapport B/G . un matériau est considéré fragile, si B/G est inférieur (supérieure) à la valeur critique 1.75, il est fragile (ductile) [19]. La valeur du rapport B/G calculée de composé considéré est égal 2.54, indique que notre matériau est ductile. Le module de Young E qui est défini comme le rapport entre la contrainte et la déformation (traction ou compression) uni axiale, habituellement utilisé pour fournir une mesure de la rigidité du solide. La valeur trouvée pour notre matériau est de $E = 67.17 \text{ GPa}$. Le coefficient de Poisson ν , mesure la stabilité du cristal contre le cisaillement, prend formellement des valeurs entre 0 et 0.5, qui correspondent, respectivement, à la limite inférieure où le matériau ne change pas sa forme et à la limite supérieure quand le volume ne change pas. Pour des systèmes avec une interaction interatomique principalement centrale (i.e. cristaux ioniques), la valeur du ν est habituellement près de 0.25 et la différence entre B et G : $G=0.6B$. Pour les matériaux covalents ν est petit ($\nu=0.1$) et la différence entre B et G : $G=1.1B$, tandis que pour les matériaux métalliques $\nu=0.33$ la différence entre B et G : $G=0.4B$ [20]. La valeur de composé CuAlSe_2 est égal 0.326, permet de dire une contribution interatomique métallique est dominante. On remarque que la valeur de module de compressibilité B ressemble

avec celle calculé [12]. Aucune mesure expérimentale de modules élastiques trouvé dans la littérature pour mettre une comparaison avec notre résultat de calcul.

L'anisotropie élastique se traduit mécaniquement par une dépendance de la réponse élastique d'un matériau cristallin vis-à-vis de la direction de sollicitation, Pour un système isotrope $A^u = 0$, tandis que de toute déviation de zéro indique le degré d'anisotropie. La valeur d'anisotropie de notre composé CuAlSe_2 est égal $A^u = 0.388$, ce indique que le composé admet une faible anisotropie.

III.5.3 Température de Deby

Par définition, la température de Deby θ_D est la température à laquelle les vibrations des atomes dans le solide atteignent leur maximum de modes possibles. La valeur de θ_D peut évoluer fortement d'un matériau à l'autre. Les propriétés thermodynamiques, la température de fusion et la conductivité thermique sont tous liée à la température de Deby. À partir des équations suivantes, nous pouvons calculer la vitesse de propagation, la vitesse transversale des ondes élastiques et la température de Deby θ_D . Les résultats sont présentés dans le **Tableau (III.7)** où on enregistré une faible température de Deby.

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{\rho N_A}{M} \right) \right]^{\frac{1}{3}} V_m \quad (\text{III.2})$$

$$V_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{V_t^3} + \frac{1}{V_L} \right) \right]^{-\frac{1}{3}} \quad (\text{III.3})$$

$$V_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (\text{III.4})$$

$$V_L = \sqrt{\frac{B + \frac{4}{3}G}{\rho}} \quad (\text{III.5})$$

Tableau (III.7): Température de Debye, densité et vitesse de propagation des ondes longitudinales, transversales et moyennes pour CuAlSe_2 .

CuAlSe_2	V_L (m/s)	V_t (m/s)	V_m (m/s)	θ_D (K)	ρ (g/cm ³)
	4544	2307	2560.394	273.123	4,75564

III.6 Propriétés optiques

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.

III.6.1 Fonction diélectrique

La *Figure (III.5)* reporte l'évolution de la partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ respectivement pour le composé CuAlSe_2 calculée pour les rayonnements incidents polarisés le long des trois directions cristallographiques principales [100],[010] et [001]. A partir de la *Figure (III.5)*, on peut observer que les spectres optiques pour les rayonnements incidents suivant les directions [100] et [010] coïncident, ce qui indique que les propriétés optiques sont isotropes le long de ces directions pour le composé étudié. Les spectres optiques pour les rayonnements incidents dans la direction [001] sont nettement différents de celle polarisée suivant la direction (100), indiquant la présence d'une anisotropie optique. La fonction diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ est un paramètre important. Les valeurs de notre calcul de ce dernier selon les directions polarisés [100] et [001] sont égales à 8,12 et 8,07 respectivement. La partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique est rapportée au spectre d'absorption ; par conséquent, il est possible d'expliquer l'origine des pics observés dans le spectre $\epsilon_2(\omega)$ à l'aide des diagrammes DOS calculés. Les maximums de pics d'absorption centrés à 13.09 (11.55) qui correspond à une énergie de 5.91eV(6.28eV) suivant les directions [100] ([001]) respectivement.

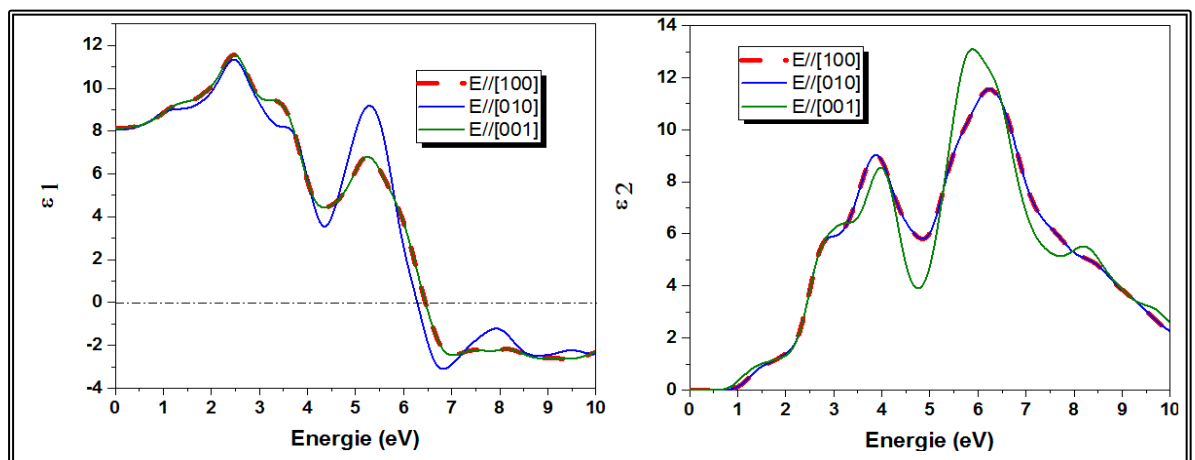


Figure (III.5) La partie $\epsilon_1(\omega)$ et $\epsilon_2(\omega)$ de fonction diélectrique pour CuAlSe_2 .

III.6.2 Le coefficient d'absorption

L'absorption de la lumière par un milieu optique est quantifiée par son coefficient d'absorption α . Le spectre d'absorption est représenté dans la **Figure (III.6)**. Le bord d'absorption est approximativement de 1.071 eV jusqu'à atteindre une valeur maximale égale à $2.77 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ($2.79 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$), ce qui correspond à une énergie de 9.92eV (9.45eV) suivant la direction [001] ([100]) pour le composé CuAlSe_2 . On note que ce composé est caractérisé par un grand coefficient d'absorption dans le domaine d'ultra-violet.

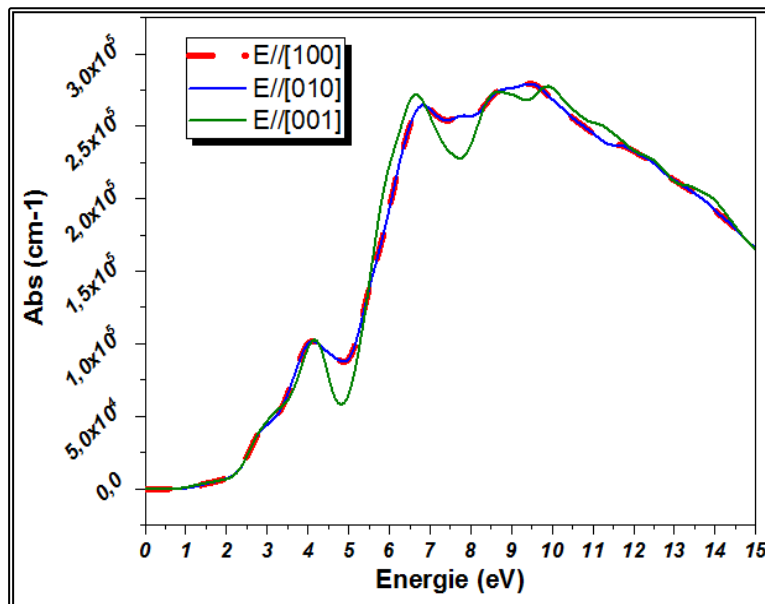


Figure (III.6) Le spectre d'absorption de CuAlSe_2 .

III.6.3 L'indice de réfraction

La propagation du faisceau lumineux à travers un milieu transparent est décrite par l'indice de réfraction $n(\omega)$. Le spectre d'indice de réfraction $n(\omega)$ est schématisé sur la **Figure (III.7)**. La valeur de l'indice de réfraction statique $n(\omega = 0)$ ordinaire est de 2,85 et extraordinaire est de 2,84 pour notre composé CuAlSe_2 . Il augmente avec l'augmentation de l'énergie pour atteindre une valeur maximale est égale à 3.43 et 3.41 suivant les directions de propagations [100] et [001] respectivement. Il diminue ensuite à un niveau minimum correspondant à énergies d'environ de 14 eV. Les valeurs des constantes statiques de partie réel de la fonction diélectrique $\epsilon_1(0)$, l'indice de réfraction ordinaire et extraordinaire calculés avec d'autres résultats théoriques sont tabulé au **Tableau (III.8)**. Ces résultats sont concordes avec le résultat théorique.

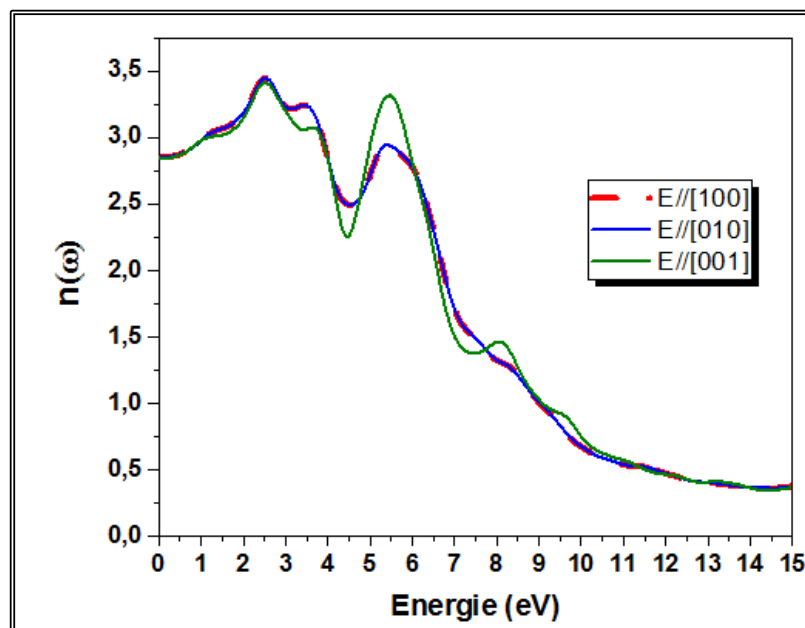


Figure (III.7). Le spectre d'indice de réfraction $n(\omega)$ de CuAlSe_2 .

Tableau (III.8). Les valeurs des constantes statiques de partie réel de la fonction diélectrique $\epsilon_1(0)$, l'indice de réfraction ordinaire et extraordinaire calculés.

CuAlSe_2	$\epsilon_1^{xx}(0)$	$\epsilon_1^{zz}(0)$	$n^{xx}(0)$	$n^{zz}(0)$
Nos	8.12	8.07	2.84	2.85
cal[10]	8.26	7.60	2.880	2.760

III.6.4 La réflectivité

Les réflexions sur les surfaces de matériau sont décrites par le coefficient de réflexion ou de la réflectivité, noté habituellement par $R(\omega)$. Nous avons calculé le spectre de la réflectivité pour notre composé CuAlSe_2 représenté dans la Figure (III.8). La réflectivité de composé CuAlSe_2 calculé a une valeur maximale d'environ 51.5% (9.95 eV) dans le domaine Ultra-violet.

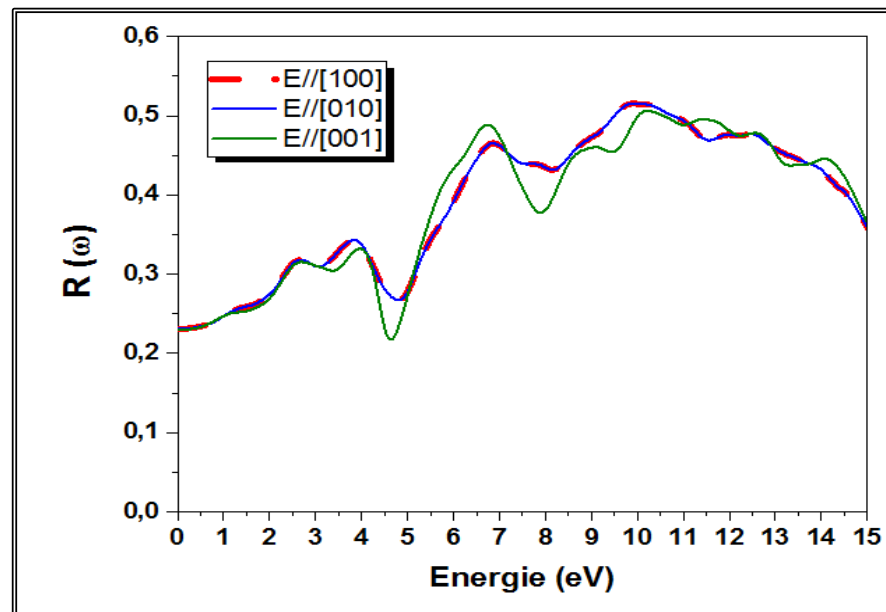


Figure (III.8) Spectre de la réflexion $R(\omega)$ de CuAlSe_2 .

III.7 Effet de pression sur les propriétés physiques du CuAlSe_2

III.7.1 Introduction

Ce parti est consacré à l'étude de l'effet de pression de 0 à 16 GPa sur le comportement de quelques propriétés physiques pour notre composé CuAlSe_2 . Il est reconnu que le composé CuAlSe_2 change leur phase tétragonale est devienne Cubique à 12.5GPa[21], cela justifie notre choix de pression pour se limité à l'étude de la phase tétragonale. Lors de cette étude, on a essayé d'établir une description mathématique du comportement des paramètres physiques en fonction de la pression de ce matériau.

III.7.2 Effet de pression sur les propriétés structurales du CuAlSe_2

Afin d'identifier l'effet de la pression sur le comportement des paramètres structuraux. Nous avons calculé la géométrie de la maille conventionnelle à l'équilibre à des valeurs de pression fixé allant de 0 à 16GPa avec un pas de 2GPa de la phase tétragonale. Où, à chaque pression, une optimisation complète des constantes du réseau est effectuée. Les résultats de calcule de l'effet de pression sur la variation des paramètres de maille a et c et le volume V sont illustrés dans la *Figure (III.9)*.

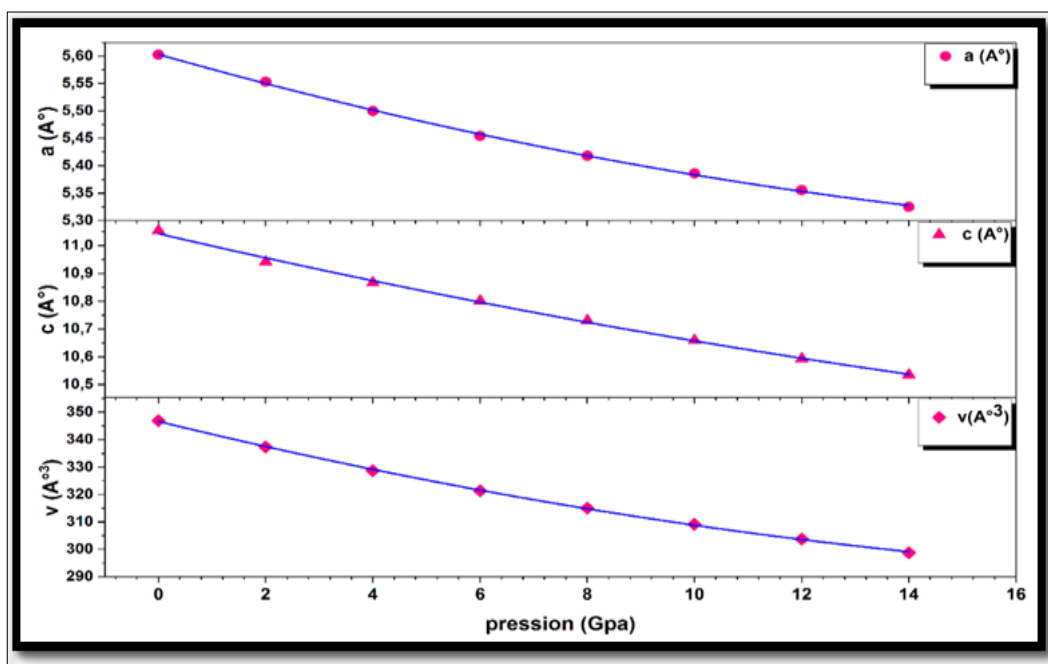


Figure (III.9). Graphiques montrant l'évolution des paramètres de mailles a et c et le volume V en fonction de la pression pour le composé CuAlSe_2 .

Il est clair que l'augmentation de la pression appliquée provoque une décroissance de la valeur des paramètres de maille a et c , et comme conséquence une diminution du volume V . ces paramètres présentent clairement une dépendance quadratique à l'égard de toutes les courbes de ce composé dans la plage de pression observée. Les courbes de **Figure (III.9)** présentent le fit de la fonction quadratique suivante :

$$F(p) = \alpha_0 + \alpha_1 p + \alpha_2 p^2 \tag{III.6}$$

Avec α_0 , α_1 et α_2 est les coefficients linéaires. Les valeurs des coefficients linéaires et quadratique pour les paramètres de maille en fonction de la pression de cette structure sont donnés dans le **Tableau (III.8)**.

Tableau (III.8) : les valeurs des coefficients linéaires et quadratiques de pression des paramètres de maille $a(p)$ et $c(p)$ et de volume $V(p)$ de la structure Tétragonale CuAlSe_2 .

	α_0	α_1	α_2
$a(\text{Å})$	5.603	-0.028	5.728
$c(\text{Å})$	11.043	-0.045	6.143
$V(\text{Å}^3)$	346.68	-4.766	0.098

$\alpha = a, c$ ou V

A partir de ce **Tableau (III.8)**, on observe bien que le volume V , fortement sensible à la pression avec une pente de $-4,766$, Par contre les paramètres de maille a et c ont une faible sensibilité à la pression avec une pente $-0,028$ $-0,045$, respectivement.

III.7.3 Effet de pression sur les Propriétés électroniques du CuAlSe_2

La **Figure (III.10)** schématise l'évolution de l'énergie de gap E_g en fonction de la pression du composé CuAlSe_2 . La ligne continue, avec couleur bleu, qui apparaît sur la figure est le résultat du lissage par une équation polynomiale de degré 2 de la valeur du gap direct ($\Gamma-\Gamma$) calculée à différentes pressions :

$$F(p) = \beta_0 + \beta_1 p + \beta_2 p^2 \quad (\text{III.7})$$

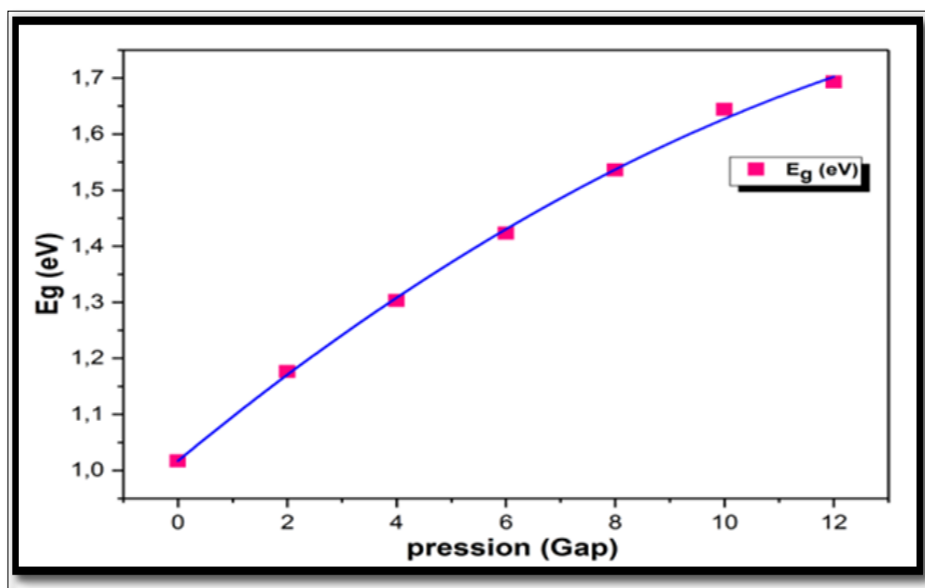


Figure (III.10) : Variation de l'énergie de gap CuAlSe_2 en fonction de la pression.

Les valeurs des coefficients de pression β_0 , β_1 et β_2 du digramme du gap d'énergie directe, sont respectivement $1,017$, $0,081$ et $-0,00196$, La courbe montre que la valeur du gap augmente à peu près linéairement avec la pression.

III.7.4 Effet de pression sur les propriétés mécaniques du CuAlSe_2

Dans le but d'étudier l'effet de la pression sur les propriétés mécaniques du matériau CuAlSe_2 , nous avons calculé l'évolution des constantes C_{ij} (C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} , C_{66}), module de compression B , module de Young (E) et le module de cisaillement G dans la gamme de pression ($0 < P < 16$ GPa).

III.7.4.1 Effet de la pression sur les constantes élastiques C_{ij}

La **Figure (III.11)** montre Les résultats du calcul des C_{ij} (C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} , C_{66}) en fonction de la pression. A partir de cette **Figure (III.11)**, on voit que les constantes C_{11} , C_{12} , C_{13}

et C_{33} suivent en général une augmentation presque linéaire en fonction de la pression, mais pour les constants C_{44} et C_{66} , nous pouvons observer une augmentation puis une diminution à pression de 8GPa ; Cette diminution sera justifiée par la probabilité d'un changement de phase à cette pression.

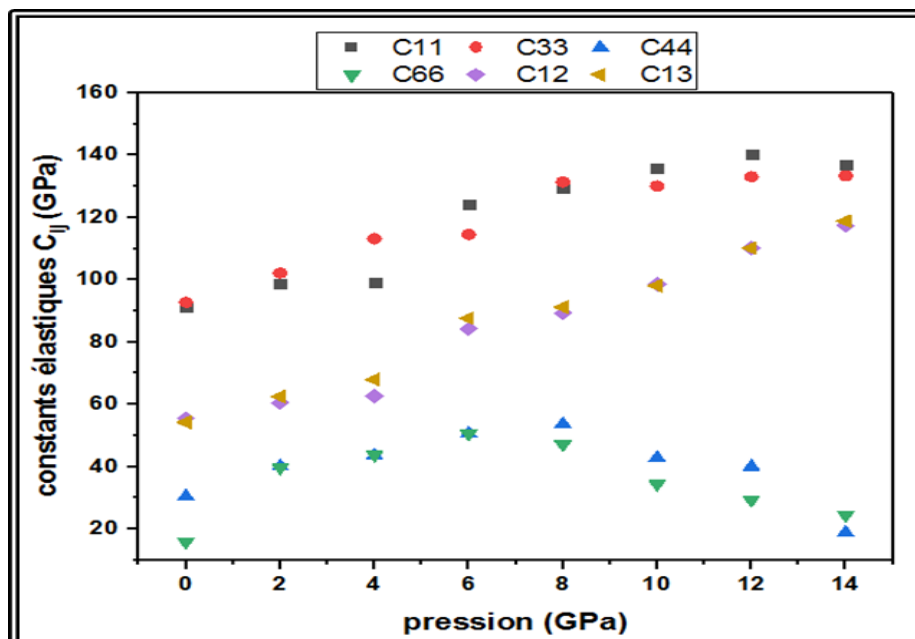


Figure (III.11) : Variation des constantes élastiques avec la pression pour le composé CuAlSe_2 .

III.7.4.2 Effet de la pression sur les modules d'élasticité

L'effet de pression hydrostatique sur les modules d'élasticité B , G et E est effectué en calculant la variation de ces paramètres en fonction de la pression. Les diagrammes $B(P)$, $G(P)$ et $E(P)$ sont obtenus dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé GGA. Selon la **Figure (III.12)**, on remarque qu'à pression nulle ($P = 0$ GPa), $G < E < B$ après cela, nous observons une augmentation quasi-linéaire des paramètres B et E en fonction de la pression. On note que le module de Young et de compression B varie de même allure, ce indique que le module de Young est sensible à la résistance de déformation que cisaillement.

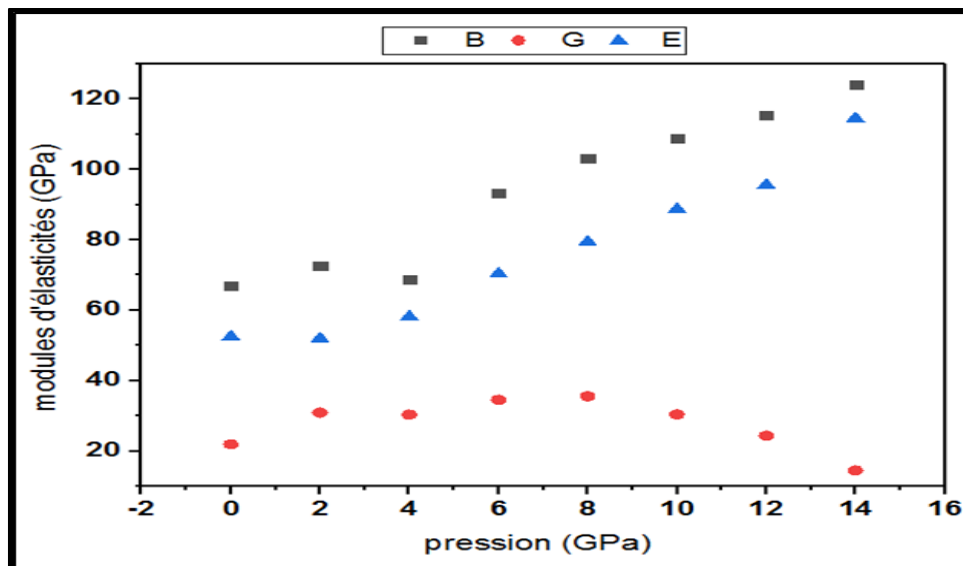


Figure (III.12) : Variation des Modules d'élasticité isotropes (B, G et E) avec la pression pour CuAlSe₂.

III.7.4.3 Stabilité mécanique de CuAlSe₂ sous pression

La stabilité mécanique de la structure tétragonale sous l'effet de la pression pour un tel système nécessite que six constantes élastiques indépendantes C_{11} , C_{33} , C_{44} , C_{66} , C_{12} et C_{13} réalisent les conditions de stabilité [22] suivantes qui sont différentes par rapport aux conditions à 0 GPa :

$$\left\{ \begin{array}{l}
 \mathbf{M}_1 = C_{11} - P > 0 \\
 \mathbf{M}_2 = C_{11} - P - |C_{12} + P| > 0 \\
 \mathbf{M}_3 = (C_{33} - P)(C_{11} + C_{12}) - 2(C_{13} + P)^2 > 0 \\
 \mathbf{M}_4 = C_{44} - P > 0 ; \mathbf{M}_5 = C_{66} - P > 0
 \end{array} \right. \quad \text{(III.8)}$$

La Figure (III.13) représente l'évolution des conditions de stabilité mécanique en fonction de la pression pour la structure tétragonale de composé CuAlSe₂. Les critères de stabilité mécaniques M_1 , M_2 , M_3 , M_4 , et M_5 sont positives dans l'intervalle considérée pour la pression [0 ; 12GPa]. En conséquence, CuAlSe₂ est stable dans la structure tétragonale au cours de cette gamme de pression. Nous pouvons remarqué aussi la décroissance de M_2 et M_3 avec de signe négative en fonction de la pression pour CuAlSe₂ *Tableau (III.10)* , cela indique que à haute pression ($P > 12$ GPa) le matériau étudié peut devenir instable dans la structure tétragonale cette prédiction est justifié par les résultats expérimentales qui montre l'établissement d'une nouvelle structure dite cubique , donc on peut dire que la pression de transition de la phase tétragonale vers

la phase cubique est aux alentours de 12 GPa pour le composé CuAlSe₂, ce qui justifier par les résultats de réf [21]

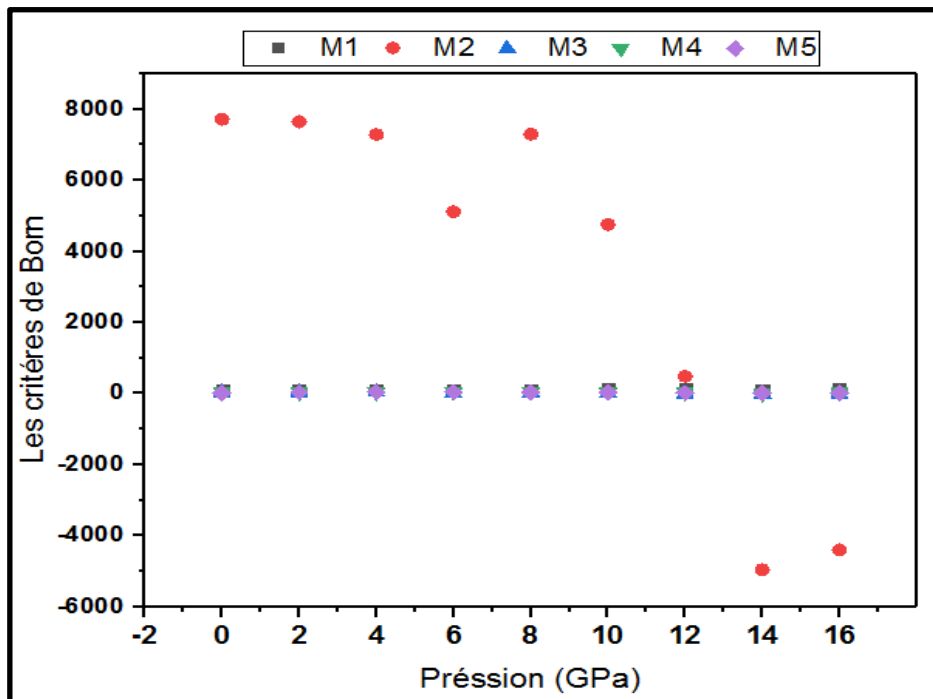


Figure (III.13) : Evolution des conditions de stabilité mécanique en fonction de la pression pour la structure CuAlSe₂ dans sa phase tétragonale.

Tableau (III.10) : conditions de stabilité mécanique.

Pression(GPa)	0	2	4	6	8	10	12	14	16
<i>M</i> ₁	91,2	96,83	95,01	118,2	121,44	125,68	128,2	122,79	128,73
<i>M</i> ₂	7715	7642	7279	5109	7288	4756	489	-4953	-4394
<i>M</i> ₃	37,24	37,65	42,43	18,2	26,06	11,44	-1,11	-11,97	-2,59
<i>M</i> ₄	30,42	38,15	39,56	44,62	45,65	32,82	28	4,82	28,08
<i>M</i> ₅	15,9	37,7	39,81	44,6	39,14	24,41	17,3	10,5	13,51

Références bibliographiques du chapitre III

- [1]. Dovesi, R., et al., CRYSTAL09 user's manual. University of Torino, Torino, 2009. 220(2005): p. 571.
- [2]. Hohenberg, P. and W. Kohn, Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 1964. 136(3B): p. B864.
- [3]. Kohn, W. and L.J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 1965. 140(4A): p. A1133.
- [4]. Ashcroft, N.W. and N.D. Mermin, *Physique des solides*. 2012: EDP sciences.
- [5]. Vanderbilt, D. and R. King-Smith, Electric polarization as a bulk quantity and its relation to surface charge. *Physical Review B*, 1993. 48(7): p. 4442.
- [6]. Feynman, R.P., Forces in molecules. *Physical Review*, 1939. 56(4): p. 340.
- [7]. *Inorganic Materials (USSR)* (see: *Izv.Akad.Nauk,Neorg.Mater.*) (1994), 30(9), 1056-1058
- [8]. ZENASNI, M., Etude Ab-initio des propriétés structurales, électroniques, élastiques et thermodynamiques des solutions solides $Pb_{1-x}CexY$ (Y= S, Se, Te). 2018.
- [9]. Bairamov, B., et al., High power gain for stimulated Raman amplification in $CuAlS_2$. *Journal of applied physics*, 1996. 80(10): p. 5564-5569.
- [10]. Reshak, A., M. Brik, and S. Auluck, Dispersion of the linear and nonlinear optical susceptibilities of the $CuAl(S_{1-x}Se_x)_2$ mixed chalcopyrite compounds. *Journal of Applied Physics*, 2014. 116(10): p. 103501.
- [11]. Errandonea, D. and F.J. Manjon, Pressure effects on the structural and electronic properties of ABX_4 scintillating crystals. *Progress in Materials Science*, 2008. 53(4): p. 711-773.
- [12]. Abdellaoui, A., et al., Structural phase transition, elastic properties and electronic properties of chalcopyrite $CuAlX_2$ (X= S, Se, Te). *Journal of Alloys and Compounds*, 2009. 487(1-2): p. 206-213.
- [13]. Benmakhlof, A. and A. Bentabet, First Principles Study of Structural and Elastic Properties of $BaWO_4$ Scheelite Phase Structure under Pressure. *elastic*, 2015. 4(3.50): p. 5.00.
- [14]. KHELIFA, H., Etude des propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés antiperovskites de type $XNca_3$. 2013, Université de Sétif 1-Ferhat Abbas.
- [15]. Born, M. and K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, édité par Clarendon. 1956, Oxford.
- [16]. Voigt, W., *Lehrbuch der kristallphysik*. Vol. 962. 1928: Teubner Leipzig.
- [17]. Reuss, A., Berechnung der fließgrenze von mischkristallen auf grund der plastizitätsbedingung für einkristalle. *ZAMM-Journal of Applied Mathematics and Mechanics/Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik*, 1929. 9(1): p. 49-58.
- [18]. Hill, R., The elastic behaviour of a crystalline aggregate. *Proceedings of the Physical Society. Section A*, 1952. 65(5): p. 349.
- [19]. Pugh, S., XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 1954. 45(367): p. 823-843.

- [20]. Haines, J., J. Leger, and G. Bocquillon, Synthesis and design of superhard materials. Annual Review of Materials Research, 2001. 31(1): p. 1-23.
- [21]. Kumar, R.S., et al., Structural studies of CuAlSe₂ and CuAlS₂ chalcopyrites at high pressures. Journal of alloys and compounds, 2000. 312(1-2): p. 4-8.
- [22]. Popescu, C., et al., Pressure-induced phase transformation in zircon-type orthovanadate SmVO₄ from experiment and theory. Journal of Physics: Condensed Matter, 2016. 28(3): p. 035402.

Conclusion générale

Conclusion générale

Au cours de ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques du composé ternaire CuAlSe_2 dans la phase tétragonale appartient a la famille de type chalcopyrite a pression nul et sous l'effet de pression hydrostatique. L'étude a été conduite dans un cadre théorique en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et l'approche des pseudo-potentiels et des ondes planes implémentées dans le code CASTEP. Pour traiter le terme d'échange-corrélation et calculer les diverses propriétés, l'approximation du gradient généralisé GGA-PBE a été utilisé. Pour améliorer les propriétés électroniques et de l'énergie du gap, nous avons adopté une deuxième approche dans laquelle nous avons fait recourir à une fonctionnelle hybride formulée par Heyd, Scuseria, et Enzerhof HSE06. Les résultats de notre étude sont résumés comme suit :

- ✚ Les paramètres de maille obtenue à pression nul sont en bon accord avec l'expérience.
- ✚ Les propriétés électroniques calculées dans les deux approximations GGA-PBE et HSE06, montrent que le composé CuAlSe_2 est un semi-conducteur à gaps directs ($\Gamma-\Gamma$) . Alors que la dispersion de la structure des bandes d'énergies dans les deux approches GGA-PBE et HSE06 sont identiques, une meilleure séparation des bandes est constatée dans l'approche de la fonctionnel hybride HSE06. L'analyse de la densité d'états montre que le gap de 2.415 eV vient des états Cu-d et Se-p.
- ✚ Les constants élastiques calculés confirment la stabilité mécanique de notre matériau CuAlSe_2 dans la structure tétragonale.
- ✚ La valeur du rapport B/G calculée de composé considéré est égal 2.54, indique que notre matériau est ductile.
- ✚ Pour les propriétés optiques ce composé est caractérisé par un grand coefficient d'absorption dans le domaine d'ultra-violet.
- ✚ Les résultats de calcul de l'effet de pression montrent que les paramètres de maille décroissent avec la pression, cette décroissance est quadratique.
- ✚ Et enfin, d'après l'évolution des constantes élastiques C_{11} , on a montré un changement de phase à 12GPa qui concorde bien avec les résultats expérimental de Roa et al [1].

Référence

- [1]. Roa, L., et al., Optical absorption and Raman scattering measurements in CuAlSe₂ at high pressure. *physica status solidi (b)*, 1996. 198(1): p. 99-104.

الملخص

باستخدام البرنامج (CASTEP) الذي يستعمل الطريقة الشبه كمونيه ، واستنادًا إلى نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) ، نقوم بحساب الخواص الهيكلية والإلكترونية والمرنة والبصرية لمركب CuAlSe_2 الثلاثي في الطور الرباعي الذي ينتمي لعائلة الكالكوبريت. عند صفر ضغط وسلوك هذه الخصائص مع ضغط يصل إلى 16 GPa. يتم إجراء العمليات الحسابية في إطار نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) باستخدام تقريبات GGA PBE و HSE06 ، تتفق نتائجنا جيدًا مع البيانات التجريبية والنظرية الأخرى المتاحة.

الكلمات المفتاحية: حساب ab initio ، DFT ، الكالكوبيرايت ، CuAlSe_2 ، الخواص الهيكلية ، الإلكترونية ، المرنة والبصرية ، الضغط

Abstract

Using the program (CASTEP) which uses the pseudo-potential method, based on density functional theory (DFT), we calculate the structural, electronic, elastic and optical properties of the CuAlSe_2 ternary compound in the tetragonal phase which belongs to the chalcopyrite family, at zero pressure and behavior of these properties with pressure up to 16 GPa. Calculations are performed as part of density functional theory (DFT) using the GGA approximation and the PBE functional. Our results are in good agreement with the other experimental and theoretical data available.

Key words: ab initio calculation, DFT, chalcopyrite, CuAlSe_2 , structural, electronic, elastic and optical properties, pressure

Résumé

En utilisant le programme (CASTEP) qui utilise la méthode de pseudo-potentiel, basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), nous calculons les propriétés structurales, électroniques, élastiques et optique du composé ternaire CuAlSe_2 dans la phase tétragonale qui appartient à la famille chalcopyrites, à pression nulle et le comportement de ces propriétés avec la pression jusqu'à 16 GPa. Les calculs sont effectués dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant l'approximation GGA et la fonctionnelle PBE. Nos résultats sont en bon accord avec les autres données des expérimentales et théoriques disponibles.

Mots clés : calcul ab initio, DFT, chalcopyrite, CuAlSe_2 , propriétés structurales, électroniques, élastiques et optique, pression