

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 عمّار ثليجي بالأغواط
UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT

كلية العلوم
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT Sciences de la Matière



Mémoire de Master

Domaine : Sciences de la matière

Filière : Physique

Option : Physique des matériaux

Par : TEMZINI RACHIDA

THEME

La biréfringence naturelle et induite par l'effet électro-optique dans les cristaux ZnS, CuAlS₂

Soutenu publiquement devant le jury composé de :

Mr. Gueddouh Ahmed M.C.A

Mr. BENGHIA Ali M.A.B

Mr. ABDELOUAHAB ABDALLAH M.A.A

Mr. DAHAME Tahar MCB

Mr. FADLA Mohamed Abdelilah E.D

Président

Examineur

Examineur

Rapporteur

Co-Rapporteur

Année Universitaire 2018-2019

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

Les plus chères personnes dans la vie :

- ✓ Mon père, *qui a été mon-ombre durant toutes les années des études.*
- ✓ Ma mère, *le symbole de tendresse qui s'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite.*
- ✓ A mon frère Mohamed et mes sœurs.
- ✓ A toute ma famille.
- ✓ A tous mes amis.
- ✓ A tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin dans la réalisation de ce travail.

Rachida

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire des Sciences des matériaux de l'université de Laghouat.

En premier lieu, je remercie ALLAH (الله) le tout puissant de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience de mener à terme ce présent travail.

Ensuite, Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mon encadreur Monsieur DAHAME Tahar, Maître de conférence-B à l'université de Laghouat pour m'avoir proposé un sujet de mémoire, ainsi que pour diriger au cours de ce travail et pour m'avoir fait bénéficier de ses compétences scientifiques, ses qualités humaines et de sa permanente disponibilité.

J'aimerais également remercier l'étudiant de doctorat Mr FADLA Mohamed Abdelilah, pour l'aide précieuse qu'il n'a cessé de m'apporter à travers ses documentations et son expérience tout le long de ce travail et aussi Mis Elhamra Fatima M.A.B.

Je tiens aussi à remercier l'ensemble des membres du jury. J'adresse toute ma reconnaissance à Monsieur Gueddouh Ahmed M.C.A à l'université de Laghouat, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire. Je tiens à exprimer ma gratitude à Monsieur ABDELOUAHAB ABDALLAH M.A.A, et monsieur BENGHIA Ali M.A.B à l'Université de Laghouat d'avoir accepté d'être examinateur de ce travail et pour le temps et l'énergie qu'ils ont dédiés à la lecture et à la correction de mon manuscrit. Enfin, Nous remercions tous nos enseignants du Département des Sciences de la matière, et une mention Spéciale de Mes plus sincères Remerciements vont également à Monsieur BENGHIA Ali, qui ont enrichit notre formation et j'adresse mes vives reconnaissances à tous les membres du laboratoire des Sciences des matériaux de l'université de Laghouat et une mention spéciale de Mr. DEHINA Bachir. Je remercie également tous mes collègues et mes amis pour leur soutien, leur présence, et leur encouragement.

Merci à tous et à toutes.

Table des matières

Liste des abréviations	i
La liste des tableaux.....	ii
La liste de figures	iii
Introduction Générale	3
I. CHAPITRE I Généralité sur les matériaux $A^{II}B^{VI}$, $A^I B^{III} C_2^{VI}$ et leur application dans l'effet électro-optique	
I.1 Introduction	5
I.2 Les composés binaires $A^{II}B^{VI}$	5
I.2.1 Propriétés structurales de composés de type IIB-VIA.....	5
I.3 Les composés ternaires $A^I B^{III} C_2^{VI}$	7
I.3.1 Propriétés structurales des composés $A^I B^{III} C_2^{VI}$	8
I.4 Propriétés électroniques	10
I.4.1 La structure de bande	10
I.4.1.1 Gap direct et gap indirect.....	10
I.5 Propriétés optiques des milieux anisotropes	11
I.5.1 Introduction :.....	11
I.5.2 L'effet électro-optique linéaire	11
I.5.3 Les milieux optiques linéaires	12
I.5.4 La classification des solides cristallins	17
I.6 Ellipsoïde des indices	18
I.6.1 Le tenseur électro-optique.....	20
I.6.2 Propriétés du tenseur électro-optique linéaire.....	20
I.6.3 Déformation de l'ellipsoïde des indices	24
I.7 Conclusion.....	27
II. CHAPITRE II Cadre théorique	
II.1 Introduction	29
II.2 Equation de Schrödinger	29
II.3 L'approximation de Born-Oppenheimer	29

Introduction Générale

II.4	L'approximation de Hartree et Hartree-Fock.....	30
II.5	La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité.....	30
II.5.1	Théorie de Hohenberg-Kohn-Sham.....	31
II.5.2	Equation de Kohn-Sham.....	31
II.5.3	Approximation de l'énergie d'échange et de corrélation.....	32
II.5.4	Théorème de Bloch et bases d'ondes planes.....	34
II.5.5	La méthode du Pseudo potentiel.....	35
II.6	Conclusion.....	35
III. CHAPITRE III Résultats et discussion		
III.1	Introduction.....	37
III.2	Détails de calcul.....	37
III.3	Etude de convergence.....	37
III.4	Propriétés structurales.....	40
III.5	Les propriétés électroniques.....	41
III.5.1	La structure des bandes.....	42
III.5.2	La densité des états électronique (DOS).....	46
III.5.3	Analyse des populations de Mulliken.....	48
III.6	Propriétés optiques.....	50
III.6.1	Relations de dispersion optique.....	50
III.6.2	Coefficients électro-optiques linéaires.....	54
III.6.3	L'Effet Pockels pour ZnS.....	54
III.6.4	L'Effet Pockels pour CuAlS ₂	56
III.7	Conclusion.....	57
Conclusion générale.....		58
Les références.....		61

Liste des abréviations

$V(r)$: *Le potentiel moyen du cristal.*

ρ_0 : *La densité de l'état fondamental.*

$[\rho(r)]$: *Fonctionnelle universelle Hohenberg et kohn.*

V_{XC} : *potentiel d'échange et corrélation (XC).*

V_H : *Potentiel de Hartree.*

T_0 : *Energie cinétique du système sans interaction.*

$V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$: *champ effectif de Hartree.*

LHI : *linéaire, homogène, et isotrope.*

LHA : *linéaire, homogène, et anisotrope.*

E/O: *électro-optique.*

PBE: *Perdew-Burke-Ernzerhof*

E_F : *Energie de fermi*

OEM : *onde électromagnétique*

cfc : *cubique à face centrée*

La liste des tableaux

Tableau I-1 propriétés structural et électronique de composés de type $A^{II}B^{VI}$.[10]	6
Tableau I-2 Propriétés structural et électronique de composés de type $A^{I}B^{III}C_2^{VI}$	10
Tableau I-3: Valeurs des indices n_o et n_e	17
Tableau I-4 : Valeurs des indices n_x , n_y et n_z	17
Tableau I-5 [27], [32]: Classe de symétrie de quelque système cristalline.	18
Tableau I-6 [39] ,[40] : Le tenseur électro-optique de quelques symétries cristallines.....	21
Tableau I-7 Effet Pockels sur un cristal GaAs.....	25
Tableau III-1 Les paramètres de maille, le groupe d'espace et le nombre atomique de chaque atome des composés ZnS et CuAlS ₂	37
Tableau III-2 les résultats de la convergence de l'énergie totale E_{tot} en fonction de l'énergie cinétique de coupure E_{cut} pour Nk-point= 2 2 2 et des Nk-point et séparation pour $E_{CUT}=400$ EV dans le compose ZnS pour l'approximation GGA-PBE.	38
Tableau III-3 <i>Convergence de l'énergie totale E_{tot} en fonction de l'énergie cinétique de coupure E_{cut} et du nombre de points k (Nkpt) et Séparation avec la différence relative de l'énergie pour le composé AlCuS₂</i>	<i>39</i>
Tableau III-4 <i>Les valeurs de paramètre optimisée par les codes ab-initio des deux composés ZnS et AlCuS₂.</i>	<i>41</i>
Tableau III-5 Gap calculé par l'approche GGA-PBE et les fonctionnelles hybrides HSE06, PBE0et B3LYP pour ZnS.....	44
Tableau III-6 Gap calculé par les deux approches GGA-PBE et la fonctionnelle hybride HSE06 pour CuAlS ₂	45
Tableau III-7 <i>L'analyse de population de Mulliken et la contribution électronique atomique de composé ZnS en (e^-).....</i>	<i>49</i>
Tableau III-8 <i>L'analyse de population de Mulliken et la contribution électronique atomique de composé AlCuS₂ en (e^-).....</i>	<i>50</i>
Tableau III-9 L'indice de réfraction statique principale et la fonction diélectrique de ZnS.	52
Tableau III-10 L'indice de réfraction statique principale et la fonction diélectrique et la biréfringence de CuAlS ₂ dans les différentes x, y, z par LDA-ABINIT (GGA-CASTEP)54	54
Tableau III-11 Les coefficients électro-optiques de CuAlS ₂ , ZnS.	54

La liste de figures

Figure I-1 : Structure zinc blende de ZnS et le tétraèdre	6
Figure I-2 : Diagramme de substitution cationique dans les chalcopyrites.	8
Figure I-3 : structure chalcopyrite de $A^I B^{III} C_2^{VI}$	9
Figure I-4 : Transitions inter bandes a) directe b) indirecte.....	11
Figure I-5 : Structure d'une onde plane se propageant dans un milieu anisotrope	14
Figure I-6 : Schéma représentant le phénomène de la biréfringence.....	16
Figure I-7 : Coupe de la surface des indices selon un plan contenant l'axe optique, dans le cas d'un milieu uniaxe positif et négatif.	19
Figure I-8 : Surface des indices dans le milieu biaxe.	20
Figure I-9 : la présentation d'un déphasage introduit.	22
Figure I-10 : modulateur longitudinale	23
Figure I-11 : modulateur transversale	23
Figure II-1 : Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité(DFT)...	32
Figure II-2 : le potentiel et la fonction d'onde totale (tous électrons) en pointillé et le pseudo potentiel et la pseudo-fonction d'onde en contenu, le rayon de coupure(r_c).....	35
Figure III-1 : Convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie cinétique de coupure et du nombre de points k (Nkpt) et Séparation de composé ZnS.	39
Figure III-2 : Convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie cinétique de coupure pour Nk-points (331), et des du nombre de points k (Nkpt) pour $E_{cut} = 400eV$	40
Figure III-3 : la première zone de Brillouin d'une structure zinc blende selon les coordonnées des points de haute symétrie indiquée à gauche de la figure et de structure chalcopyrite est représentée à droit de la figure.....	42
Figure III-4 : la structure de bande pour le composé ZnS.	43
Figure III-5 : La structure de bande pour le composé $AlCuS_2$	45
Figure III-6 : La densité d'état électronique totale et partiel de composé ZnS dans la structure cubique.....	47
Figure III-7 : La densité d'état électronique totale et Partielle de composé $AlCuS_2$ calculé par l'approximation GGA-PBE.	48
Figure III-8 : La fonction diélectrique et la variation des Indice de réfraction ordinaire ($\mathbf{100}=\mathbf{010}=\mathbf{001}$) en fonction de fréquence pour le composé ZnS.	52
Figure III-9 : La fonction diélectrique et la variation des Indice de réfraction ordinaire ($\mathbf{100}=\mathbf{010}$) et extraordinaire ($\mathbf{001}$) en fonction de l'énergie pour les composé $CuAlS_2$. 53	

Introduction Général

Introduction Générale

La physique des matériaux joue un rôle de plus en plus important dans les applications technologiques, nous utilisons à chaque fois les propriétés optiques, électroniques et la fabrication de nouveaux matériaux pour faire des expériences ou pour les utiliser dans la vie de tous les jours. Dans notre cas, nous allons nous intéresser à la détermination des nouveaux indices optiques des matériaux grâce à une technique particulière, la biréfringence induite par l'effet électro optique pour deux matériaux ZnS et CuAlS₂. Ils seront qualifiés comme des milieux optiquement anisotropes et ils sont sujets d'un grand nombre de phénomènes optiques (double et multi-réfraction, polarisation etc.) qu'on utilise ensuite dans des éléments optiques variés (polariseurs, filtres biréfringents, lames retardatrices, compensateurs).

Le manuscrit de ce travail de mémoire est organisé comme suit : Dans le premier chapitre nous présentons les matériaux utilisés avec la description de leurs propriétés physiques générales et l'importance de leurs applications. On présentera par la suite un rappel sur les notions les plus importantes dans l'optique linéaire, la biréfringence provoquée par l'effet électro-optique linéaire (effet Pockels) dans les matériaux isotropes (ZnS) et anisotropes (CuAlS₂). Le deuxième chapitre, traite le principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et les approximations employées pour résoudre les équations de Kohn-Sham. Dans le troisième chapitre nous présenterons les résultats de nos calculs concernant les différentes propriétés avec des discussions appropriées à propos des composés ZnS et CuAlS₂ et des interprétations ainsi que des comparaisons avec certains travaux théoriques et expérimentaux disponibles dans la littérature. Finalement, notre travail est achevé par une conclusion générale résumant nos résultats les plus importants.

I. CHAPITRE I

**Généralité sur les matériaux $A^{II}B^{VI}$, $A^I B^{III} C_2^{VI}$
et leur application dans l'effet électro-optique**

CHAPITRE I Généralité sur les matériaux $A^{II}B^{VI}$, $A^I B^{III} C_2^{VI}$ et leur application dans l'effet électro-optique

I.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présenterons les propriétés électroniques et optiques des familles des matériaux $A^{II}B^{VI}$, $A^I B^{III} C_2^{VI}$. De plus, nous décrirons certains phénomènes optiques objet de cette étude, à savoir l'effet électro-optique (effet Pockels).

I.2 Les composés binaires $A_{II}B_{VI}$

Les composés binaires $A^{II}B^{VI}$ sont des composés constitués de deux éléments, dont A est un élément du groupe II du tableau périodique tels que : Zinc (Zn), Mercure (Hg) et Cadmium (Cd) et l'élément B du groupe VI : Oxygène (O), Soufre (S), Tellure (Te) et Sélénium (Se). Tous ces éléments peuvent former entre eux des composés binaires comme par exemples : Oxydes (ZnO, CdO), Sulfures (ZnS, CdS), Séléniures (ZnSe, CdSe), Tellurures (ZnTe, CdTe)[1].

A l'heure actuelle, les composés $A^{II}B^{VI}$ jouent un rôle nécessaire dans l'industrie à cause de leurs propriétés physico-chimiques très remarquables[2]. Ils présentent une large bande interdite ($E_g \geq 3\text{eV}$) [3], une transmittance supérieure à 80% dans le visible. En plus, ils sont très abondants sur Terre. Ceci est un atout indéniable permettant la réduction de leurs coûts de production. Un grand effort a été effectué pour exploiter leurs propriétés optiques et électriques dans le domaine optoélectronique et la microélectronique [1,4], ils sont utilisés comme d'excellents matériaux pour l'optique linéaire[5] avec leur bonne activité dans le domaine de la conversion photovoltaïque[1].

La majorité des composés IIB-VIA sont utilisés dans des dispositifs optoélectroniques (Appareils cellulaires solaires, les afficheurs électroluminescents[6], modulateurs électro-optiques[7] et Diodes lumineuses[6]), Photonique (cellule photovoltaïque, Photo luminescence[6], Photo catalyseur[7]) et Optique (Réflecteur diélectrique, Optical filtres[6], capteurs optiques[7]) et électronique (transistors à effet de champ[7]).

I.2.1 Propriétés structurales de composés de type IIB-VIA

Les composés, ZnSe, ZnTe, CdTe, HgSe et HgTe, cristallisent dans la structure Zinc-blende, tandis que les composés CdS et CdSe cristallisent dans la structure Wurtzite. Seul HgS cristallise dans la structure Rocksalt (NaCl)[8]. Le sulfure de zinc (ZnS) cristallise dans deux systèmes, le système cubique qui le plus stable et le système

CHAPITRE I Généralité sur les matériaux $A^{II}B^{VI}$, $A^{I}B^{III}C_2^{VI}$ et leur application dans l'effet électro-optique

hexagonal[6], La différence entre les deux structures est due à l' arrangement des atomes[9].

I.2.1.1 La structure Zinc blende

C'est une structure cubique du type diamant, son groupe d'espace est $F\bar{4}3m$ numéro (216), les quatre atomes de carbone placés à l'intérieur sont remplacés des atomes d'un autre élément. Dans le cas de ZnS (Figure I-1) les quatre atomes de soufre S (en jaune) occupent les sites tétraédriques et les atomes du zinc (en gris) occupent les positions (0, 0,0), (0,1/2,1/2), du réseau cfc et la distance d'équilibre est donnée par :

$$R_c + R_a = \frac{\sqrt{3}}{4} a; \text{ou } a \text{ représente le paramètre de maille}[3].$$

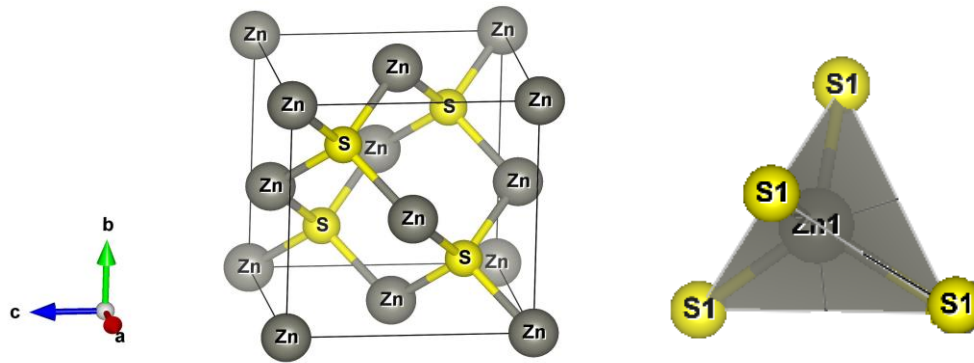


Figure I-1 : Structure zinc blende de ZnS et le tétraèdre

Dans le Tableau I-1, nous résumons quelques informations sur les propriétés structurales ainsi que les gaps de quelques composés $A^{II}B^{VI}$.

Tableau I-1 propriétés structurale et électronique de composés de type $A^{II}B^{VI}$. [10]

Composés	ZnS	ZnSe	ZnTe	CdS	CdSe	CdTe
Gap Exp (eV)	3.74	2.71	2.39	2.5	1.82	1.60
Gap cal LDA (eV)	1.732	1.001	1.255	0.917	0.381	0.598
Gap cal GGA (eV)	1.721	0.982	1.041	1.013	0.471	0.524
Paramètre a (Å)	5.411	5.669	6.089	5.830	5.084	6.48

Dans ce travaille on a choisi le composé ZnS grâce à sa large bande interdite.

CHAPITRE I Généralité sur les matériaux $A^{II}B^{VI}$, $A^I B^{III} C_2^{VI}$ et leur application dans l'effet électro-optique

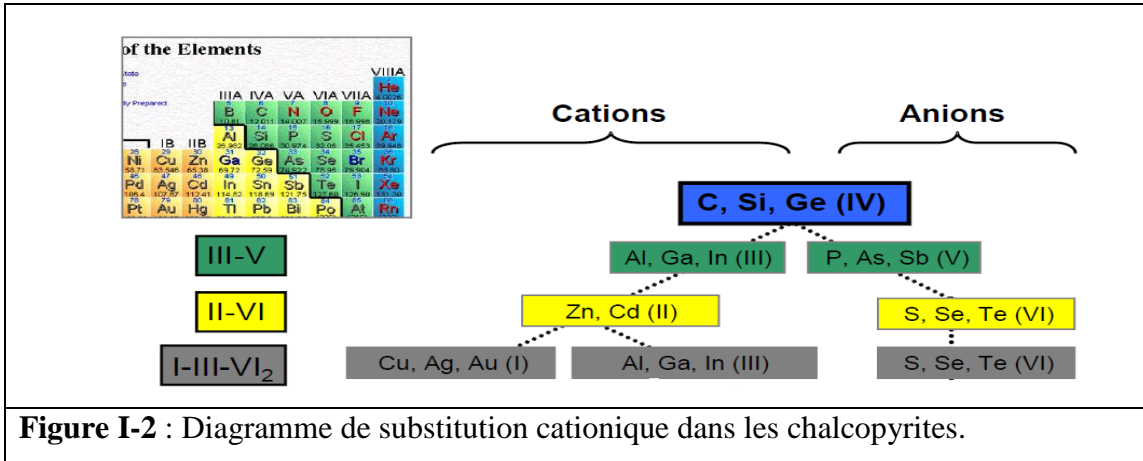
I.2.1.1.1 Les caractéristiques de sulfure de zinc ZnS

On a constaté d'après notre recherche bibliographique que ZnS possède plusieurs caractéristiques très intéressantes telles que: la bonne stabilité thermique, la haute mobilité électronique [2]($750\text{cm}^2/\text{vs}$), sa grande transmittances du au large gap concernant les photons a haute énergie, son important indice de réfraction, l'énergie de liaison d'exciton qui est relativement élevée (34 meV)[11],et grande transparence dans le domaine visible au proche IR[1], Il a aussi un Module de cisaillement très grand ~ 45.5 Gpa (indique la stabilité de cristal)[11]. De plus, il est non toxique[9,11] et pas cher[9].

I.3 Les composés ternaires $A^I B^{III} C_2^{VI}$

Les matériaux $A^I B^{III} C_2^{VI}$ sont des composés formés d'un élément de la colonne IB, un élément de la colonne IIIA et un élément de la Colonne VIA de la classification périodique de Mendeleïev [12]. Il existe 36 composés ternaires chalcopyrite connus qui sont des combinaisons de : ($A^I = \text{Cu}, \text{Ag}$), ($B^{III} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Ti}$) et ($C^{VI} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$)[13]. Les composés de structure de type chalcopyrite $A^I B^{III} C_2^{VI}$ font toujours l'objet de nombreux travaux expérimentaux et théoriques[14]. Ils constituent une extension naturelle des composés de structure Zinc Blende (IIB-VIA) dont ils découlent cristallographiquement. En effet ces matériaux peuvent être considérés comme un empilement alterné dans la structure Zinc Blende entre les deux cations IB et IIA à la place de IIB (Figure I-2)[15]donnant une naissance à une nouvelle structure riche en propriétés physiques tell que : basses symétries, grande stabilité, grand coefficient optique...etc. [12].

CHAPITRE I Généralité sur les matériaux $A^{II}B^{VI}$, $A^I B^{III} C_2^{VI}$ et leur application dans l'effet électro-optique



Les composés $A^I B^{III} C_2^{VI}$ jouent un grand rôle dans les applications de l'optoélectronique comme des matériaux pour les cellules solaires[16], les convertisseurs d'énergie solaire, les diodes électroluminescentes, les détecteurs ainsi dans les dispositifs photovoltaïques[13].

Le nom chalcopyrite, vient du grec "chalkos" signifiant minéral naturel de cuivre et du mot "pur" signifiant feux.

De nombreux calculs théoriques ont été effectués dans les années 1990 et qui traitaient les propriétés structurales, électroniques et thermodynamiques des composés chalcopyrites, en particulier, ceux de Jaffe et Alex Zunger[17].

I.3.1 Propriétés structurales des composés $A^I B^{III} C_2^{VI}$

Généralement, un composé ternaire $A^I B^{III} C_2^{VI}$, peut être considéré comme la combinaison de deux structures Zinc-Blende interpénétrés avec un changement de groupe de symétrie du ($F\bar{4}3m$) au ($I\bar{4}2d$) caractérisant ainsi une structure quadratique[14] non Centro-symétrique[18], pour ces types de cristaux comme ex: la structure de $CuAlS_2$ est obtenue à partir de la structure cubique des matériaux (ex : ZnS) en occupant les emplacements de Zn alternativement par Cu et Al (Figure I-3).

La structure chalcopyrite, possède une forme plus ordonnée que celle de la sphalérite, son réseau est décrit par une maille parallélépipédique rectangulaire de paramètres a , a et c avec ($c = 2a$). Cette structure générée est légèrement déformée. En effet ces modifications structurales s'expriment sous un déplacement anionique μ qui est donné par la relation (I-1) [12, 14, 17].

$$\mu = \frac{1}{4} - \frac{R_{BC}^2 - R_{AC}^2}{a^2} \quad (I-1)$$

CHAPITRE I Généralité sur les matériaux $A^{II}B^{VI}$, $A^I B^{III} C_2^{VI}$ et leur application dans l'effet électro-optique

Le paramètre μ n'influe que sur les distances entre premier voisin (R_{AC} et R_{BC}). La différence des rayons entre les cations et l'anion génèrent une distorsion η dans la maille élémentaire formant la structure quadratique qui est caractérisée par :

$$\eta = \frac{c}{2a} \quad (I-2)$$

Les distances entre deux proches voisins sont données alors par les relations (I-3) et (I-4) [12, 14, 17]:

$$R_{BC} = a \left[\left(\mu - \frac{1}{2} \right)^2 + \left(\frac{1 + \eta^2}{16} \right) \right]^{1/2} \quad (I-3)$$

$$R_{AC} = a \left[\mu^2 + \left(\frac{1 + \eta^2}{16} \right) \right]^{1/2} \quad (I-4)$$

Les positions des atomes dans la maille chalcopyrite ABC_2 sont : A : $(0,0,0)$; $(0, \frac{a}{2}, \frac{c}{4})$,
 B : $(\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, 0)$; $(\frac{a}{2}, 0, \frac{c}{4})$, C : $a(\frac{1}{4} + u), \frac{a}{4}, \frac{c}{8}$; $(a(\frac{3}{4} - u), \frac{3a}{4}, \frac{c}{8})$
 ; $(\frac{a}{4}, a(\frac{3}{4} + u), \frac{3c}{8})$; $(\frac{3a}{4}, a(\frac{1}{4} - u), \frac{3c}{8})$ avec $\mu = 0.275$ dans $CuAlS_2$ [17] .

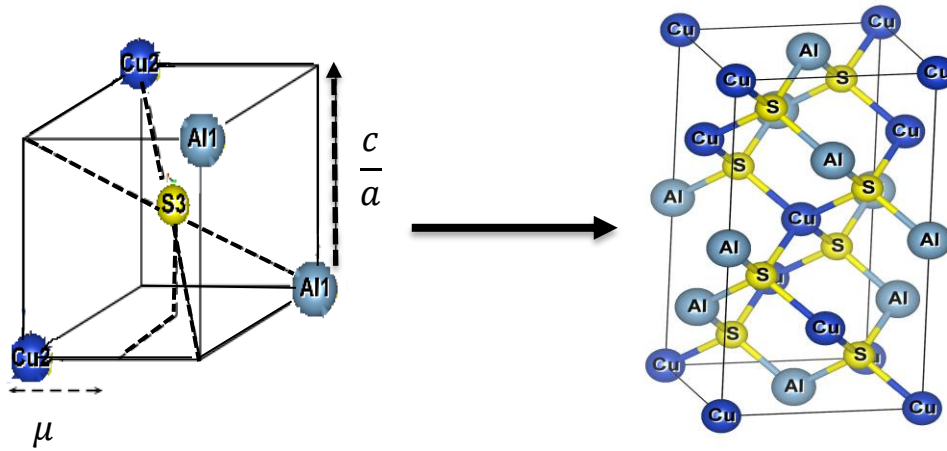


Figure I-3 : structure chalcopyrite de $A^I B^{III} C_2^{VI}$

Dans le Tableau I-2 nous résumons quelques informations sur les propriétés structurales ainsi que sur la valeur de l'énergie de gap des quelques composés $A^I B^{III} C_2^{VI}$.

CHAPITRE I Généralité sur les matériaux $A^{II}B^{VI}$, $A^{I}B^{III}C_2^{VI}$ et leur application dans l'effet électro-optique

Tableau I-2 Propriétés structural et électronique de composés de type $A^{I}B^{III}C_2^{VI}$

Ternaire	a (Å)	c (Å)	Eg(eV)
CuGaS ₂	5.3499 ^a	10.47 ^a	2.43 ^a ; 1.25 ^b
CuAlSe ₂	5.606 ^a	10.90 ^a ; 11.0291 ^b	2.67 ^a 1.4 ^b
CuGaSe ₂	5.607 ^a	10.99 ^a	1.68 ^a ; 0.48 ^b
AgGaS ₂	5.755 ^a ; 5.7742 ^b		2.65 ^a ; 0.9455 ^b
CuInS ₂	5.517 ^a	11.06 ^a	1.53 ^a ; 0.14 ^b
CuAlS ₂	5.31 ^a ; 5.2868 ^b	10.42 ^a ; 10.4268 ^b	3.49 ^a , 2.2 ^b

a : expérimentale [19]; b : calcul[18]

Dans ce travail nous avons choisi le composé CuAlS₂ pour étudier quelques propriétés optiques liées à sa large bande interdite.

I.4 Propriétés électroniques

L'analyse de la structure électronique d'un composé permet de préciser son caractère (isolant, conducteur ou semi-conducteur) ainsi que la nature précise des liaisons entre atomes qui le constituent[20].

I.4.1 La structure de bande

La structure de bande d'énergie exploite les états d'énergie possibles des électrons en fonction de leurs vecteurs d'onde. Ils sont représentés dans l'espace réciproque, dans des directions de plus hautes symétries de la première zone de Brillouin échantillonnée. Son spectre se divise en deux intervalles, le premier se situe au-dessous de niveau de Fermi qui présente la bande de valence (BV) et le deuxième se place au-dessus de celui-ci et présente la bande de conduction (BC). L'intervalle qui sépare le maximum de BV et le minimum de BC s'appelle la bande interdite. C'est cette zone qui détermine principalement les propriétés électroniques et optiques.

I.4.1.1 Gap direct et gap indirect

Si le maximum de la bande de valence coïncide avec le minimum de la bande de conduction pour un même point k, le matériau est dit à gap direct. Si non il est indirect (la Figure I-4)[6].

CHAPITRE I Généralité sur les matériaux $A^{II}B^{VI}$, $A^I B^{III} C_2^{VI}$ et leur application dans l'effet électro-optique

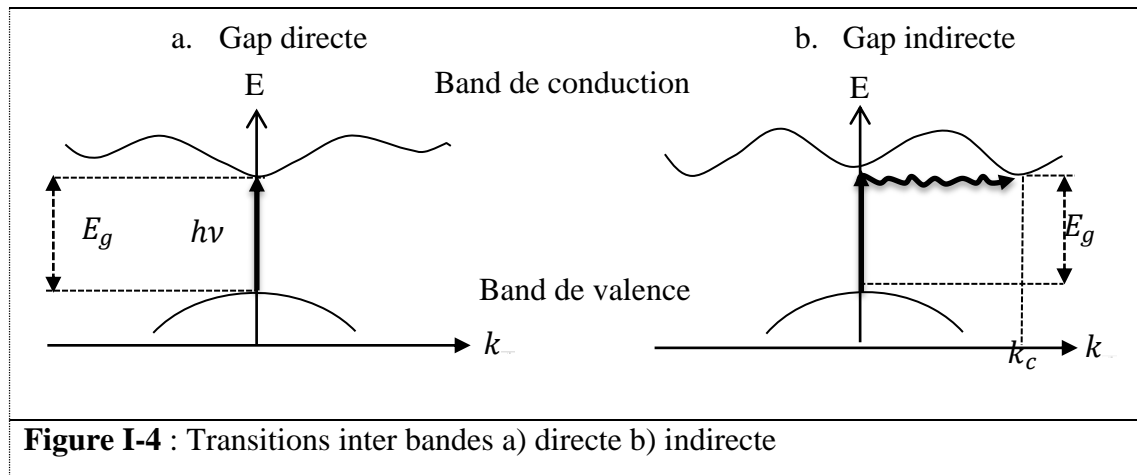


Figure I-4 : Transitions inter bandes a) directe b) indirecte

Les matériaux CdTe, ZnS, CdSe, ZnSe, ZnS[21], Cu(Ga,In) S_2 , Cu(Ga,In)Se $_2$, CuAlSe $_2$, CuAlS $_2$ [17] sont des matériaux à gap direct qui se situe au point Gamma Γ [17, 21].

I.5 Propriétés optiques des milieux anisotropes

I.5.1 Introduction :

L'optique est la branche de la physique qui traite l'interaction de la lumière avec la matière. En général, cette interaction ne dépend pas de l'intensité d'illumination. Les ondes lumineuses sont alors de faible intensité et n'interagissent pas entre elles lorsqu'elles pénètrent et se propagent dans un milieu. Ceci est le domaine de l'optique dite linéaire[22]. Certaines propriétés optiques des matériaux sont changés lorsqu'ils sont soumis à un champ électrique (ou bien tension électrique); ceci s'appelle l'effets électro-optiques[23].

I.5.2 L'effet électro-optique linéaire

On l'appelle généralement: Effet Pockels (du nom: Friedrich Pockels qui le découvrit en 1893), C'est la méthode la plus utilisée et développée[23]. Cet effet est décrit par une variation linéaire de l'indice de réfraction de certains milieux sous l'effet d'un champ électrique externe lorsque la biréfringence, qui représente la variation de l'indice de réfraction est proportionnelle au champ électrique appliqué [23,24]. Cet effet n'existe, que dans les cristaux non Centro symétriques[24].

CHAPITRE I Généralité sur les matériaux $A^{II}B^{VI}$, $A^I B^{III} C_2^{VI}$ et leur application dans l'effet électro-optique

Dans un milieu biréfringent (anisotrope)[23], Ou soi-disant milieu à double réfraction, l'indice de réfraction n'est pas unique, il dépend des directions de propagation des ondes et de polarisation du rayon lumineux[25,26].

I.5.3 Les milieux optiques linéaires

I.5.3.1 Milieu diélectrique

Nous considérons que tout milieu sans charges libres ($\vec{\rho}_{\text{libre}} = 0$) ni courants libres ($\vec{J}_{\text{libre}} = 0$), ne possédant pas de propriété magnétique ($\vec{M}=0$) est un milieu diélectrique. Dans ce type de milieu, la densité de polarisation \vec{P} est liée au champ électrique \vec{E} de l'onde électromagnétique par la relation (I-5).

$$\vec{P} = \varepsilon_0 [\chi] \vec{E} \quad (\text{I-5})$$

La grandeur $[\chi]$ susceptibilités diélectrique veut dire que χ est tensorielle [25].

I.5.3.2 Milieu diélectrique linéaire, homogène, et isotrope

Dans un milieu isotrope les propriétés optiques sont les mêmes dans toutes les directions [26, 27]. Tels que : les gaz, les liquides ordinaires, les solides vitreux, comme le Verre, Eau...etc. Les matériaux cristallisés dans les systèmes cubique comme par exemple : ZnS, ZnSe, GaAs, AlAs...etc. Le champ électrique \vec{E} est colinéaire à l'excitation électrique \vec{D} : ils sont liés par la relation (I-6).

$$\vec{D} = \varepsilon \vec{E} \quad (\text{I-6})$$

Où ε est la permittivité du diélectrique, qui représente un scalaire. Il est commode d'exprimer en fonction de ε_0 par : $\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r$, ou ε_r est la permittivité relative du milieu, appelée également constante diélectrique. L'indice de réfraction défini par (I-7) [26]:

$$n^2 = \varepsilon_r \quad (\text{I-7})$$

I.5.3.2.1 Propagation des OEM dans milieu diélectrique LHI

La propagation des ondes électromagnétiques dans un milieu linéaire homogène isotrope est gérée par les équations de Maxwell (I-8), (I-9), (I-10) et (I-11) [28]:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = \vec{\rho}_{\text{libre}} = \vec{0} \quad (\text{I-8})$$

CHAPITRE I Généralité sur les matériaux $A^{II}B^{VI}$, $A^I B^{III} C_2^{VI}$ et leur application dans l'effet électro-optique

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = \vec{0} \quad (I-9)$$

$$\vec{\nabla} \wedge \vec{H} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \vec{J}_{\text{libre}} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (I-10)$$

$$\vec{\nabla} \wedge \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (I-11)$$

I.5.3.2.2 Milieu diélectrique LHA

Dans ce type de milieu, les directions ne sont pas équivalentes et le champ électrique \vec{E} n'est pas colinéaire à l'excitation électrique \vec{D} et la relation (I-7) s'écrit comme suit :

$$\vec{D} = [\varepsilon] \vec{E} \quad (I-12)$$

Où $[\varepsilon]$ est un tenseur de rang 2.

Tous les éléments de $[\varepsilon]$ sont réels, symétriques et il est présenté par une matrice 3x3 dans une base quelconque. Ainsi, si on prend comme base principale, celle constitué des axes principaux du milieu, le tenseur $[\varepsilon]$ devient diagonalisable et donc tous les éléments hors diagonale sont nuls[26,29]. Alors [30]:

$$[\varepsilon] = \varepsilon_0 [\varepsilon_r] = \begin{bmatrix} \varepsilon_x & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_y & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_z \end{bmatrix} = \varepsilon_0 \begin{bmatrix} n_x^2 & 0 & 0 \\ 0 & n_y^2 & 0 \\ 0 & 0 & n_z^2 \end{bmatrix} \quad (I-13)$$

I.5.3.3 Structure d'onde dans un milieu anisotrope

A partir des équations de Maxwell (I-8), (I-9), (I-10) et (I-11) pour une onde plane de champ électrique $\vec{E} = \vec{E}_0 \exp(i(\vec{K}\vec{r} - \omega t))$, les opérateurs différentiels peuvent se simplifier de la manière suivante :

$$\frac{\partial}{\partial t} = -i\omega, \quad \vec{\nabla} = i\vec{K}, \quad \vec{\nabla} \wedge = i\vec{K} \wedge.$$

Donc les équations (I-14), (I-15), (I-16) et (I-17) s'écrivent:

$$\vec{K} \cdot \vec{D} = 0 \quad (I-14)$$

$$\vec{K} \cdot \vec{B} = 0 \quad (I-15)$$

$$\vec{K} \wedge \vec{H} = -\omega \vec{D} \quad (I-16)$$

$$\vec{K} \wedge \vec{E} = -\omega \vec{B} \quad (I-17)$$

CHAPITRE I Généralité sur les matériaux $A^{II}B^{VI}$, $A^I B^{III} C_2^{VI}$ et leur application dans l'effet électro-optique

D'après les relations (I-14), (I-15), les vecteurs \vec{D} et \vec{B} sont orthogonaux à \vec{K} , et les vecteurs \vec{E} , \vec{D} et \vec{B} forment un trièdre directe. La direction de propagation de l'énergie lumineuse est donnée par le vecteur de Poynting :

$$\vec{R} = \vec{E} \wedge \vec{H} \quad (I-18)$$

Avec \vec{R} n'est pas parallèle à \vec{K} dans tel milieu contrairement au milieu isotrope. Les vecteurs \vec{D} et \vec{K} forment le plan de polarisation et les vecteurs \vec{D} et \vec{B} forment le plan d'onde (Figure I-5)[29].

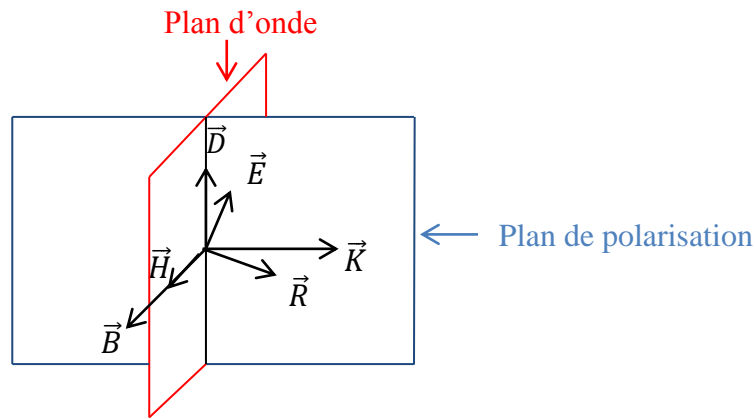


Figure I-5 : Structure d'une onde plane se propageant dans un milieu anisotrope

I.5.3.4 Comportement d'un milieu optique linéaire

Sous l'action d'un champ électrique, un milieu diélectrique va être polarisé, c'est-à-dire que les barycentres des charges positives et négatives vont être décalés. Ce décalage induit un moment dipolaire \vec{p} . Dans le cas d'un solide, on peut définir la polarisation macroscopique en un point \vec{r} , $\vec{P}(\vec{r})$ comme étant la densité de moment dipolaire (I-19):

$$\vec{P}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \vec{p} \quad (I-19)$$

Avec \vec{p} le moment dipolaire d'un volume unitaire V [14].

Dans les milieux linéaires isotropes la relation entre la polarisation induite par une onde optique est relié au champ électrique par l'équation :

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi \vec{E} \quad (I-20)$$

Où ε_0 est la permittivité du vide[29].

- Dans ce type de milieu, la susceptibilité diélectrique est définie par[31]:

$$\chi_{ij} = \chi \delta_{ij} \quad (I-21)$$

CHAPITRE I Généralité sur les matériaux $A^{II}B^{VI}$, $A^I B^{III} C_2^{VI}$ et leur application dans l'effet électro-optique

Ou δ_{ij} est le symbole de Kronecker, et la relation entre la susceptibilité diélectrique et la constante diélectrique est défini par[32] :

$$\varepsilon_r = 1 + \chi \quad (I-22)$$

La vitesse de la propagation de la lumière dans toutes les directions de l'espace sont équivalentes [26,32].

$$v = \frac{c}{n} \quad (I-23)$$

- Dans le milieu linéaire anisotrope, la relation entre \vec{P} et \vec{E} est linéaire de la forme[33]:

$$\vec{P}^l = \varepsilon_0 [\chi] \vec{E} \quad (I-24)$$

Où $[\chi]$ représente le tenseur de susceptibilité qui est liée à la constante diélectrique par [32]:

$$[\varepsilon_r] = [I] + [\chi] = \begin{bmatrix} 1 + \chi_x & 0 & 0 \\ 0 & 1 + \chi_y & 0 \\ 0 & 0 & 1 + \chi_z \end{bmatrix} \quad (I-25)$$

I.5.3.5 Les milieux uniaxes et biaxes

Un milieu anisotrope est dit uniaxe, lorsqu'il possède un seul axe optique, et biaxe s'il contient deux axes optiques[26].

I.5.3.5.1 Milieux uniaxes

Dans un tel milieu, deux indices de réfraction principaux sont égaux et différent de troisième: $n_x = n_y \neq n_z$. L'axe principal ainsi distingué est l'axe optique z. L'indice de réfraction associé à l'axe optique est appelé indice de réfraction principale extraordinaire, il est noté n_e . L'indice associé aux axes principaux x et y est appelé indice ordinaire et noté n_o [33].

Le tenseur diélectrique d'un milieu uniaxe s'écrit donc [25,32]:

$$[\varepsilon_r] = \begin{bmatrix} n_o^2 & 0 & 0 \\ 0 & n_o^2 & 0 \\ 0 & 0 & n_e^2 \end{bmatrix} \quad (I-26)$$

I.5.3.5.1.1 La Biréfringence

La biréfringence a été découverte en 1669 par le physicien Rasmus Bartholin[34]. C'est la multi réfraction du matériau c'est-à-dire que le milieu plus d'un indice de réfraction. Le phénomène est une caractéristique des milieux anisotropes. Cette anisotropie est souvent due à la structure elle-même du cristal, qui possède des axes privilégiés, des propriétés optiques vont être différentes suivant la direction de propagation. Dans un matériau, la biréfringence peut être naturelle ou provoquée par un champ électrique. Les variations d'indices de réfraction induites par effet électro-optique sont généralement très faibles [23]. L'onde électromagnétique traverse les milieux uniaxiaux avec deux vitesses différentes[35], la vitesse ordinaire v_o et la vitesse extraordinaire v_e . Ces deux vitesses sont exprimées par[31] :

$$v_{o/e} = \frac{c}{n_{o/e}} \tag{I-27}$$

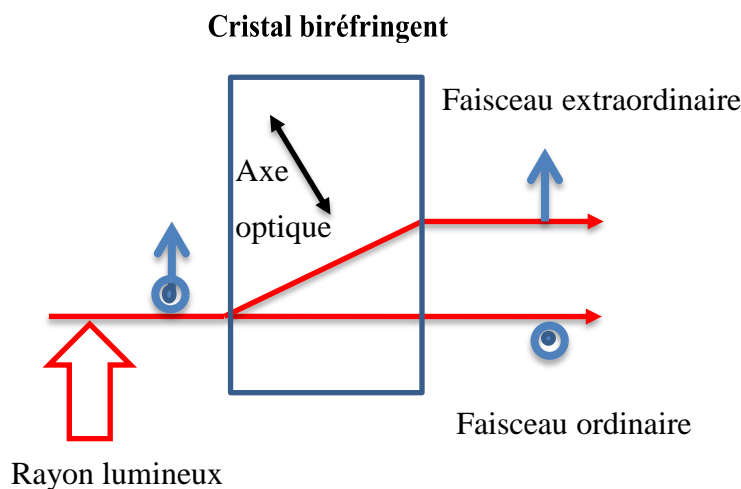


Figure I-6 : Schéma représentant le phénomène de la biréfringence

La biréfringence d'un milieu anisotrope uniaxe est la différence entre l'indice ordinaire et extraordinaire :

$$\Delta n = n_e - n_o. \tag{I-28}$$

On distingue deux cas selon le signe de la biréfringence, si $n_o < n_e$ le milieu est dit uniaxe positif, et négatif si $n_o > n_e$ [14,25].

Exemples de la biréfringence dans quelques matériaux uniaxes comme indiqué dans le Tableau I-3:

CHAPITRE I Généralité sur les matériaux $A^{II}B^{VI}$, $A^I B^{III} C_2^{VI}$ et leur application dans l'effet électro-optique

Tableau I-3: Valeurs des indices n_o et n_e

Matériau	Formule	n_o	n_e	Δn	Milieu
Calcite[36]	$CaCO_3$	1,66	1,49	-0,17	Négatif
KDP	KH_2PO_4	1,51	1,47	-0,04	Négatif
Quartz[36]	SiO_2	1,544	1,553	0,011	Positif
Rutile[36]	TiO_2	2,616	2,903	0,287	Positif

I.5.3.5.2 Milieux biaxe

Les milieux biaxes possèdent trois indices de réfraction principaux qui sont tous différents, ils sont notés en général n_x , n_y et n_z . Ils sont ordonnés par convention croissante $n_x < n_y < n_z$ ou décroissante $n_x > n_y > n_z$. La biréfringence dans ces matériaux est la différence entre n_z et n_x ($\Delta n = n_z - n_x$), dans la première convention le matériau est positive si n_y tend vers n_x et négative si n_y tend vers n_z .

Exemples de la biréfringence dans deux matériaux biaxes comme indiqué dans le Tableau I-4 :

Tableau I-4 : Valeurs des indices n_x , n_y et n_z

Matériau	Formule	n_x	n_y	n_z	Δn
Trémolite	$[Si_4O_{11}(OH)]_2 Ca_2 Mg_5$	1.552	1.582	1.588	0.006
Alexandrite	$BeAl_2O_4$	1.744	1.747	1.753	0.009

I.5.4 La classification des solides cristallins

De nombreuses propriétés intéressantes dans les matériaux solides dérivent de leur symétrie cristalline. A cause des divers arrangements des atomes dans les solides cristallins, on distingue 32 groupes de symétrie, 11 sont Centro-symétriques et 21 non Centro-symétriques. Le non Centro-symétrie est nécessaire pour induire des effets de polarisation et des effets électro-optiques[37].

L'appartenance d'un cristal à une classe optique isotrope, uniaxe ou biaxe dépend de la classe de symétrie d'orientation de sa maille cristalline, comme le montre le Tableau I-5 :

CHAPITRE I Généralité sur les matériaux $A^{II}B^{VI}$, $A^I B^{III} C_2^{VI}$ et leur application dans l'effet électro-optique

Tableau I-5 [27, 32]: Classe de symétrie de quelque système cristalline.

Système cristallin	Classe de symétrie d'orientation		Classe optique
	21 Non Centro-symétriques	11 Centro-symétriques	
Cubique($a=b=c$; $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$)	$23, \bar{4}3m, 432$	$m\bar{3}m, m\bar{3}$	ISOTROPE
Hexagonal($a=b \neq c$; $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$)	$6, \bar{6}, \frac{6}{m}, \bar{6}22, 62m$	$\frac{6}{m}mm, 6mm$	UNIAXE
Trigonal($a=b=c$; $\alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$)	$3, 3m, 32$	$\bar{3}m, \bar{3}$	
Tétragonal ($a=b \neq c$; $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$)	$4, 4mm, \bar{4}, 422, \bar{4}2m$	$\frac{4}{m}mm, \frac{4}{m}$	
Orthorhombique($a \neq b \neq c$; $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$)	$mm2, 222$	mmm	BIAXE
Monoclinique ($a \neq b \neq c$; $\alpha=\gamma=90^\circ \neq \beta$)	$m, 2$	$\frac{2}{m}$	
Triclinique ($a \neq b \neq c$; $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$)	1	$\bar{1}$	

I.6 Ellipsoïde des indices

On définit le tenseur de l'imperméabilité diélectrique comme le tenseur inverse de permittivité relative $\epsilon_{r,ij}$:

$$\mu_{ij} = \frac{1}{\epsilon_{r,ij}} = \frac{1}{n_{ij}^2} = \begin{pmatrix} \frac{1}{n_{11}^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{n_{22}^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{n_{33}^2} \end{pmatrix} \quad (I-29)$$

En l'absence du champ électrique, l'ellipsoïde des indices est décrit par l'équation générale suivante :

$$\sum_{i,j} \frac{1}{n_{ij}^2} \cdot x_i \cdot x_j = 1 \quad (I-30)$$

Les indices i, j faisant références aux coordonnées cartésiennes x, y, z .

Dans le repère propre, l'équation de l'ellipsoïde des indices peut alors se mettre sous la forme :

$$\frac{x^2}{n_{xx}^2} + \frac{y^2}{n_{yy}^2} + \frac{z^2}{n_{zz}^2} = 1 \quad (I-31)$$

CHAPITRE I Généralité sur les matériaux $A^{II}B^{VI}$, $A^I B^{III} C_2^{VI}$ et leur application dans l'effet électro-optique

En utilisant la notation contractée de Voigt qui permet de transformer les couples d'indices $\{i, j\}$ en indice simple p . Ainsi, les abréviations seront comme suit :

$(1,1) \rightarrow 1$; $(2,2) \rightarrow 2$; $(3,3) \rightarrow 3$; $(1,2)$ ou $(2,1) \rightarrow 6$; $(2,3)$ ou $(3,2) \rightarrow 4$; $(1,3)$ ou $(3,1) \rightarrow 5$.

Alors l'équation (I-31) peut être présente sous la forme :

$$\frac{x^2}{n_1^2} + \frac{y^2}{n_2^2} + \frac{z^2}{n_3^2} = 1 \quad (I-32)$$

Les relations (I-33) et (I-34) représentent les équations de l'ellipsoïde des indices d'un milieu uniaxe et biaxe respectivement[38] .

$$\frac{x^2 + y^2}{n_o^2} + \frac{z^2}{n_e^2} = 1 \quad (I-33)$$

$$\frac{x^2}{n_x^2} + \frac{y^2}{n_y^2} + \frac{z^2}{n_z^2} = 1 \quad (I-34)$$

La Figure I-7 représente les deux nappes de l'ellipsoïde des indices dans un cristal uniaxe, l'onde électromagnétique traversant ce cristal dans toutes les directions va rencontrer deux indices n_o , n_e excepté la direction de l'axe optique ou elle va rencontrer un seul indice.

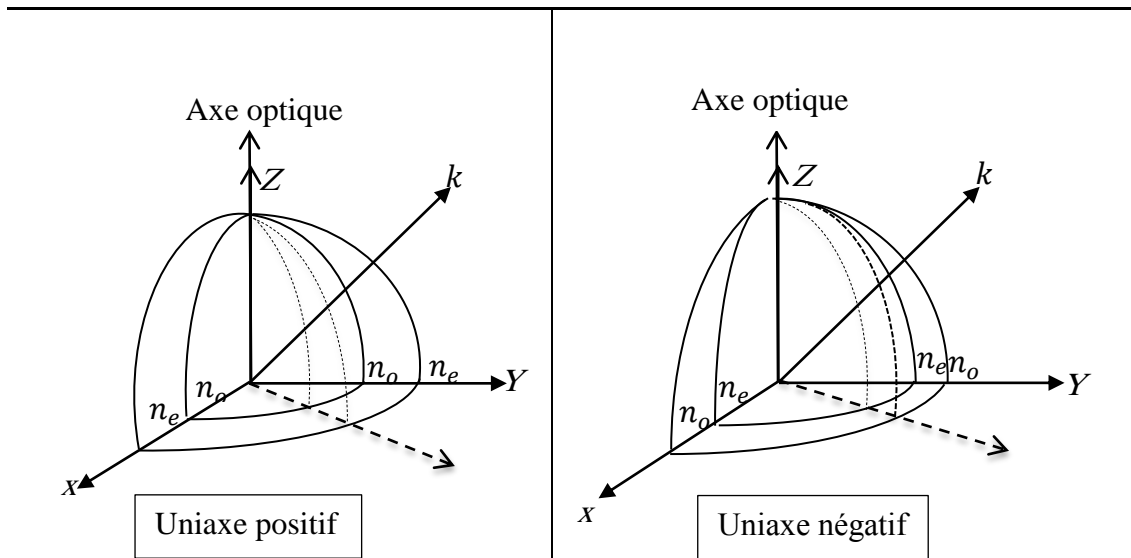


Figure I-7 : Coupe de la surface des indices selon un plan contenant l'axe optique, dans le cas d'un milieu uniaxe positif et négatif.

- Les deux nappes de ellipsoïde des indices dans un milieu biaxe s'intersectent en quatre points alignés deux a deux qui représentent les deux axes optiques.

La Figure I-8 représente la structure des deux nappes pour un quart de l'espace.

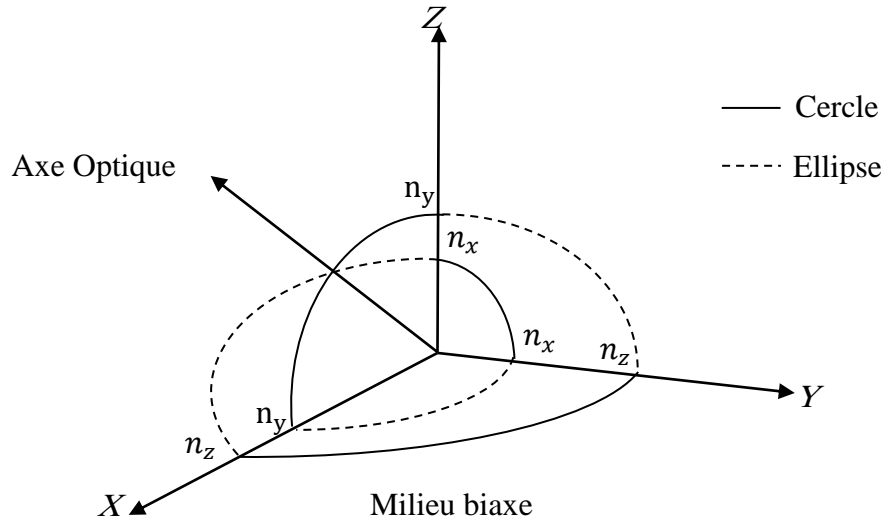


Figure I-8 : Surface des indices dans le milieu biaxe.

I.6.1 Le tenseur électro-optique

On a vu que les variations de l'indice de réfraction causés par un champ électrique sont généralement très faibles, l'effet qui va affecter aussi l'imperméabilité, dont on peut la décrire comme suit :

$$\mu_{ij}(E) = \mu_{ij}(0) + \sum_k r_{ijk} E_k + \sum_{k,l} S_{ijkl} E_k E_l + \dots \quad (I-35)$$

Les termes d'ordre supérieur sont généralement négligés et l'effet quadratique est plus souvent négligeable lorsque l'effet linéaire est présent (ce qui n'est pas toujours le cas). Dans notre travail on ne s'intéresse que par le coefficient r_{ijk} [23] .

I.6.2 Propriétés du tenseur électro-optique linéaire

La symétrie du tenseur $[\mu]$, ($\mu_{ij} = \mu_{ji}$) implique donc celle de $[r]$ par rapport aux deux premiers indices $r_{ijk} = r_{jik}$. Nous pouvons contracter aussi le tenseur $[r]$ pour en donner une représentation sous forme d'une matrice (6×3). $\mu_{ij} = \mu_{ji} = \mu_p$ et $r_{ijk} = r_{jik} = r_{pk}$; Avec la même correspondance que précédemment. Cette symétrie réduit le nombre de coefficients indépendants de $3 \times 3 \times 3 = 27$ à $6 \times 3 = 18$. Elle permet d'écrire la relation tensorielle limitée à l'ordre 1 [23].

$$\mu_{ij}(E) = \mu_{ij}(0) + \sum_k r_{pk} E_k \quad (I-36)$$

Le tenseur électro optique prend la forme générale :

CHAPITRE I Généralité sur les matériaux $A^{II}B^{VI}$, $A^I B^{III} C_2^{VI}$ et leur application dans l'effet électro-optique

$$r_{pk} = \begin{pmatrix} r_{11} & r_{12} & r_{13} \\ r_{21} & r_{22} & r_{23} \\ r_{31} & r_{32} & r_{33} \\ r_{41} & r_{42} & r_{43} \\ r_{51} & r_{52} & r_{53} \\ r_{61} & r_{62} & r_{63} \end{pmatrix} \quad (I-37)$$

Pour la plupart des classes cristallines non Centro-symétriques, il n'existe qu'un petit nombre de coefficients électro-optiques non nuls. Comme l'indique le Tableau I-6, ils ont pour valeurs typiques quelques pm/V. Par ailleurs, il apparait que l'effet électro-optique dépend des orientations du champ électrique et de la polarisation de la lumière par rapport à la coupe du cristal :

Tableau I-6 [39,40] : Le tenseur électro-optique de quelques symétries cristallines.

matériau	Symétrie/Tenseur E/O	Longueur d'onde(μm)	Coefficiente E/O(10^{-12}m/v)	Indice de réfraction		ϵ_r
				no	ne	
KDP	Tetragonal: $\bar{4}2\text{m}$, [29]	0,546	$r_{41} = r_{52}$ $= 8,77$ $r_{63} = 10,5$	1,512	1,70	45
	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ r_{41} & 0 & 0 \\ 0 & r_{41} & 0 \\ 0 & 0 & r_{63} \end{bmatrix}$					20
GaAs	Cubique: $\bar{4}3\text{m}$	1,15	$r_{41} = 1,4$	3,42	/	12
ZnS	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ r_{41} & 0 & 0 \\ 0 & r_{41} & 0 \\ 0 & 0 & r_{41} \end{bmatrix}$	0,6	$r_{41} = 2,1$	2,364	/	12

I.6.2.1 Les outils de mesure de la biréfringence

La biréfringence de certains cristaux peut être mise à profit pour manipuler la polarisation des ondes électromagnétiques, ce qui est couramment nécessaire dans les montages optiques. Dans les milieux uniaxes, la différence de vitesse de propagation de la lumière entre la composante ordinaire et la composante extraordinaire donne lieu à un retard de phase différent des composantes du champ électrique selon les axes ordinaire et extraordinaire (Voir la Figure I-9).

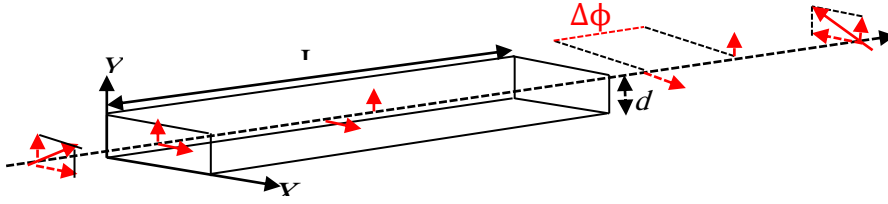


Figure I-9 : la présentation d'un déphasage introduit.

I.6.2.1.1 Lames demi-onde et quart d'onde

La lame demi-onde c'est une coupe cristalline qui induit un déphasage $\Delta\phi$ de π entre les deux composantes du champ électrique de l'onde électromagnétique traversant le cristal. La lame quart onde induit un déphasage $\Delta\phi$ de $\pi/2$ [41] .

I.6.2.1.2 Le modulateur de phase

Un modulateur est avant tout un guide d'onde réalisé avec un matériau électro optiquement actif, auquel on applique un champ électrique. On a vu que l'effet électro-optique dépend des orientations du champ électrique et de la polarisation de la lumière par rapport aux axes cristallographiques du matériau, caractérisé par son tenseur électro-optique. Donc, il existe deux types de modulation électro-optique, en configuration longitudinale (Figure I-10) pour laquelle le champ électrique est appliqué parallèlement à la direction de propagation du faisceau et il dépend de la longueur du cristal et s'exprime alors comme suit :

$$E = \frac{V}{L} \tag{I-38}$$

Où V est la tension appliquée entre les électrodes et L la longueur de cristal.

La différence de potentiel appliquée sur les deux électrodes permet de modifier l'indice de réfraction du guide d'onde par l'effet électro optique[27]. A la différence de chemin optique entre deux rayons est associée une différence de phase telle que :

$$\Delta\phi = \frac{2\pi L}{\lambda_0} |\Delta n| \tag{I-39}$$

Où λ_0 la longueur d'onde de la lumière dans le vide.

CHAPITRE I Généralité sur les matériaux $A^{II}B^{VI}$, $A^I B^{III} C_2^{VI}$ et leur application dans l'effet électro-optique

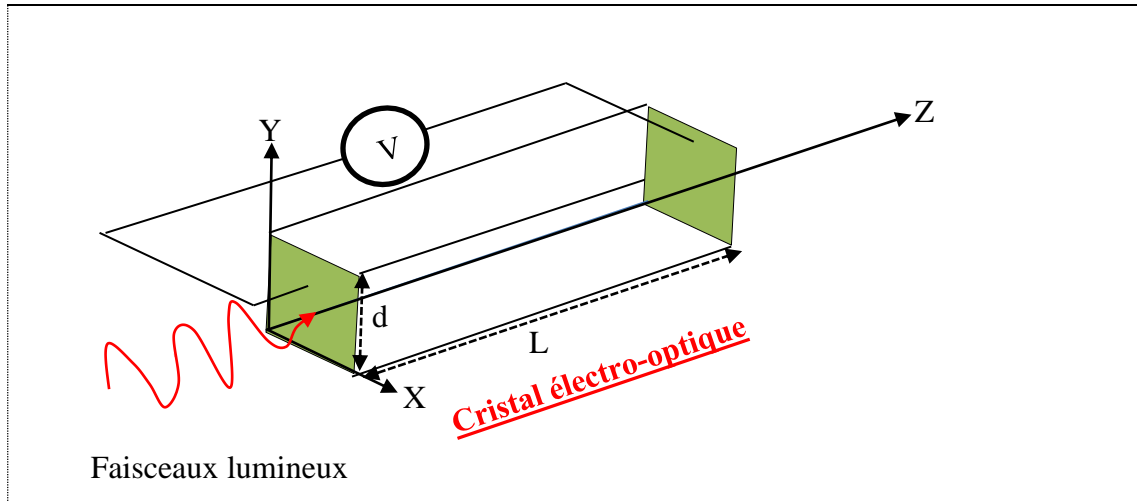


Figure I-10 : modulateur longitudinale

En configuration transversale, comme le montre la Figure I-11. Sur cette figure, l'onde optique se propage suivant l'axe z du cristal. Dans cette configuration, le champ électrique est appliqué perpendiculairement à la direction de propagation.

Il a une valeur égale à V/d . Où d est l'épaisseur du cristal. Cela donne lieu à un déphasage $\Delta\phi$ [27] :

$$\Delta\phi = \frac{2\pi L}{\lambda_0} |\Delta n| \quad (I-40)$$

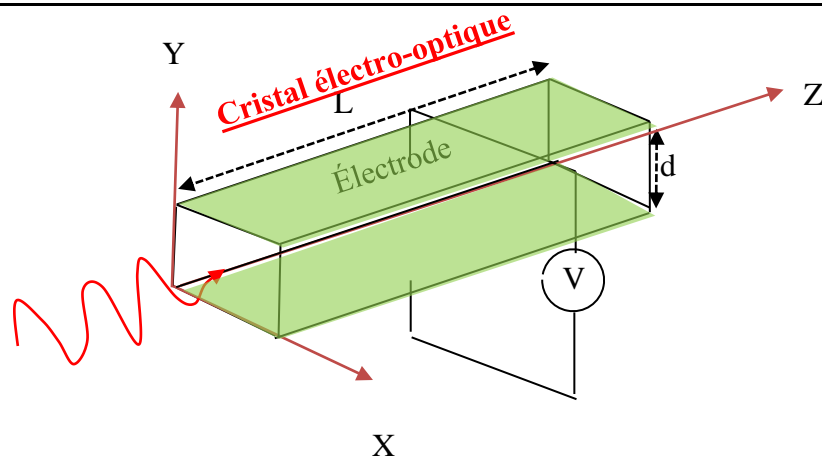


Figure I-11 : modulateur transversale

I.6.3 Déformation de l'ellipsoïde des indices

L'application d'un champ électrique provoque une déformation de l'ellipsoïde des indices. Nous obtenons ainsi une nouvelle expression de l'ellipsoïde des indices qui en fait définit l'effet électro-optique :

$$\sum_k \left(\frac{1}{n_{ij}^2} + r_{pk} \cdot E_k \right) \cdot x_i \cdot x_j = 1 \quad (\text{I-41})$$

Où r_{pk} , tenseur d'ordre 3, correspond au coefficient électro-optique linéaire et E_k au champ électrique appliqué sur le cristal.

Pour le composé GaAs par exemple, qui est un cristal initialement isotrope, il devient anisotrope biaxe lorsqu'il est soumis à un champ \vec{E} , son équation s'écrit :

$$\frac{x^2}{n_o^2} + \frac{y^2}{n_o^2} + \frac{z^2}{n_e^2} + 2r_{41} (yzE_x + xyE_y + zxE_z) = 1 \quad (\text{I-42})$$

En appliquant un champ électrique suivant la direction (100) par exemple on peut éliminer les termes croisés de xz , xy on peut écrire alors :

$$\frac{x^2}{n_o^2} + \frac{y^2}{n_o^2} + \frac{z^2}{n_o^2} + 2r_{41} yzE_x = 1 \quad (\text{I-43})$$

Et :

$$\left. \begin{aligned} x &= x' \\ y &= \frac{\sqrt{2}}{2} (y' + z') \\ z &= \frac{\sqrt{2}}{2} (-y' + z') \end{aligned} \right\} \quad (\text{I-44})$$

En effectuant la transformation (I-44) à l'équation (I-43), on obtient :

$$\begin{aligned} \frac{x'^2 + y'^2 + z'^2}{n_o^2} + r_{41} E_x (-y'^2 + z'^2) &= 1 \\ \Rightarrow \frac{x'^2}{n_o^2} + y'^2 \left(\frac{1}{n_o^2} - r_{41} E_x \right) + z'^2 \left(\frac{1}{n_o^2} + r_{41} E_x \right) & \end{aligned} \quad (\text{I-45})$$

Les indices de réfraction $n_{x'}, n_{y'}, n_{z'}$ dans le nouveau repère des axes principaux définissent par :

$$n_{x'} = n_o \quad (\text{I-46})$$

CHAPITRE I Généralité sur les matériaux $A^{II}B^{VI}$, $A^I B^{III} C_2^{VI}$ et leur application dans l'effet électro-optique

$$n_{y'} \sim n_o + \frac{1}{2} r_{41} E_x n_o^3 \quad (I-47)$$

$$n_{z'} \sim n_o - \frac{1}{2} r_{41} E_x n_o^3 ; \quad (I-48)$$

Où n_o est l'indice de réfraction du GaAs à champ électrique nul, la biréfringence du matériau calculée par :

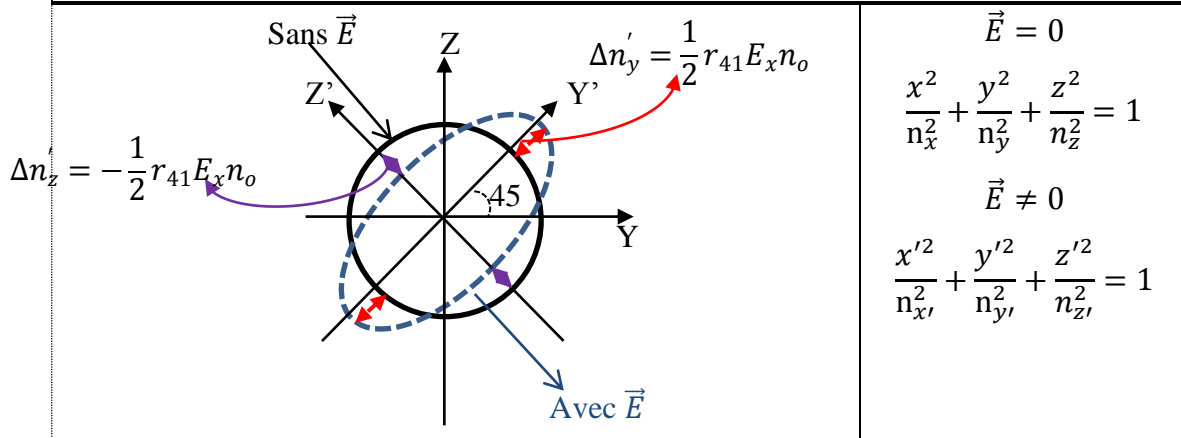
$$\Delta n = |n_{y'} - n_{z'}| = r_{41} E_x n_o^3 \quad (I-49)$$

L'existence de cette biréfringence introduit un déphasage dans le faisceau de longueur d'onde λ qui traverse l'échantillon d'une épaisseur e par :

$$\Delta\phi = \frac{2\pi}{\lambda} e \Delta n = \frac{2\pi}{\lambda} r_{41} e E_x n_o^3 = \frac{2\pi}{\lambda} r_{41} n_o^3 V \quad (I-50)$$

Cette équation montre que, dans le cas du GaAs (001) où le champ appliqué est normal à la surface, le déphasage est indépendant de l'épaisseur du matériau[30].

Tableau I-7 Effet Pockels sur un cristal GaAs



Pour le composé KDP est naturellement uniaxes .Il devienne un cristal biaxes en présence d'un champ électrique \vec{E} .

D'après ce qui précède, le nouvel ellipsoïde des indices s'écrit :

$$\frac{x^2}{n_o^2} + \frac{y^2}{n_o^2} + \frac{z^2}{n_e^2} + 2r_{41} yzE_x + 2r_{41} xyE_y + 2r_{63} zxE_z = 1 \quad (I-51)$$

Quand \vec{E} est parallèle à Oz, l'équation de l'ellipsoïde des indices se réduit à :

$$\frac{x^2}{n_o^2} + \frac{y^2}{n_o^2} + \frac{z^2}{n_e^2} + 2r_{63} xyE_z = 1 \quad (I-52)$$

Le champ électrique à modifier la forme de l'ellipsoïde des indices en introduisant des termes croisés, ce qui prouve l'existence d'une nouvelle base principale (Ox', Oy' et Oz'),

CHAPITRE I Généralité sur les matériaux $A^{II}B^{VI}$, $A^I B^{III} C_2^{VI}$ et leur application dans l'effet électro-optique

avec des nouveaux indices. Pour les avoir, on doit diagonaliser la tenseur impermeabilité modifiée.

$$\mu_{ij}(E)/O, x, y, z = \begin{pmatrix} \frac{1}{n_o^2} & r_{63}E_z & 0 \\ r_{63}E_z & \frac{1}{n_o^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{n_e^2} \end{pmatrix} \quad (I-53)$$

Ce qui donne[31] :

$$\mu_{ij}(E)/O, x', y', z' = \begin{pmatrix} \frac{1}{n_{x'}^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{n_{y'}^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{n_{z'}^2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{n_o^2} + r_{63}E_z & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{n_o^2} - r_{63}E_z & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{n_e^2} \end{pmatrix} \quad (I-54)$$

Les nouveaux axes principaux suivent les vecteurs propres :

$$\left. \begin{aligned} x &= x' \\ y &= \frac{\sqrt{2}}{2}(y' + z') \\ z &= \frac{\sqrt{2}}{2}(-y' + z') \end{aligned} \right\} \quad (I-55)$$

L'ellipsoïde des indices dans la nouvelle base prend la forme :

$$\left(\frac{1}{n_o^2} + r_{63}E_z\right)x' + \left(\frac{1}{n_o^2} - r_{63}E_z\right)y' + \frac{1}{n_e^2}z' = 1 \quad (I-56)$$

En rapportant l'équation de l'ellipsoïde aux axes Ox' , Oy' et Oz' , nous obtenons les indices principaux n_x , n_y relatifs à Ox' et Oy' :

$$n_{x'} = n_o - \frac{1}{2}r_{63}E_z n_o^3 \quad (I-57)$$

$$n_{y'} = n_o + \frac{1}{2}r_{63}E_z n_o^3 \quad (I-58)$$

$$n_{z'} = n_e \quad (I-59)$$

Avec[23] :

$$\Delta n = n_{y'} - n_{x'} = n_o^3 r_{63} E_z \quad (I-60)$$

L'existence de cette biréfringence introduit un déphasage dans le faisceau de longueur d'onde λ qui traverse l'échantillon d'une épaisseur e par :

$$\Delta\phi = \frac{2\pi}{\lambda} e \Delta n = \frac{2\pi}{\lambda} r_{41} e E_x n_o^3 = \frac{2\pi}{\lambda} r_{41} n_o^3 V \quad (I-61)$$

CHAPITRE I Généralité sur les matériaux $A^{II}B^{VI}$, $A^I B^{III} C_2^{VI}$ et leur application dans l'effet électro-optique

I.7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons évoqué quelques propriétés structurales, électroniques et optiques des matériaux possédant la structure Zinc blende et chalcopyrite. Quelques concepts physiques tels que les propriétés optiques linéaires (l'effet électro-optique, biréfringence).

II. CHAPITRE II

Cadre théorique

II.1 Introduction

La physique de solide consiste l'application de la mécanique quantique à des systèmes moléculaires afin d'extraire les différentes propriétés chimiques et physiques telles que les propriétés structurales, élastiques, thermiques, magnétiques et électroniques. L'objectif de la physique quantique est d'obtenir une solution de l'équation de Schrödinger qui soit la plus proche possible à celle du système physique réel[42].

II.2 Equation de Schrödinger

Une description complète d'un système quantique à {n électrons, N noyaux} requiert le calcul de la fonction d'onde correspondante $\psi(r_1, \dots, r_n, R_1, \dots, R_N)$. En principe ceci peut être obtenu à partir de l'équation de Schrödinger indépendante du temps[43].

$$H\psi(r_1, \dots, r_n, R_1, \dots, R_N) = E\psi(r_1, \dots, r_n, R_1, \dots, R_N) \quad (\text{II-1})$$

Où H est le Hamiltonien, défini de la manière suivante (en unité atomique) :

$$H = -\frac{1}{2} \sum_A \frac{\nabla_A^2}{M_A} - \frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{R_{Ai}} + \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{B>A} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (\text{II-2})$$

$$= T_N + T_e + V_{e-N} + V_{e-e} + V_{N-N}$$

i et j indicent les électrons, A et B indicent les noyaux, M_A et Z_A sont respectivement la masse et la charge du noyau considéré, R_{Ai} , r_{ij} et R_{AB} sont respectivement les distances noyau / électron, électron / électron et noyau / noyau[44].

Avec T_N , l'énergie cinétique des atomes, T_e , l'énergie cinétique des électrons, V_{e-e} , le potentiel répulsif d'interaction électron-électron, et enfin V_{N-N} le potentiel répulsif d'interaction noyau-noyau. La résolution numérique de l'équation de Schrödinger est possible dans le cas de l'atome d'hydrogène par contre un système de la matière condensée à N-corps[45].

II.3 L'approximation de Born-Oppenheimer

La première approximation pour résoudre l'équation (II-1) est l'hypothèse de Born-Oppenheimer qui consiste à découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux, en estimant que leur mouvement est beaucoup plus lent que celui des électrons :

on les considère comme fixe dans l'étude du mouvement des électrons dans la molécule[46].

On écrit alors la fonction d'onde sous la forme suivante :

$$\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_i) = \Psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_i) \cdot \Psi_n(\vec{R}_i) \quad (\text{II-3})$$

Où $\Psi_n(\vec{R}_i)$, est la fonction d'onde des noyaux. On s'intéresse à la fonction d'onde électronique $\Psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_i)$ qui doit satisfaire l'équation : [47]

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (\text{II-4})$$

Où H_e est l'Hamiltonien électronique donné par [48]:

$$H_e = T_e + U_{e-e} + U_{N-e} \quad (\text{II-5})$$

II.4 L'approximation de Hartree et Hartree-Fock

En 1928, Hartree fut le premier à proposer une méthode de résolution de cette équation, dans laquelle, la fonction d'onde a N électrons $\Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$ est représentée comme le produit des fonction d'ondes des particules, telle que:

$$\Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \Psi_1(\vec{r}_1) \cdot \Psi_2(\vec{r}_2) \dots \dots \Psi_n(\vec{r}_n) \quad (\text{II-6})$$

L'équation de Schrödinger avec l'Hamiltonien de Hartree s'écrit [49] :

$$H_H \Psi_e(\vec{r}_i) = E_i \Psi_e(\vec{r}_i) \quad (\text{II-7})$$

Fock et Slater ont proposés une autre classe de solutions qui vérifient le principe de Pauli, sous forme de déterminants de Slater [50]:

$$\Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \Psi_1(r_1) & \Psi_2(r_1) & \dots & \Psi_N(r_1) \\ \Psi_1(r_2) & \Psi_2(r_2) & \dots & \Psi_N(r_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Psi_1(r_N) & \Psi_2(r_N) & \dots & \Psi_N(r_N) \end{bmatrix} \quad (\text{II-8})$$

Où $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est la constante de normalisation, $\Psi_1(r_1)$ est la fonction d'onde mono-électronique [44].

II.5 La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

Dans la théorie de la fonctionnelle de la densité, les propriétés de l'état fondamental d'un système de particules interagissant entre-elles, sont exprimées en fonction de la densité électronique. Historiquement, les premières idées de la théorie de la fonctionnelle de la densité furent introduites dans les travaux de Thomas [51] et Fermi en 1927 [52]. Notons cependant que la DFT a été réellement établie avec l'apparition des théorèmes

fondamentaux exacts d'Hohenberg et Kohn en 1964 qui relie l'énergie de l'état fondamental et sa densité de façon unique[47].

II.5.1 Théorie de Hohenberg-Kohn-Sham

La formulation théorique développée par Hohenberg et Kohn [53], est reposé sur deux théorèmes essentiels :

Théorème 1

L'énergie de l'état fondamental d'un système d'électrons en interaction dans un Potentiel extérieur $V(\vec{r})$ peut-être écrite sous la forme :

$$E_V = F[\rho_0] + \int d\vec{r} V(\vec{r}) \rho_0(\vec{r}) \quad (\text{II-9})$$

Où $\rho_0(\vec{r})$ est la densité à l'état fondamental et $F[\rho_0]$ est une fonctionnelle universelle de $\rho_0(\vec{r})$ c'est-à-dire indépendante de $V(\vec{r})$. Cette fonctionnelle peut s'écrire sous forme d'une addition de la fonctionnelle de l'énergie cinétique $T[\rho_0]$ et celle de l'interaction coulombienne répulsive électron-électron $E_{ee}[\rho_0]$:

$$F[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] \quad (\text{II-10})$$

Théorème 2

Si nous considérons la densité $\rho(\vec{r})$ comme une variable dans $E_V[\rho]$, donc $E_V[\rho_0]$ peut être obtenue en minimisant $E_V[\rho]$, sur l'ensemble des densités. En d'autre terme c'est la propriété vibrationnelle de la fonctionnelle énergie :

$$E_V[\rho_0] = \min E_V[\rho] \quad (\text{II-11})$$

II.5.2 Equation de Kohn-Sham

Kohn et Sham [47] ont introduit un développement supplémentaire qui consiste à remplacer le système réel interactif en un système fictif non interactif. Pour ce système fictif, les théorèmes de Hohenberg et Kohn s'appliquent également.

La fonctionnelle de la densité $E[\rho(r)]$ pour le système interactif peut être défini par l'expression suivante :

$$E[\rho(r)] = T_0[\rho(r)] + V_H[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] \quad (\text{II-12})$$

Où T_0 est l'énergie cinétique du système sans interaction, V_H désigne le terme de Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons), V_{xc} le terme qui comprend les effets de l'échange et de la corrélation, il inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux[43].

CHAPITRE II : Cadre Théorique

L'équation de Kohn-Sham s'écrit :

$$H_{KS}\psi_i = \epsilon_i\psi_i \quad (\text{II-13})$$

Avec [43, 54]:

$$H_{KS} = T_0 + \frac{V_H + V_{xc} + V_{ext}}{V_{eff}} \quad (\text{II-14})$$

La densité de charge ρ est donnée par :

$$\rho(r) = 2 \sum_i f_i |\psi_i(r)|^2 \quad (\text{II-15})$$

Le facteur 2 précédant la sommation sur les états i rend compte de la double occupation de chaque orbitale (spatiale) due à la dégénérescence de spin. Le terme f_i correspond à l'occupation partielle de l'orbitale ($0 < f_i < 1$). La Figure II-1 décrit le schéma itératif permettant la résolution des équations de Kohn-Sham[43].

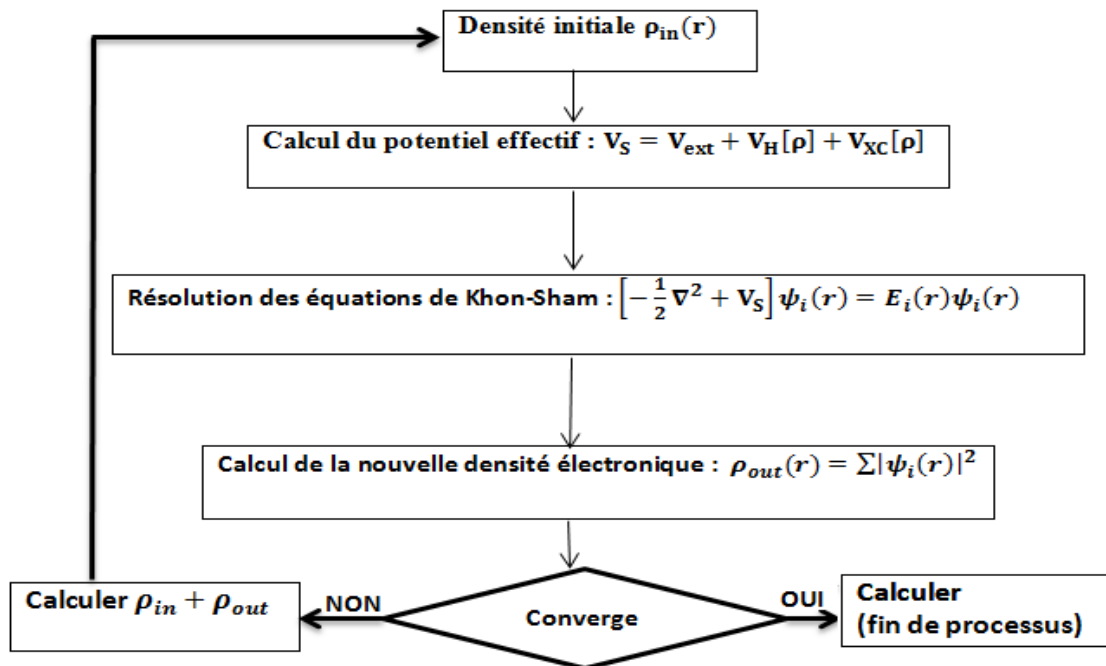


Figure II-1 : Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité(DFT).

II.5.3 Approximation de l'énergie d'échange et de corrélation

L'obstacle devant l'approche de Kohn et Sham est le terme d'échange et de corrélation. La complexité de ce dernier rend la résolution des équations de KS très difficile. plusieurs essais ont été proposées pour ce terme[55].

II.5.3.1 Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (Local Density Approximation LDA) repose sur l'hypothèse que les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de $\rho(r)$; C'est-à-dire qu'elle traite un système non homogène comme étant localement homogène.

L'énergie d'échange-corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] d^3r \quad (\text{II-16})$$

II.5.3.2 Approximation du gradient généralisé (GGA)

La plupart des corrections qui ont été introduites à la LDA reposent sur l'idée qui consiste à tenir compte des variations locales de la densité. Pour cette raison le gradient de la densité électronique a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé (GGA) dans laquelle l'énergie d'échange et de corrélation est en fonction de la densité électronique et de son gradient :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}[\rho(r), |\nabla\rho(r)|] d^3r \quad (\text{II-17})$$

Où $\epsilon_{xc}[\rho(r), |\nabla\rho(r)|]$, étant la fonctionnelle d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et son gradient[45].

II.5.3.3 Fonctionnelle hybrides

La prise en considération explicite du caractère de non-localité ne peut être atteinte si on utilise des fonctionnelles DFT « pures » (LDA, GGA, Meta-GGA) qui traitent le potentiel d'échange-corrélation, alors on fait l'appel aux fonctionnelles appelées « hybrides » afin d'améliorer encore les performances de la DFT. Ces fonctionnelles comportent un certain pourcentage de l'échange non local Hartree-Fock, l'énergie d'échange et de corrélation (LDA, GGA) [14]. Parmi les versions les plus couramment utilisées on trouve :

- B3LYP : [56] qui signifie Becke, 3-paramètre, Lee-Yang-Parr.

$$E_{xc}^{B3LYP} = E_x^{LDA} + 0.2(E_x^{HF} - E_x^{LDA}) + 0.72(E_x^{GGA} - E_x^{LDA}) + E_c^{LDA} + 0.81(E_c^{GGA} - E_c^{LDA}) \quad (\text{II-18})$$

- PBE0 : [57] Mélange l'énergie d'échange Perdew-Burke-Ernzerhof et l'énergie d'échange Hartree-Fock.

$$E_{XC}^{PBE0} = 0.25E_x^{HF} + 0.75E_x^{PBE} - E_c^{PBE} \quad (\text{II-19})$$

- HSE:[44] Signifiant Heyd Scuseria Ernzerhof

$$E_{XC}^{\omega HSE} = \alpha E_x^{HF,SR}(\omega) + (1 - \alpha)E_x^{PBE,LR}(\omega) + E_c^{PBE} \quad (\text{II-20})$$

Où α est le paramètre de mixage, ω est un paramètre réglable contrôlant le caractère court porté de l'interaction. Pour HSE06 : $\alpha = \frac{1}{4}$ [31] .

II.5.4 Théorème de Bloch et bases d'ondes planes

Le théorème de Bloch énonce que la fonction d'onde d'un électron dans un potentiel périodique est le produit d'une onde plane et d'une fonction périodique $f_i(\vec{r})$ de même périodicité que le potentiel cristallin :

$$\psi_i(\vec{r}) = f_i(\vec{r}) \exp(i\vec{K}\vec{r}) \quad (\text{II-21})$$

Où \vec{K} est un vecteur d'onde de la première zone de Brillouin (ZB) du potentiel périodique. La fonction $f_i(\vec{r})$ peut ensuite être décomposée par transformée de Fourier sur une base d'ondes planes de vecteurs d'ondes \vec{G} et telles que :

$$f_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} a_i \exp(i\vec{G}\vec{r}) \quad (\text{II-22})$$

En remplaçant par cette expression dans l'Equation (II-21) on obtient la fonction d'onde mono-électronique écrite comme une somme d'ondes planes :

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} a_i \exp(i(\vec{K} + \vec{G}) \cdot \vec{r}) \quad (\text{II-23})$$

Pour décrire une fonction d'onde mono-électronique, il faudrait théoriquement un nombre infini d'ondes planes.

Néanmoins, en pratique, ce nombre est limité par une énergie de coupure notée E_{cut} . Cette énergie de coupure permet de limiter la base aux ondes planes dont le vecteur d'onde $\vec{K} + \vec{G}$ vérifie :

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{K} + \vec{G}|^2 < E_{cut} \quad (\text{II-24})$$

Où m est la masse de l'électron. Plus E_{cut} est grande, plus la base est étendue mais plus le temps de calcul est important[44].

II.5.5 La méthode du Pseudo potentiel

Cette méthode repose sur l'hypothèse que les propriétés physiques d'un système sont essentiellement gouvernées par les électrons de valence (i.e. les électrons les plus externes) tandis que les électrons de cœur peuvent être considérés comme étant "gelé" dans leurs configurations atomiques.

La méthode des pseudo-potentiels consiste ainsi à ne traiter explicitement que les électrons de valence, qui se déplacent alors dans un potentiel externe effectif produit par ces cœurs ioniques inertes appelé pseudo potentiel. Ce pseudo potentiel tente de reproduire l'interaction générée par le vrai potentiel sur les électrons de valence sans inclure explicitement dans le calcul les électrons de cœur[43].

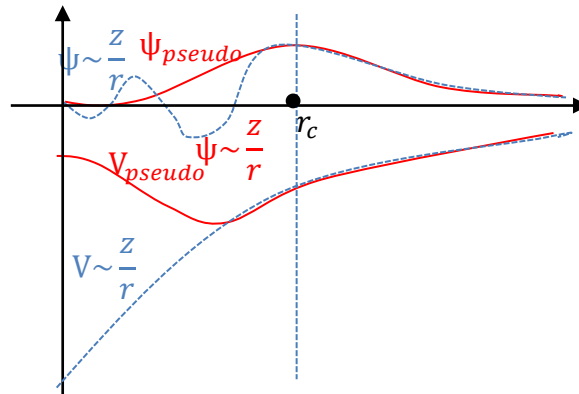


Figure II-2 : le potentiel et la fonction d'onde totale (tous électrons) en pointillé et le pseudo potentiel et la pseudo-fonction d'onde en contenu, le rayon de coupure(r_c)

II.6 Conclusion

La DFT s'impose comme un outil de calcul très puissant des propriétés physiques des matériaux, elle est la plus utilisée en raison de ses applications possibles à des systèmes de tailles très variées, allant de quelques atomes à plusieurs centaines. Dotée d'approximations (LDA, GGA) et de fonctionnels appropriés (HSE06, PBE0, B3LYP), les fonctionnelles hybrides donne des résultats très précis.

III. CHAPITRE III

Résultats et discussions

III.1 Introduction

Dans ce chapitre nous allons présenter les résultats qu'on a obtenus et la discussion sur les propriétés structurales, électroniques et optiques des composés ZnS et CuAlS₂.

III.2 Détails de calcul

Dans ce mémoire, les calculs sont faits en utilisant le code CASTEP [59, 60] et ABINIT[61] qui sont basés sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) [3] et aussi sur les ondes planes comme base de projection [62]. Le potentiel d'échange et de corrélation est traité par l'approximation du gradient généralisé (GGA) de Perdew, Burk et Ernzerhof (PBE)[63] . Nous avons choisi le pseudo-potential de type ultra doux (ultra-soft) et norme conservé. La configuration électronique de chaque élément : Zn (3d¹⁰ 4s²), S (3s² 3p⁴), Cu (4s¹3d¹⁰), Al (3s²3p¹) et S (3s² 3p⁴), soient considérés comme étant des états de valence, et le reste est considéré comme des états de cœur.

Les paramètres d'entrée pour les composés ZnS et de CuAlS₂ sont regroupés dans le Tableau III-1.

Tableau III-1 Les paramètres de maille, le groupe d'espace et le nombre atomique de chaque atome des composés ZnS et CuAlS₂.

composés	Paramètre de maille A°	Angle	groupe d'espace	Les nombre atomiques (Z)
ZnS	a= 5.41[64]	$\alpha=\beta=\gamma= 90^\circ$	F $\bar{4}3m$	Zn : 30, S : 16
CuAlS ₂	a=b=5.3336, c= 10.444	$\alpha=\beta= \gamma =90^\circ$	I $\bar{4}2d$	Cu : 29 Al : 13 S : 16

III.3 Etude de convergence

Avant de commencer les calculs ab-initio, nous devons faire plusieurs tests de convergences concernant l'énergie totale en fonction de certains paramètres, qui influent sur le temps et la précision du calcul tels que l'énergie de coupure (Cut-off), et le nombre k dans la première zone de Brillouin. E_{cut} fixe la taille de la base d'onde plane utilisée dans le calcul. Le deuxième test de convergence se fait sur le nombre de points k pris en

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

compte dans l'intégration à travers la première zone de Brillouin. De ce fait, il est important de faire les bons choix de ces derniers.

Pour obtenir les bonne valeurs de l'énergie cinétique de coupure E_{cut} et le nombre de k point assurant la convergence de l'énergie totale du système avec plus de précision, on fait varier l'énergie E_{cut} allant de 100eV à 1200eV pour les deux composés ZnS et CuAlS₂. On détermine l'énergie totale et on trace la courbe de l'évolution de l'énergie totale en fonction de l'énergie cut-off. Après avoir fixé la valeur d' E_{cut} , nous suivent la même procédure de convergence pour déterminer le nombre de k points dans la première zone de Brillouin (échantillonnage). On fait varier le nombre de point k allant de (4 4 4) jusqu'à (18 18 18) pour ZnS et (2 2 1) jusqu'à (9 9 5) pour CuAlS₂. Pour chacune de ces valeurs on calcule l'énergie totale et on trace la courbe de l'évolution de l'énergie totale en fonction de Nkpt. Le processus de calcul itératif se répète jusqu'à ce que la convergence totale atteigne une tolérance de 5×10^{-6} eV / atome. Les résultats de convergence de deux composés ZnS, CuAlS₂ sont présentés dans les (Tableau III-2, Figure III-1) et (Figure III-2, Tableau III-3) respectivement.

Pour le composé ZnS :

Tableau III-2 les résultats de la convergence de l'énergie totale E_{tot} en fonction de l'énergie cinétique de coupure E_{cut} pour Nk-point= 2 2 2 et des Nk-point et séparation pour $E_{cut} = 400\text{eV}$ dans le composé ZnS pour l'approximation GGA-PBE.

E_{cut} (eV)	E_{tot} (eV)	$\frac{(E_f - E_i)}{E_f}$	Nkpt	Sep (Å)	E_{tot} (eV)	$\frac{(E_f - E_i)}{E_f}$
100	-1661,23645	0,16498	4 4 4	0,06	-1989,42737	5,56801E-6
200	-1982,4533	0,00352	6 6 6	0,04	-1989,43844	4,26754E-10
300	-1989,30762	7,41784E-5	8 8 8	0,023	-1989,43845	3,67943E-10
400	-1989,43829	8,49573E-6	10 10 10	0,02	-1989,43845	3,3527E-10
500	-1989,44752	3,85354E-6	18 18 18	0,01	-1989,43845	0
600	-1989,44989	2,6643E-6				
700	-1989,4517	1,7549E-6				
800	-1989,45334	9,29178E-7				
900	-1989,4538	6,99792E-7				
1000	-1989,45438	4,05799E-7				
1200	-1989,45519	0				

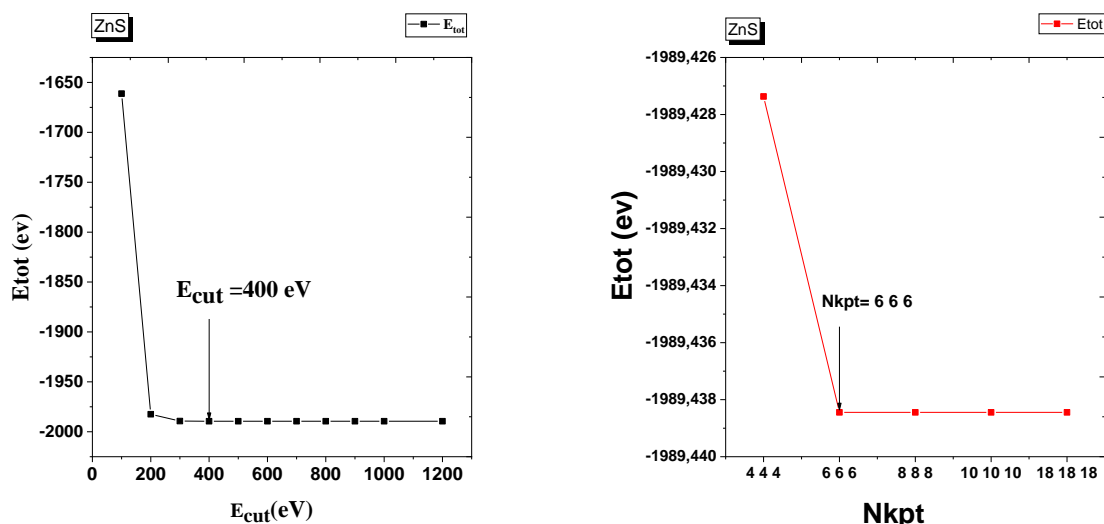


Figure III-1 : Convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie cinétique de coupure et du nombre de points k (Nkpt) et Séparation de composé ZnS.

D'après les résultats on peut conclure que la valeur optimale d'énergie de coupure (E_{cut}) est 400eV et nous choisissons la séparation du réseau de points $k = 0,04$ ($1/\text{Å}$). On observe dans la Figure III-1 que l'énergie total du système diminue jusqu'à ce quelle converge.

Pour le composé CuAlS_2 :

Tableau III-3 Convergence de l'énergie totale E_{tot} en fonction de l'énergie cinétique de coupure E_{cut} et du nombre de points k (Nkpt) et Séparation avec la différence relative de l'énergie pour le composé AlCuS_2

E_{cut} (eV)	E_{tot} (eV)	$\frac{(E_f - E_i)}{E_f}$	Nkpt	Sep (Å°)	E_{tot} (eV)	$\frac{(E_f - E_i)}{E_f}$
100	-3747,92773	0,10434	221	0,08	-4184,53049	2,16034E-6
200	-4177,60592	0,00166	331	0,07	-4184,53645	7,3685E-7
300	-4184,43109	2,8324E-5	3 3 2	0,06	-4184,53963	2,3263E-8
<u>400</u>	<u>-4184,53645</u>	<u>3,14633E-6</u>	<u>4 4 2</u>	<u>0,05</u>	<u>-4184,53947</u>	<u>1,51235E-8</u>
500	-4184,54234	1,73729E-6	5 5 2	0,04	-4184,53946	1,67325E-8
600	-4184,54557	9,65437E-7	9 9 5	0,02	-4184,53953	0
700	-4184,54683	6,6597E-7				
800	-4184,54709	6,02476E-7				
1200	-4184,54961	0				

La Figure III-2 montre respectivement la convergence de l'énergie totale en l'énergie de coupure et la convergence de l'énergie totale en fonction K points pour l'approximation GGA.

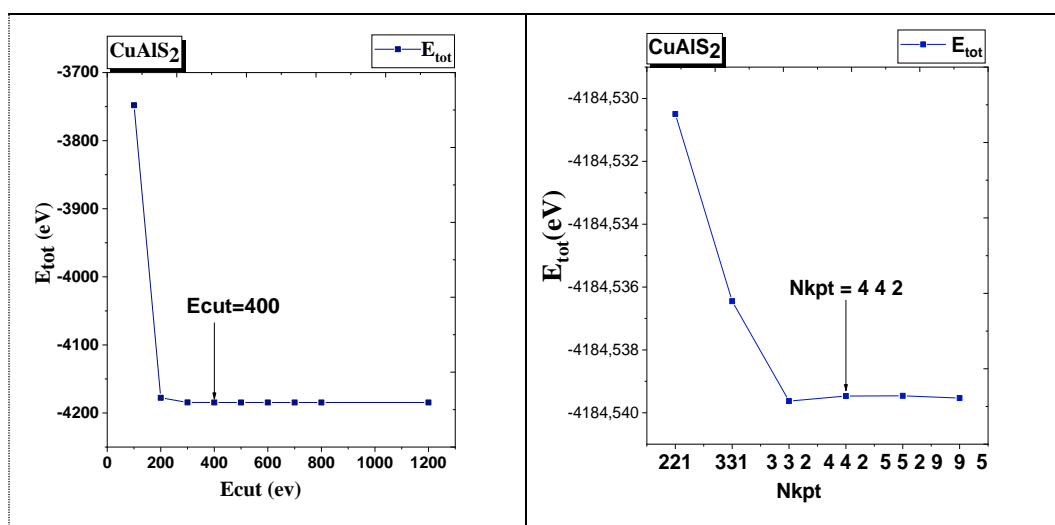


Figure III-2 : Convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie cinétique de coupure pour Nk-points (331), et des du nombre de points k (Nkpt) pour $E_{cut}=400$ eV.

Après les tests de convergence on a fixé le maillage a (4 4 2) et l'énergie de coupure a 400eV et la séparation du réseau de points k = 0,05 (1 / Å).

III.4 Propriétés structurales

Avant de calculer les propriétés électronique et optique, il faut tout d'abord optimiser la structure pour obtenir une structure relaxée et plus stable qui correspond à une énergie minimale et forces faible. Nous avons utilisés la méthode d'optimisation structurale basée sur la technique de minimisation de Broyden-Fletcher Goldfarb-Shanno (BFGS) [7], conçu pour accomplir ces taches d'optimisation.

A la fin de son exécution, on obtient un fichier qui contient toutes les informations de la structure optimisé.

Les critères de convergence utilisés ici sont :

- Tolérance par rapport à l'énergie : 5×10^{-6} eV/atome ;
- Tolérance par rapport aux forces maximales : 0,01 eV/Å ;
- Tolérance par rapport au stress maximal : 0,02 GPa ;
- Tolérance par rapport au déplacement maximal : 5×10^{-4} Å.

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Les paramètres de maille (a et c) calculés ainsi que les valeurs du volume (V) de ZnS et CuAlS₂ sont résumés dans le *Tableau III-4*, comparés avec des données expérimentales disponibles [65, 69, 70, 71] et des valeurs théoriques [65, 66, 68, 67] précédemment éditées dans la littérature.

Il est bien clair du tableau que nos résultats montrent une bonne concordance avec les données expérimentales [65, 69, 70, 71]. Les valeurs des paramètres de maille (a et c) et le volume (V) calculés par les deux codes CASTEP (ABINIT) comprennent une petite déviation de 0.46% (1.49%) ; 1.43% (4.39%) pour ZnS et 0.0022% (1.013%), 2.06% (1.07) ; 1% (5.11%) pour CuAlS₂, de celles mesurés. Ces résultats jugés bons, montrent l'efficacité et la précision de nos calculs.

Tableau III-4 Les valeurs de paramètre optimisée par les codes ab-initio des deux composés ZnS et AlCuS₂.

Composé	Les paramètres de mailles optimisent (Å) et le volume (Å ³)			
	Nos calculs		D'autres calculs	Expérimentale
	GGA-Castep	LDA-Abinit		
ZnS	a= 5.439929	a=5.333698	a=5.45[65], V=161.88[65]	a=b=c=5.41[65]
	V=160.98	V=151.73	5.345[66] , V=152.70[66]	V= 158.7
CuAlS ₂	a=5.333482	a=5.223413	a=5.2868[67-68]	a=5.3336[68, 69, 70]
	c= 10.549827	c=10.33205	c=10.4268[67]	c=10.444 [69-71]
	V=300.100	V=281.900	V=147.77	V=297.103

III.5 Les propriétés électroniques

La théorie de bandes d'énergie des solides est une approche qui permet l'étude des propriétés électroniques des structures périodiques, ce qui permet la classification de tous les cristaux en matériaux, semi-conducteurs et isolants suivant le degré de remplissage de bande d'énergie dans leur état fondamental.

Dans cette partie, nous sommes intéressés au calcul des structures de bandes et les densités d'états électroniques pour les deux composés ZnS et AlCuS₂ en considérant les paramètres de maille à l'équilibre, obtenus par l'approximation GGA- PBE avec une grille plus dense de points NKpt (8 8 8), (6 6 3) respectivement et E_{cut} égal 400eV.

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Pour corriger l'erreur d'échange dans les calculs des propriétés électroniques on utilise les fonctionnels hybrides HSE06, PBE0 et B3LYP.

Les calculs ont été réalisés le long des directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin (voir la Figure III-3) dans le but de déterminer les valeurs des gaps énergétiques de ces matériaux.

La Figure III-3 représente la première zone de Brillouin dans la structure cubique du type zinc blende et de structure chalcopyrite.

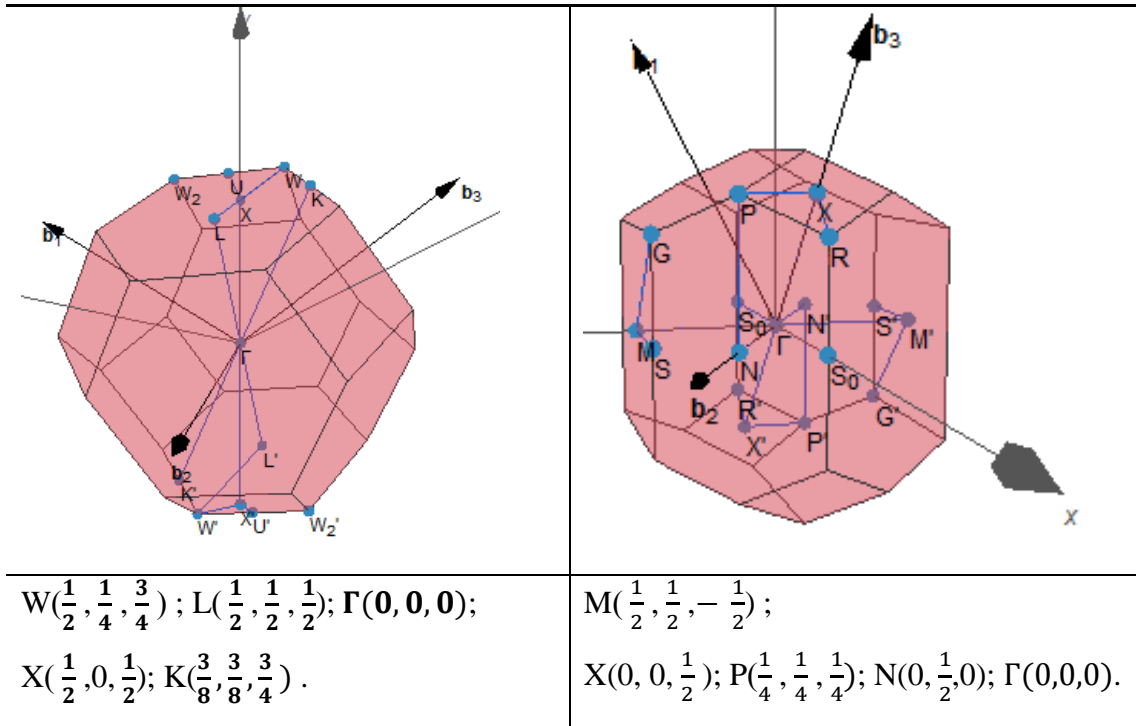


Figure III-3 : la première zone de Brillouin d'une structure zinc blende selon les coordonnées des points de haute symétrie indiquée à gauche de la figure et de structure chalcopyrite est représentée à droit de la figure.

III.5.1 La structure des bandes

Les figures (Figure III-4 et Figure III-5) représentent les structures des bandes électroniques selon les directions de haute symétrie de la zone de Brillouin associée à la structure Zinc blende pour ZnS et Chalcopyrite pour CuAlS₂, avec l'approximation GGA. Tous les calculs ont été réalisés en utilisant les paramètres du réseau d'équilibre optimisés dans nos précédents calculs.

✓ Pour le ZnS :

La Figure III-4 montre le spectre de bande dans la gamme énergétique [-15eV et 15 eV] avec le niveau de fermi est pris comme origine des énergies, on remarque que la structure

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

de bande est distribuée en deux intervalles, valence et conduction. Le premier peut être divisé en deux sous bandes, la plus basse entre $[-13.23, -11.06 \text{ eV}]$ et la plus haute entre $[-6.86, 0]$. La bande de conduction se situe dans les intervalles $[2.11, 15 \text{ eV}]$. Le maximum de la bande valence et le minimum de la bande de conduction se situent au point de haute symétrie (G), donc la nature du gap est direct et vaut $E_g(G-G)=2.11 \text{ eV}$ pour l'approximation GGA-PBE.

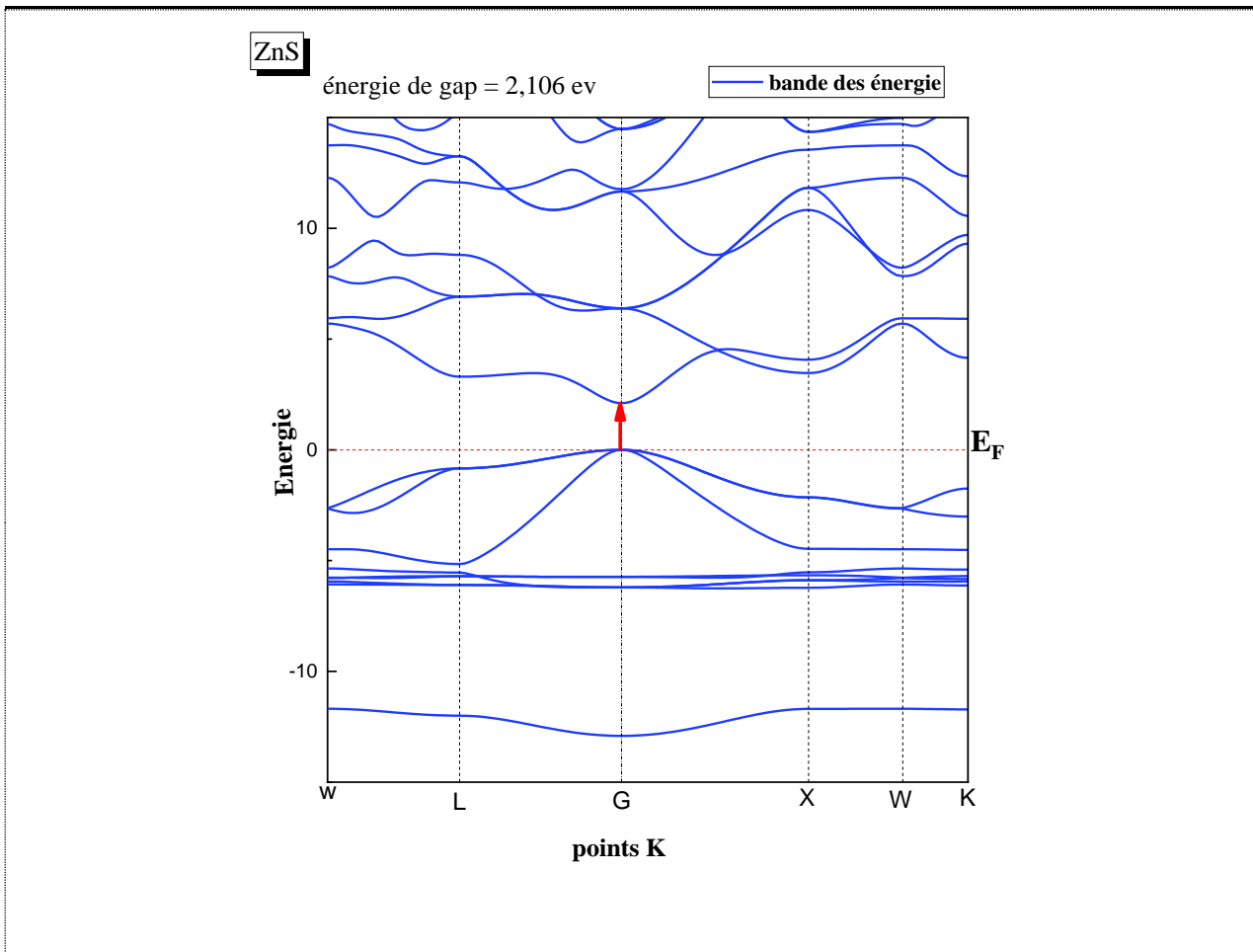


Figure III-4 : la structure de bande pour le composé ZnS.

Les résultats numériques obtenus pour l'énergie de gap de composé ZnS sont portés dans le Tableau III-5, comparés avec d'autres résultats théoriques et expérimentaux disponibles.

Les résultats obtenus des propriétés électroniques de notre composé peuvent être discutés comme suit :

- La valeur du gap s'avère être sous-estimée avec incertitude de l'ordre de 43.58% par le GGA-CASTEP et 46.25% par GGA-ABINIT, ce qui confirme l'anomalie de ces fonctionnelles concernant le calcul du gap.

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

- les résultats obtenues avec HSE06 et B3LYP sont aussi sous-estimé par rapport à l'expérimentale, mais mieux améliorés, de l'ordre de 18.71%, 9.09% respectivement, par contre la fonctionnelle PBE0 est en bon accord avec la valeur expérimentale avec une incertitude relative de 0.26 %.

Tableau III-5 Gap calculé par l'approche GGA-PBE et les fonctionnelles hybrides HSE06, PBE0 et B3LYP pour ZnS.

composé	La nature de Gap (eV)	Nos calculs	autre travail	Expérimental
ZnS	direct	2.11 ^a , 2.01 ^b , 3.04 ^c , 3.73 ^d , 3.40 ^e	1.84 ^f [72], 2.03 ^g [73], 3.49 ^h [72]	3.74[74]

CASTEP a: GGA-PBE

ABINIT (710 HARTREE 10 10 10) b: GGA-PBE

c: HSE06 d: PBE0 e: B3LYP f: LDA g: GGA h: HSE03

✓ Pour le composé $AlCuS_2$:

La Figure III-5 montre la structure de bande électronique de $CuAlS_2$, calculée le long des différentes directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin avec l'approximation GGA.

Nous remarquons que le diagramme de bande d'énergie de $CuAlS_2$ stœchiométrique est représenté entre [-15, +15eV]. Cette structure de bande est composée par une bande de valence peut être divisée en trois sous bandes, BV_1 débute à partir de [-14.13, -12.6eV], et BV_2 moyenne de [-6.82 à -3.16eV], et BV_3 supérieur de [-1.79, 0 eV] et une bande de conduction se situe dans les intervalles [1 à 15eV]. On constate que le maximum de la bande de valence (VBM) se trouve au point G_v tandis que le minimum de la bande de conduction (CBM) se situe au point G_c . Par conséquent, le matériau $CuAlS_2$ possède un gap direct suivant la direction $G_v - G_c$ (1.79eV).

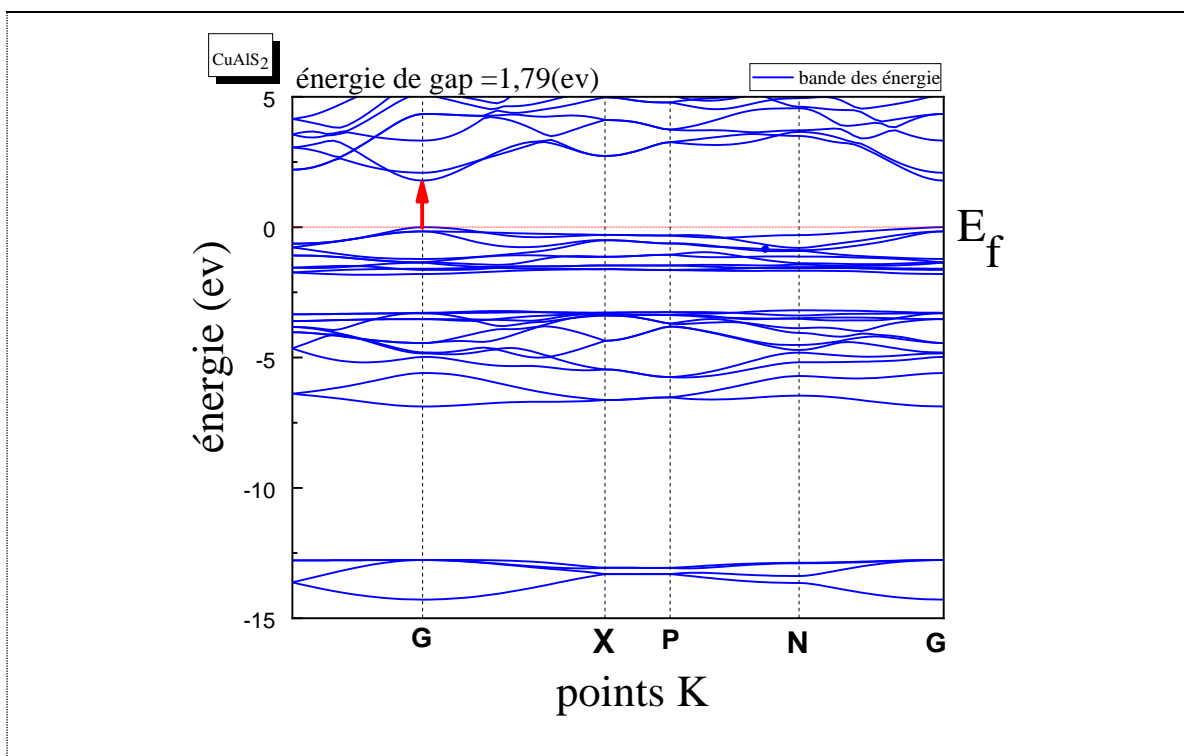


Figure III-5 : La structure de bande pour le composé AlCuS_2 .

Le Tableau III-6 montre la valeur du gap de CuAlS_2 comparée à d'autres études théoriques utilisant l'approximation GGA ainsi qu'aux résultats expérimentaux. Nos calculs de gap par les approximations GGA-ABINIT, GGA-CASTEP, PBE0, les valeurs du gap s'avèrent être sous estimées à environ 48.71 %, 47.27%, 18.91 % respectivement, qui n'est pas le cas pour B3LYP qui est sur-estimé, mais mieux amélioré avec une erreur de 10.88 %. Par contre La valeur de gap calculé par l'approche HSE06 est nettement plus proche à la valeur expérimentale avec une incertitude relative d'ordre 0.28 % et sont bien meilleur que d'autres résultats théoriques. Ce qui justifie le choix de la fonctionnelle par l'approche HSE06.

Tableau III-6 Gap calculé par les deux approches GGA-PBE et la fonctionnelle hybride HSE06 pour CuAlS_2 .

Le composé	La nature de Gap (eV)	Nos calcule	autre calcul	Expérimental
AlCuS_2	direct	1.79 ^a 1.84 ^b 3.48 ^c 4.15 ^d 3.87 ^e	1.77 ^f [75] (1.89 ^g [67])	3.49[76]

a CASTEP : GGA-PBE

b ABINIT (31 HARTREE 12 12 6) : GGA-PBE

c HSE06, d PBE0, e B3LYP, f GGA, g LDA

III.5.2 La densité des états électronique (DOS)

La densité d'états d'un solide peut être définie comme un nombre d'états par unité d'énergie. Elle donne une information sur l'occupation des bandes électroniques d'un matériau et plus importantes qui nous renseigne sur la nature des liaisons chimiques entre les atomes.

Les figures (Figure III-6, Figure III-7), illustrent seulement les densités des états totales et partielles obtenues par la GGA pour les composés ZnS et CuAlS₂ respectivement.

➤ Pour ZnS :

La densité des états totale (TDOS) et partielle (PDOS) projetées entre -15 et 15eV, est donné sur la Figure III-6. A partir de cette figure, on peut maintenant observer que la bande de valence pour le composé ZnS est constituée de deux régions : La première région à partir de - 13.23 à - 11.06eV. Dans cette région la contribution de l'orbitale s de (S) est dominante et une très faible contribution de l'orbitale s, p, d de (Zn). La deuxième région qui est trouvée comprise entre -6.86 eV jusqu'à le niveau de fermi 0 est dominée par l'orbite d de l'atome Zn avec une faible contribution des états p et s/p des atomes S et Zn, respectivement.

Finalement, la bande de conduction BC est située dans intervalle [2.11 eV, 15eV]. Elle est constituée principalement par des orbitaux s, p de (Zn) avec une très faible contribution des orbitaux de s, p de (S). De plus, On observe une faible hybridation entre s-p-d de (Zn) et s-Zn proche-12eV et une autre hybridation entre les états p de (S) et s-p-d de (Zn) à l'intervalle [-6,-2eV] confirme la liaison entre les états p de (S) et s-p-d de (Zn). Les états 3p de sulfure forment le maximum de la bande de valence et les états 4s du zinc constituent la zone de conduction du ZnS.

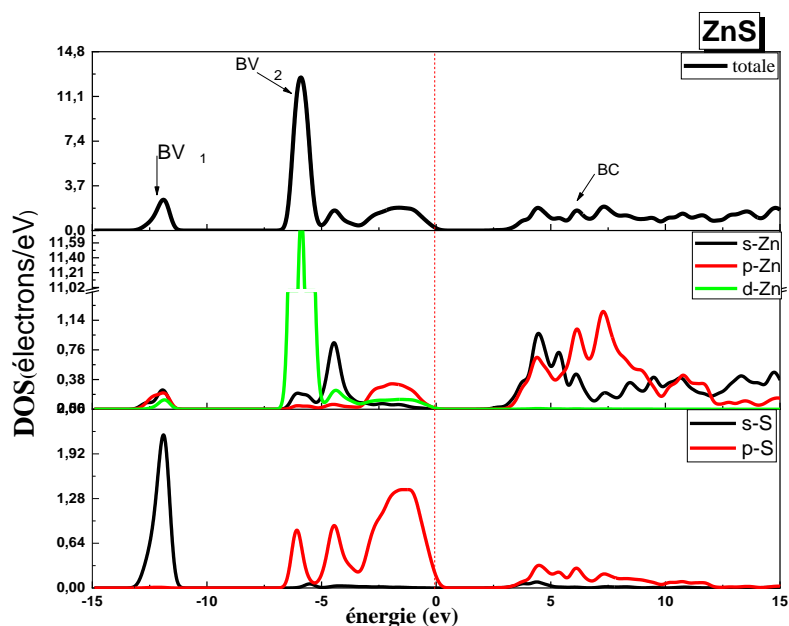


Figure III-6 : La densité d'état électronique totale et partiel de composé ZnS dans la structure cubique.

➤ **Pour CuAlS₂ :**

La densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) pour le composé CuAlS₂ sont illustrés sur la Figure III-6 pour la gamme d'énergie allant de -15 eV à 15 eV.

En analysant les DOS partielles, la région de la bande de valence de composé CuAlS₂, ainsi que des atomes constituant ce composé, est divisée en trois groupes : BV₁, BV₂ et BV₃. La première région située entre -14.13 eV et -12.60 eV est due essentiellement à l'état s de (S) avec une faible contribution de l'orbitale s et p de (Al) et s, p, d de (Cu). Une région intermédiaire, comprise entre -6.82 et -3.16 eV dominée principalement par la contribution de l'orbitale p de (S) et d de (Cu). La troisième région qui est trouvée entre -1.79 eV jusqu'au niveau de Fermi est formée par des orbitales p de (S) et d de (Cu) avec une importante contribution de caractère p de (Cu) et une très faible contribution des orbitaux s, p de (Cu), (Al) et s de (S). La bande de conduction au-dessus du niveau de Fermi est essentiellement constituée des états s et p d'Al et du Cu et une légère contribution des états d de (Cu) et s, p de (S).

Nous notons une hybridation très faible entre les états s, p de aluminium à [-14.13, -12.6 eV]. De plus, on distingue une liaison entre p de (S) et d de (Cu) à [-6, -3.05 eV] et l'autre entre p de (Al) et p de (S) à [-6.82, -3.16 eV], avec une négligeable hybridation des états s /p de Aluminium à [-1.82, 0 eV]. Les états 3d de Cu forment maximum la bande de

valence et les états 3p de l'aluminium constituent le minimum de la zone de conduction du CuAlS_2 .

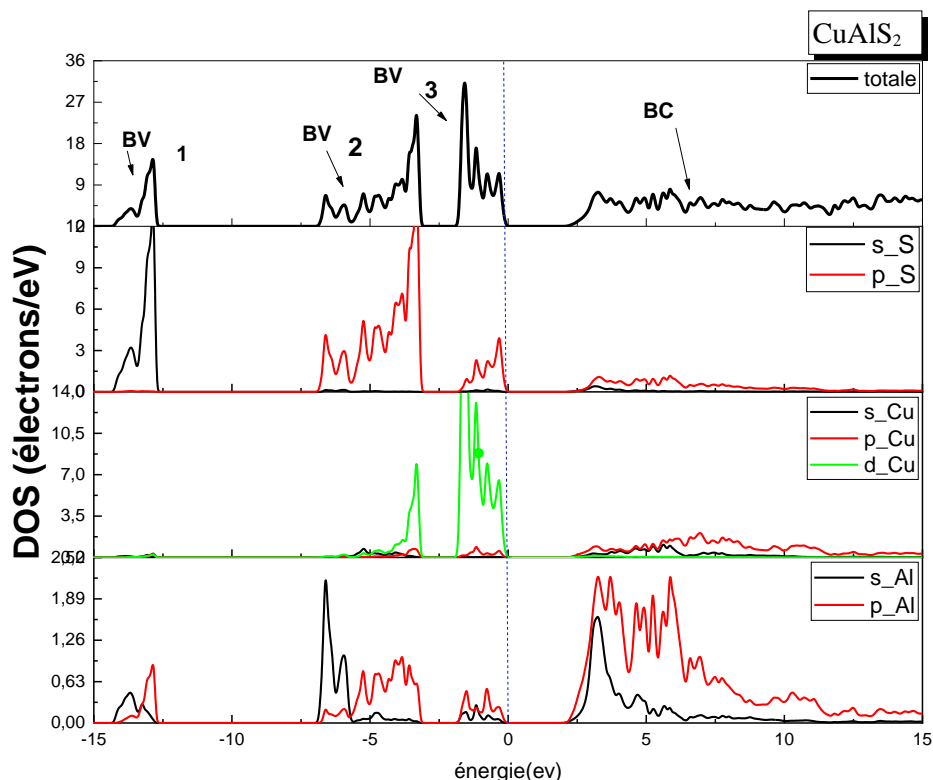


Figure III-7 : La densité d'état électronique totale et Partielle de composé AlCuS_2 calculé par l'approximation GGA-PBE.

III.5.3 Analyse des populations de Mulliken

L'analyse des liaisons chimique au sein de ZnS et AlCuS_2 ont été effectuées au moyen de l'analyse de population de Mulliken. L'approche de Mulliken est la première méthode proposée pour évaluer les charges atomiques elle est la plus simple et elle reste très fréquemment utilisée[77]. Elle peut donner une description qualitative des caractères de liaisons. Le résultat nous renvoi une valeur comprise entre 0 et 1 ou une valeur négative. La tendance vers 0 indique un caractère ionique dominant alors que la tendance à l'unité indique la domination du caractère covalent. L'intervalle intermédiaire montre une liaison mixte. La valeur négative indique une anti-liante.

Les résultats de l'analyse de population de Mulliken et de charges partielles des orbitales, charge totale pour chaque atome constituants notre composé ZnS , CuAlS_2 sont

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

rassemblés dans les *tableaux* (Tableau III-7, Tableau III-8) respectivement par la méthode GGA-PBE.

✓ Pour ZnS

Nous avons utilisés la maille conventionnelle au lieu de la maille primitive pour augmenter les nombres des atomes (Zn, S) dans la maille lors de calcul la population de Mulliken et la contribution électronique atomique de composé ZnS.

La remarque le plus évidente est que le matériau ZnS possède l'état de valence $Zn^{2+}S^{2-}$, le transfert de charge de Zn (donneur) vers S (accepteur) à cause de l'électronégativité, chaque atome Zn perd une charge égale à 0.47 en faveur de l'atome S pour former ($Zn^{+0.47}S^{-0.47}$). Les résultats de nos calculs donnent une valeur de population égale 0.46 indique une liaison (Zn-S) mixte.

Tableau III-7 L'analyse de population de Mulliken et la contribution électronique atomique de composé ZnS en (e^-).

Atom	S	p	d	Total	Avant	Charge	Liaison	Population	La nature de la liaison	Longueur (Å)
S	1.82	4.65	0.00	6.47	6	-0.47	S -- Zn	0.46	mixte	2.35843
Zn	0.55	0.99	9.98	11.53	12	0.47				

✓ Pour CuAlS₂

La remarque la plus évidente est que le matériau CuAlS₂ possède l'état de valence $Cu+Al^{3+}S^{2-}$, le transfert de charge de Cu et Al (donneurs) vers S (accepteur) à cause de l'électronégativité et chaque atome Cu perd une charge égale à 0.20 et chaque atome d'Al perd aussi une charge égale à 0.86 et S reçoit 0.53 de la charge totale transférée par les atomes d'Al et Cu alors les états de valence effectif $Cu^{0.2+} Al^{0.86+} S^{0.53-}$. Par conséquent, à partir de ces résultats, il existe deux liaisons de natures différentes. La liaison Aluminium–Sulfure indique le caractère mixte tandis que Sulfure-Cuivre est ionique faible et aussi aucun liaison entre Aluminium–Cuivre.

Tableau III-8 *L'analyse de population de Mulliken et la contribution électronique atomique de composé AlCuS₂ en (e⁻).*

Atoms	s	p	d	Total	Avant	Charge	Liaison	Population	La nature de la liaison	Longueur (Å°)
Al	0.89	1.25	0.00	2.14	3	0.86	Al -- S	0.57	Mixte	2.28040
S	1.81	4.72	0.00	6.53	6	-0.53	S -- Cu	0.31	Ionique faible	2.32206
Cu	0.50	0.44	9.86	10.80	11	0.20				

III.6 Propriétés optiques

Les propriétés optiques résultent des transitions électroniques directes entre les états occupés (au-dessous E_F) et les états inoccupés (au-dessus E_F). Les propriétés optiques dépendent donc beaucoup de l'échantillon lui-même.

Après avoir bien compris la structure électronique des deux composés en se basant sur les résultats de structure de bande, nous avons calculé et représentés les spectres de l'indice de réfraction, la fonction diélectrique constituent la réponse optique des ZnS et CuAlS₂ en utilisant l'approximation GGA-CASTEP, et les paramètres de maille optimisée avec une grille plus dense de points NKpt (14 14 14), (7 7 9) respectivement et E_{cut} égale 400 eV.

III.6.1 Relations de dispersion optique

Les propriétés optiques d'un matériau peuvent être décrites par la fonction diélectrique complexe $\varepsilon(\omega)$ relation(III-1) [78] :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i \varepsilon_2(\omega) \quad \text{(III-1)}$$

Le code CASTEP peut calculer la partie imaginaire de la constante diélectrique complexe implémentée via la relation(III-2) [78].

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

La partie réelle est déduite est calculé à partir des relations de KRAMERS-KRONIG (III-3) [78] :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{(\omega')^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{III-3})$$

L'indice complexe de réfraction $n^*(\omega)$ est donné par la relation (III-4) [78]:

$$n^*(\omega) = n(\omega) + i k(\omega) = (\varepsilon_1(\omega) + i \varepsilon_2(\omega))^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III-4})$$

indice réel de réfraction (n) et indice d'atténuation (k) est calculé à partir de la relation ((III-5)[31] :

$$n = \sqrt{\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}}{2} + \varepsilon_1}, \quad k = \sqrt{\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}}{2} - \varepsilon_1} \quad (\text{III-5})$$

De l'équation (III-4) il s'ensuit [78]:

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2, \varepsilon_2 = 2nk \quad (\text{III-6})$$

✓ **Pour ZnS :**

Les résultats de calcul de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$, la partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique, dispersions de l'indice de réfraction et de le coefficient d'extinction de ZnS sont illustrés dans la Figure III-8.

Les résultats obtenus des propriétés optiques de notre composé peuvent être discutés comme suit :

- Le premier point critique de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$, se situe en 2.11 eV, ce point représente de transition optique directe Gv_Gc.
- Pour le spectre de la partie réelle, le principal pic d'amplitude 9.07 se situe 3.71eV en début de l'UV.
- le constante diélectrique statique est facilement obtenue $\varepsilon_1(0)$ égale 6.21, la remarque la plus importante est la transparence optique du ZnS dans la région infra-rouge à [24.8 meV, 1.58eV] et aussi Visible (Jaune, Orange, rouge) dans l'intervalle [1.59, 2. 11eV].

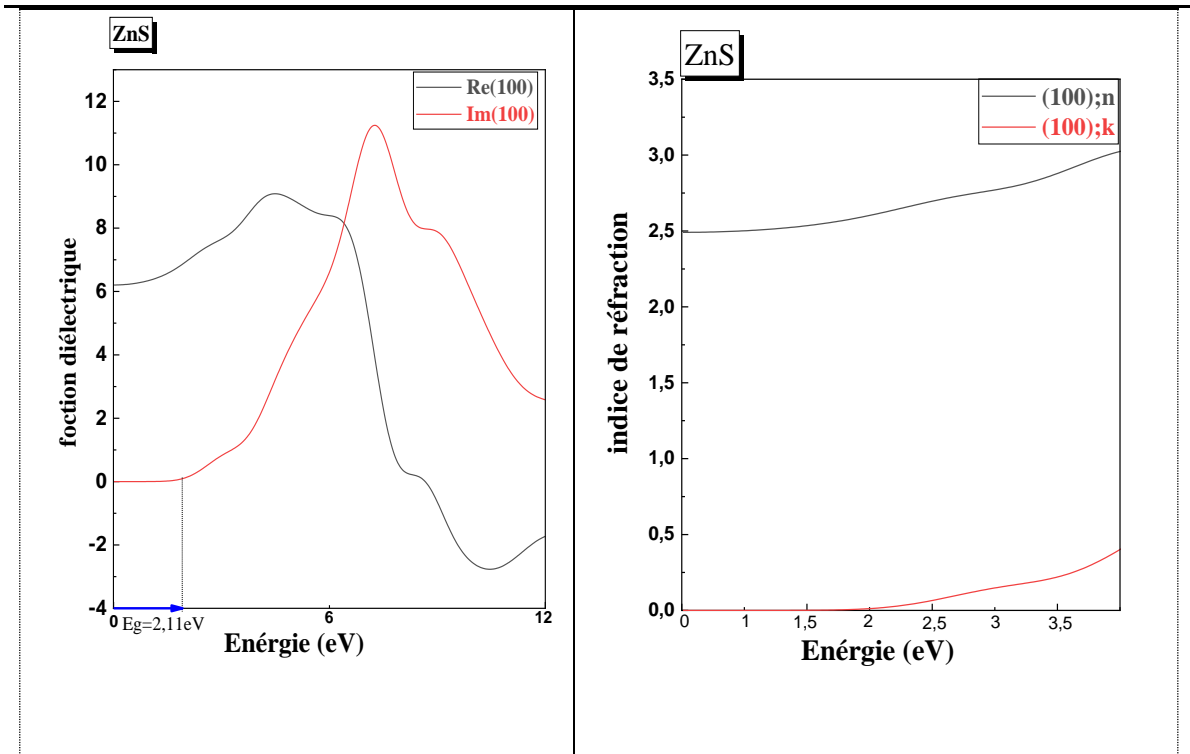


Figure III-8 : La fonction diélectrique et la variation des Indice de réfraction ordinaire ($100=010=001$) en fonction de fréquence pour le composé ZnS.

Les résultats numériques obtenus pour la constante diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ et l'indice de réfraction statique $n(0)$ de ZnS sont rapportés dans le Tableau III-9, comparés avec d'autres résultats. On conclut que les valeurs calculées de $n(0)$ et de $\epsilon_1(0)$ pour ZnS sont en bon accord avec d'autres les données disponibles dans les données expérimentales [80] et théorique [79].

Tableau III-9 L'indice de réfraction statique principale et la fonction diélectrique de ZnS.

Indice	Nos résultats LDA(GGA)	D'autre calcul	Référence Exp	Fonction diélectrique	Nos résultats LDA(GGA)	D'autre calcul	Référence Exp
$n_x(0)$	2.52 (2.49)	2.54[79]	2.368[80]	$\epsilon_1^x(0)$	6.36 (6.21)	6.43[79]	5.7[80]

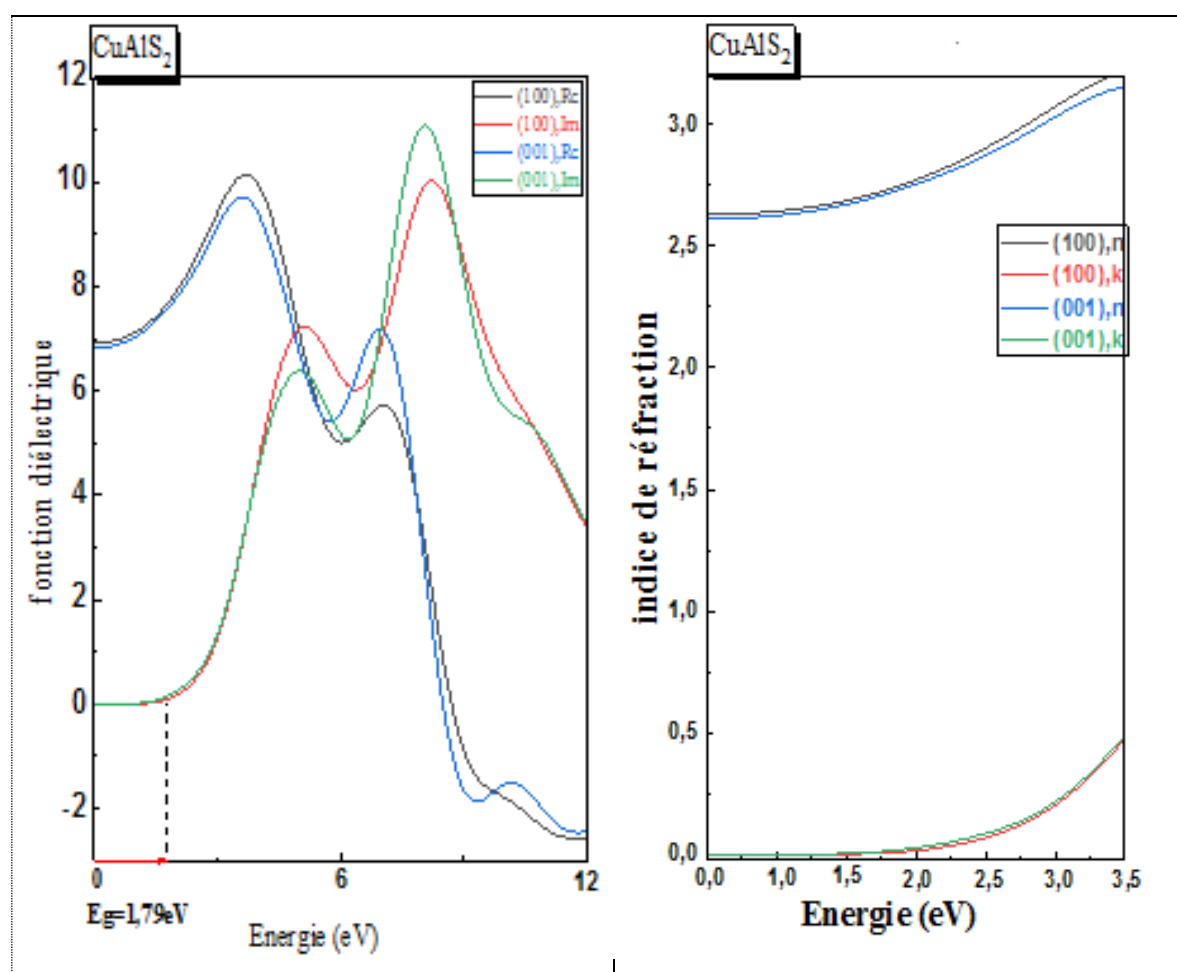
a : GGA, b : LDA

$\epsilon_1(0)$: correspond à la constante diélectrique statique ϵ_∞ .

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Nous avons calculé la partie réelle et imaginaire du tenseur diélectrique dans chaque direction, comme le montre la Figure III-9, où nous pouvons voir qu'ils sont assez similaires pour le composé CuAlS_2 sur un large intervalle énergie. CuAlS_2 montre une anisotropie entre les deux directions reflétées par le comportement de partie réelle de leur tenseur diélectrique comme on le voit sur la Figure III-9.

- Le seuil du spectre calculé ε_2 correspondant à leurs premiers points critiques optiques se situe à 1.78eV, ce point représente de transition optique directe Gv_Gc .
- Pour le spectre de la partie réelle, les principaux pics, pour CuAlS_2 avec des amplitudes de 3.07 à 10.14eV et 3 à 9.71eV pour ε_1^{xx} et ε_1^{zz} , respectivement.
- Les constants diélectriques statiques peuvent être facilement obtenus comme $\varepsilon_1(0)$ égale 6.21. L'anisotropie de ce matériau uni axiale négative est -0.02. CuAlS_2 est transparente dans les deux domaines, infrarouge à 24.8meV jusqu'à 1.58eV et une partie du Visible (rouge) à [1.59, 1.79eV].



CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Figure III-9 : La fonction diélectrique et la variation des Indice de réfraction ordinaire (100=010) et extraordinaire (001) en fonction de l'énergie pour les composé CuAlS₂.

Tableau III-10 L'indice de réfraction statique principale et la fonction diélectrique et la biréfringence de CuAlS₂ dans les différentes x, y, z par LDA-ABINIT (GGA-CASTEP).

Indices	Nos résultats	Autre calculé	EXP	Fonction diélectrique	Nos résultats	Autre calculs	EXP
$n_x(\mathbf{0})$	2.64 (2.63)	2.67[18]	2.24	$\epsilon_1^{xx}(\mathbf{0})$	6.98 (6.91)	7.13[16] 6.94[82]	5[83]
$n_z(\mathbf{0})$	2.62 (2.61)	2.66[16]	2.21	$\epsilon_1^{zz}(\mathbf{0})$	6.85 (6.82)	7.07[16] 6.81[82]	4.9[83]
Δn	0.02 (0.02)	0.010[18]	0.01				

A partir des résultats du Tableau III-10 et la Figure III-9, les valeurs montrent une bonne anisotropie entre les composantes selon les différents directions x, y, z. On remarque que la valeur d'indice de réfraction et la constante diélectrique sont en bon accord avec les données théoriques [16, 18, 82].

III.6.2 Coefficients électro-optiques linéaires

Le tenseur des coefficients électro-optiques du premier ordre est calculé par l'approximation de Born-Oppenheimer implémenté dans ABINIT, ou il est exprimé comme une somme de trois contributions : électronique, ionique et piézoélectrique. Nous présentons ce tenseur (Tableau III-11) pour les deux composés ZnS et CuAlS₂.

Tableau III-11 Les coefficients électro-optiques de CuAlS₂, ZnS.

Composé	r_{41} (pm/V) (nos calculs)	r_{63} (pm/V) (nos calculs)
ZnS	-1.47	/
CuAlS ₂	0.22	0.28

III.6.3 L'Effet Pockels pour ZnS

ZnS qui est un cristal initialement isotrope, il devient anisotrope biaxe lorsqu'il soumit à un champ électrique statique \vec{E} suivant OX, l'équation de l'ellipsoïde des indices (I-43) du chapitre I, prend la forme :

$$\frac{x^2}{n_o^2} + \frac{y^2}{n_o^2} + \frac{z^2}{n_o^2} + 2r_{41}yzE_x = 1 \quad (\text{III-7})$$

C'est la forme d'un nouvel ellipsoïde avec des nouveaux indices dans une base qui n'est pas principale. Pour la rendre canonique, il faut trouver une nouvelle base qui élimine le terme croisé en yz en diagonalisant la matrice imperméabilité modifié. En effet cette matrice est :

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{n_o^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{n_o^2} - r_{41}E_x & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{n_o^2} + r_{41}E_x \end{pmatrix} \quad (\text{III-8})$$

Les nouveaux indices sont :

$$\begin{aligned} n_{x'} &= n_o \\ n_{y'} &\sim n_o + \frac{1}{2}r_{41}E_x n_o^3 \\ n_{z'} &\sim n_o - \frac{1}{2}r_{41}E_x n_o^3 \end{aligned} \quad (\text{III-9})$$

Le retard de phase entre deux composantes d'une onde électromagnétique qui traverse un cristal de longueur L et qui sont polarisées suivant les nouveaux axes 2,3 et est

$$\Delta\phi = \frac{2\pi}{\lambda}L\Delta n \quad (\text{III-10})$$

Alors :

$$\Delta n = r_{41}E_x n_o^3 \quad (\text{III-11})$$

$$E_x = \frac{V}{L} \quad (\text{III-12})$$

En remplace les relations (III-11) et (III-12) dans la relation (III-10) :

$$\Delta\phi = \frac{2\pi}{\lambda}r_{41}n_o^3 V \quad (\text{III-13})$$

On appelle tension demi-onde ou quart d'onde, la tension pour laquelle on a, son expression s'écoule de l'équation (III-14) et (III-15), respectivement :

$$V_{\pi} = \frac{\lambda}{2r_{41}n_o^3} \quad (\text{III-14})$$

$$V_{\frac{\pi}{2}} = \frac{\lambda}{4r_{41}n_o^3} \quad (\text{III-15})$$

✓ Notons qu'une biréfringence convenable doit être comprise entre 0.04 et 0.1[84].

- Si $\Delta\phi = \pi$, le cristal est équivalent à une lame demi-onde. Pour le cristal ZnS on a : $\lambda = 0.6 \mu\text{m}$ (domaine visible "vert"), $r_{41} = -1.47$, $n_o = 2.52$, on trouve une tension demi-onde $V_{\pi} = 12.75\text{KV}$, alors la longueur de cristal ZnS comprise entre $[3\mu\text{m}, 7,5 \mu\text{m}]$.

- Si $\Delta\phi = \frac{\pi}{2}$, le cristal est équivalent à une lame quart d'onde. Pour le cristal ZnS on a : $\lambda = 0.6 \mu\text{m}$, $r_{41} = -1.47$, $n_o = 2.52$, on trouve une tension quarte d'onde $V_{\pi/2} = 6.38\text{KV}$, alors la longueur de cristal ZnS comprise entre $[1.5\mu\text{m}, 3.75 \mu\text{m}]$.

III.6.4 L'Effet Pockels pour CuAlS_2

CuAlS_2 est naturellement uniaxes, il devienne un cristal biaxes en présence d'un champ électrique \vec{E}_z . L'équation de ses indices (I-52) du chapitre I, prend la forme :

$$\frac{x^2}{n_o^2} + \frac{y^2}{n_o^2} + \frac{z^2}{n_e^2} + 2r_{63}xyE_z = 1 \quad (\text{III-16})$$

C'est la forme d'un nouvel ellipsoïde avec des nouveaux indices dans une base qui n'est pas principale. Pour la rendre canonique, il faut trouver une nouvelle base qui élimine le terme croisé en diagonalisant la matrice imperméabilité modifié. En effet cette matrice est :

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{n_o^2} + r_{63} E_z & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{n_o^2} - r_{63} E_z & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{n_e^2} \end{pmatrix} \quad (\text{III-17})$$

$n_{x'} = n_o - \frac{1}{2}r_{63}n_o^3 E_z$ $n_{y'} = n_o + \frac{1}{2}r_{63}n_o^3 E_z$ $n_{z'} = n_e$	(III-18)
--	----------

$$\Delta\phi = \frac{2\pi}{\lambda} L \Delta n \quad (\text{III-19})$$

$$\Delta n = n_o^3 r_{63} E_Z \quad (\text{III-20})$$

$$E_Z = \frac{V}{L} \quad (\text{III-21})$$

En remplace les relations (III-20) et (III-21) dans la relation (III-19) :

$$\Delta\phi = \frac{2\pi}{\lambda} r_{63} n_o^3 V \quad (\text{III-22})$$

➤ Si $\Delta\phi = \pi$, Le cristal est équivalent à une lame demi-onde, pour le cristal CuAlS₂ on a : $\Delta\phi = \pi, \lambda = 0.6 \mu\text{m}$ (domaine visible "vert"), $r_{63} = 0.28 \text{pm/V}$, $n_o = 2.64$, on trouve une tension demi-onde $V_\pi = 58.23 \text{KV}$, alors la longueur de cristal comprise entre $[3\mu\text{m}, 7.5\mu\text{m}]$.

➤ Si $\Delta\phi = \frac{\pi}{2}$, le cristal est équivalent à une lame quarte d'onde. Pour le cristal CuAlS₂ on a : $\Delta\phi = \frac{\pi}{2}, \lambda = 0.6 \mu\text{m}, r_{63} = 0.28 \text{pm/V}, n_o = 2.64$, on trouve une tension quarte d'onde $V_{\pi/2} = 29.12 \text{KV}$, alors la longueur de cristal comprise entre $[1,5\mu\text{m}, 3.75\mu\text{m}]$.

III.7 Conclusion

Ce travail est une contribution à l'étude des propriétés structurales, électroniques, optiques de deux composés ZnS, CuAlS₂. Les diverses propriétés étudiées ont été calculées dans les approximations de la densité locale et du gradient généralisé pour le traitement du terme d'échange et de la corrélation et les fonctionnelles hybrides B3LYP, PBE, HSE06 dans le cadre de la DFT implémentée dans le code CASTEP et ABINIT.

Nos résultats sont comme suit :

1. Propriétés structurales

✓ Nous avons calculé le paramètre de maille, le volume.

2. Propriétés électroniques

✓ Nos calculs montrent que ZnS et CuAlS₂ sont de gap direct.

✓ L'analyse de Mulliken indique la nature de liaison S-Cu est de caractère ionique faible, par contre la liaison Zn-S et Al – S sont mixte.

3. Propriétés optiques

✓ Nous avons calculé leurs propriétés optiques telles que la fonction diélectrique, indice de réfraction, ...).

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

- ✓ Nous avons calculé d'autres propriétés telles que : la biréfringence naturelle et provoquée pour les deux types de matériaux, les tensions demi et quart d'onde (V_{π} , $V_{\pi/2}$).
- ✓ la remarque la plus importante est la transparence optique du deux composés ZnS,CuAlS₂ dans les deux domaines, infrarouge et une partie du Visible, et aussi l'anisotropie de CuAlS₂ entre les directions xz.

Conclusion générale

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail est une contribution à l'étude des propriétés structurales, électroniques, optiques, des deux familles des matériaux chalcopyrite et zinc blende notamment CuAlS_2 et ZnS .

Le présent travail nous a permis en un premier lieu de conduire des calculs ab-initio par la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Implémentés dans le code CASTEP et ABINIT. Les diverses propriétés étudiées ont été calculées dans les approximations de la densité locale et du gradient généralisé pour le traitement du terme d'échange et de la corrélation et les fonctionnelles hybrides B3LYP, PBE, HSE06.

Après tests de convergence, les propriétés structurales ont été déterminées dans un processus itératif de minimisation de l'énergie totale par relaxation des structures et optimisation des paramètres de maille et des positions atomiques. Les résultats trouvés sont en bon accord avec les résultats expérimentaux et théoriques disponibles. Le calcul porte sur l'optimisation des structures cristallines (les paramètres de maille, volume).

Les calculs des structures des bandes d'énergie montrent que ces matériaux sont à gap directe (Gv-Gc). L'emploi des fonctionnels hybrides PBE et HSE06 ont considérablement amélioré les valeurs des gaps pour ZnS et CuAlS_2 qui sont en excellent accord avec l'expérience. En se basant sur l'analyse des populations de Mulliken, les liaisons S-Cu est de caractère ionique faible, par contre la liaison Zn-S et Al – S sont mixte. L'analyse des spectres des densités d'états électroniques (PDOS), nous a permis d'interpréter les spectres de la réponse optique des matériaux étudiés dans une large gamme de fréquences spectrales. Pour étudier le comportement des matériaux vis-à-vis la lumière, nous avons calculé leurs propriétés optiques telles que la fonction diélectrique, indice de réfraction, ...). L'influence de l'atome de soufre sur la structure électronique et le spectre énergétique du matériau affecte les autres propriétés. La transparence des deux matériaux se place entre le visible et l'infra-rouge. L'indice de réfraction est inversement proportionnel au gap. On a exploité nos résultats pour calculer d'autres propriétés telles que : la biréfringence naturelle et provoquée pour les deux types de matériaux, les tensions demi et quart d'onde (V_π , $V_{\pi/2}$). Nos perspectives sont de prévoir de nouveaux matériaux par combinaison entre éléments chimiques du tableau périodique qui répondent à tous les conditions dans le domaine d'optique linéaire, la réalisation expérimentale des lames demi et quart d'ondes.

Les références

Les références

- [1] L. Baghriche, « élaboration et caractérisation des couches minces D'oxyde de zinc et sulfure de zinc préparé par spray ultrasonique », DOCTORAT EN PHYSIQUE, FRERES MENTOURI, Constantine, 2015.
- [2] slimani-radia Chemach-Souade, « Elaboration par CBD en milieu basique de couches minces de ZnS dopés avec le Lanthane et l'Erbium », PhD thesis, Abderrahmane Mira, bégaya, 2017.
- [3] ABED SIHEM, « Elaboration et Caractérisation de Couches minces d'Oxyde de Zinc Obtenues par Spray Pyrolyse », DIPLOME DEMAGISTER EN PHYSIQUE, MENTOURI, CONSTANTINE.
- [4] Z. L. Pei, C. Sun, a), et M. H. Tan, J. Q. Xiao, D. H. Guan, R. F. Huang, and L. S. Wen, « Optical and electrical properties of direct-current magnetron sputtered ZnO:Al films », Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China, 22june-2001.
- [5] T., HATTORI, Y., HOMMA, A., et T.Hattori ,Y.HOMMA,A.MITSUISHI, « Indices of refraction of ZnS, ZnSe, ZnTe, CdS, and CdTe in the far infrared », *Opt. Commun.*, vol. 7, n° 3, p. 229-232.
- [6] Boulkroune Riad, « Élaboration et caractérisation de films de polystyrène dopés par des nanocristaux du semi-conducteur ZnS », MEMOIRE de Magister en Physique, MENTOURI, CONSTANTINE, 2008.
- [7] B. Khamala, L. Franklin , Y. Malozovsky , A. Stewart , H. Saleem , D. Bagayoko, « Calculated electronic, transport, and bulk properties of zinc-blende zinc sulphide (zb-ZnS) », *Comput. Condens. Matter*, vol. 6, p. 18-23, 2016.
- [8] BOUTAIBA Farouk, « Polytypisme dans les composées II-VI: Etude de premier principe », Grade de Docteur ,Physique du Solide, UNIVERSITE D'ORAN DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE MOHAMED BOUDIAF (USTO-MB), 2015.
- [9] SAFA BESRA ET SOUMIA AFIF, « Elaboration Et Caractérisation De Couches minces De Sulfure De Zinc Obtenues Par Spray Pyrolyse », Dphs, UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA.
- [10] F.Boutaiba,A.Zaoui,M.Ferhat, « Fundamental and transport properties of ZnX, CdX and HgX (X=S, Se, Te) compounds », *Superlattices and Microstructures*, vol. 46, n° 6, p. 823–832, 2009.
- [11] DARANFAD OUARDA, « Elaboration et caractérisation des couches minces de Sulfure de Zinc préparées par spray ultrasonique », le diplôme de Magister en Physique, UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE.
- [12] M lle REGUIEG SOUMIA, « Etude et modélisation du composé CuInS2 pour son utilisation comme couche absorbante dans la cellule solaire », MEMOIRE DE MAGISTER, UNIVERSITÉ ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEN.
- [13] Nouar Ahmed, « Contribution à L'étude des Propriétés Physiques des Chalcopyrites CuGa X2(X= S,Se) par La méthode LMTO », diplôme de magister en physique, UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE «Mohamed Boudiaf» D'ORAN, 2015.
- [14] OUAHRANI Tarik, « CALCUL DES PROPRIÉTÉS STRUCTURALES, THERMIQUES ET OPTIQUES DES COMPOSÉS CHALCOPYRITES PAR LA

LES REFERENCES

- M'E THODE FP-(L)APW », DOCTORAT EN PHYSIQUE, UNIVERSITÉ ABOU BAKR BEL-KAÏD -TLEMCEN.
- [15] REGUIEG SOUMIA, « Etude-de-premier-principe-des-proprietes-structurales-optiques-et-thermodynamique des composés ZnM_2X_4 », DOCTORAT EN PHYSIQUE, UNIVERSITÉ ABOU BAKR BEL-KAÏD -TLEMCENTHÈSE.
- [16] A. H. Reshak, M. G. Brik, et S. Auluck, « Dispersion of the linear and nonlinear optical susceptibilities of the $CuAl(S_{1-x}Se_x)_2$ mixed chalcopyrite compounds », *J. Appl. Phys.*, vol. 116, n° 10, p. 103501, sept. 2014.
- [17] J.E.Jaffe,A.Zunger, « Electronic structure of the ternary chalcopyrite semiconductors $CuAls_2$, $CuGaS_2$, $CuInS_2$, $CuAlse_2$, $CuGaSe_2$, and $CuInSe_2$ », *Phys. Rev.*, vol. 28, n° 10, p. 5822-5847, 31May 1983.
- [18] Reshak, A. H., Brik, M. G., & Auluck, S, « Dispersion of the linear and nonlinear optical susceptibilities of the $CuAl(S_{1-x}Se_x)_2$ mixed chalcopyrite compounds », *J. Appl. Phys.*, vol. 116, n° 10, p. 103501, 30.oct 2014.
- [19] J.E.Jaffe,A.Zunger, « Theory of the band-gap anomaly in AB_2C_2 chalcopyrite semiconductors », *Phys. Rev.*, vol. 29, n° 4, p. 25, 15FEBRUARY 1984.
- [20] Henry Mathieu, « physique des semi-conducteurs et des composants électroniques », paris, 2001.
- [21] Rita Najjar, « Epitaxie de semiconducteurs II-VI: $ZnTe/ZnSe$ et $CdTe$: Se. Etude du confinement électronique de type-II et du dopage isoélectronique », DOCTORAT EN PHYSIQUE, Université Joseph-Fourier-Grenoble I, 2008.
- [22] Hasnaa El Ouazzani, « Propriétés optiques non linéaires du deuxième et troisième ordre de nouveaux systèmes organiques conjugués de type push-pull », Thèse de doctorat, Université d'Angers, Français, 2012.
- [23] Sidi Yekhlaf, A, « Etude des filtres à cristaux photoniques à une seule dimension accordables avec une couche défaut de Niobate de Lithium », Dphs, UNIVERSITE ABOU BAKR BELKAID-TLEMCEN, 2014.
- [24] Boudrioua Azzedine, « Réalisation d'un banc de mesure des coefficients électro-optiques d'un guide d'onde planaire par lignes noires: application à un cristal de $LiNbO_3$ implanté par des protons », Thèse doctorat, 1996.
- [25] BENHADDED Mohamed, « APPLICATION DU LASER DANS LE DOMAINE DE L'OPTIQUE NON LINEAIRE », Mémoire magister, UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE, 2011.
- [26] Matthieu TOULEMONDE, « Mesure d'indices par Biréfringence », Optique Image Vision, Université Jean Monnet de Saint-Etienne, 2009.
- [27] Jacques Chretien, « Développement de micro-modulateurs électro-optiques à base de matériaux à coefficients géants », These docturate, Université de Franche-Comté, 2016.
- [28] S. Sari Bey, « Equations de Maxwell et Propagation des ondes Dans Les Milieux Non Linéaires ».
- [29] Gildas TELLIER, « Contribution à l'étude des propriétés électro-optiques de matériaux polymères : Orientation des molécules et caractérisation par génération de seconde harmonique », Thèse de doctorat, Université de Nantes, 2006.
- [30] Marie-Christine Gosselin, « Méthode non-invasive de détection électro-optique dans l'arséniure de gallium et potentiel d'application au régime du terahertz », UNIVERSITE DE SHERBROOKE, Sherbrooke, Quebec, Canada, 2006.
- [31] DAHAME TAHAR, « ETUDE AB-INITIO DES QUELQUES CHALCOGENURES A BASE DE SOUFRE ET SELENIUM », Thèse de doctorat, Université Amar Telidji - Laghouat, 2018.

LES REFERENCES

- [32] BENHADDED Mohamed, « APPLICATION DU LASER DANS LE DOMAINE DE L'OPTIQUE NON LINEAIRE », diplôme de magister en physique, 2011.
- [33] Pierre Boissel, « Notions d'optique non-linéaire; Université Pierre et Marie Curie », in *Electromagnétisme II et Optique*, 2006, p. 7.
- [34] J. Crassous, « Fresnel vu par les chimistes : la biréfringence circulaire dans les milieux optiquement actifs », p. 9.
- [35] F. Treussart, « Cours d'optique anisotrope », p. 62.
- [36] SYMS, Richard RA et COZENS, « MATERIAL EFFECTS », in *Optical guided waves and devices*, .
- [37] H. Xuan, « Etude et caractérisation de composants d'optique intégrée exploitant les propriétés électro-optiques d'oxydes fonctionnels épitaxiés », *These Dr.*, p. 188, 2015.
- [38] M. Fortin, *Contribution au développement d'un capteur optique de champ électrique /*. Chicoutimi: Université du Québec à Chicoutimi, 2002.
- [39] Khennous Makoudi, « Etude d'un modulateur de polarisation et un modulateur d'intensité à base de cellules pockels et de polariseurs », Master en Télécommunications, UNIVERSITÉ ABOU BEKR BELKAID TLEMCEM, 2015.
- [40] A. Carencio, « Composants actifs », in *Systèmes optiques*, Cargèse, France, 1992, vol. 3, p. 93-143.
- [41] « Marie-Christine Gosselin - 2006 - Méthode non-invasive de détection électro-optiq.pdf » .
- [42] Loucif HAYOUNE, « Propriétés structurales et électroniques de phosphorène noir contenu entre deux couches de graphène », MEMOIRE, Université Abderahmane MIRA – Béjaia, 2016.
- [43] Abderrahim HADJ LARBI, « Prédiction théorique de l'effet de pression sur les propriétés structurales, électroniques et mécaniques des pérovskites $XZnF_3$ ($X=Li,K,Rb$) », Magister en Physique, 2014.
- [44] H. Perron, « Simulation par la théorie de la fonctionnelle de la densité de l'interaction de l'ion uranyle avec des surfaces de TiO_2 et de $NiFe_2O_4$ », p. 181.
- [45] Larbi, « Prédiction théorique de l'effet de pression sur les propriétés structurales, électroniques et mécaniques des pérovskites $XZnF_3$ ($X=Li,K,Rb$) », p. 80.
- [46] D. R. Hartree, *Proc Camb. Philos Soc*, vol. 24, p. 89, 1928.
- [47] W. K. P. Hohenberg, *Phys. Rev.*, vol. 136, n° 3B, p. B864, 1964.
- [48] HARTREE et Douglas Rayner, « The calculation of atomic structures », 1957.
- [49] Vladimir Fock, *Z. Phys.*, vol. 61, n° 1-2, p. 126, 1930.
- [50] J. C. Slater, « Note on Hartree's Method », *Phys. Rev.*, vol. 35, n° 2, p. 210-211, janv. 1930.
- [51] L.H. Thomas, *Proc. Camb. Philos. Soc.*, vol. 23, n° 5, p. 542, 1927.
- [52] FERMI,Z ,Enrico, *Phys*, vol. 48, n° 1-2, p. 73, 1928.
- [53] FERMI, Enrico, *Rend Accad Naz Lincei*, vol. 6, n° 602, 1927.
- [54] W.Kohn,L.J .Sham, *Phys. Rev.*, vol. 140, n° 4A, p. 1133, 1965.
- [55] BENYETTOU Samia, « Calcul de premier principe de quelques propriétés physiques de quelques alliages semi-conducteurs », Thèse Doctorat, Université Mohamed Khider de Biskra, 2016.
- [56] K. Kim et K. D. Jordan, « Comparison of density functional and MP2 calculations on the water monomer and dimer », *J. Phys. Chem.*, vol. 98, n° 40, p. 10089-10094, 1994.

LES REFERENCES

- [57] J. P. Perdew, M. Ernzerhof, et K. Burke, « Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations », *J. Chem. Phys.*, vol. 105, n° 22, p. 9982-9985, 1996.
- [58] « Perron - Simulation par la théorie de la fonctionnelle de l.pdf ». .
- [59] S. J. Clark *et al.*, « First principles methods using CASTEP », *Z. Für Krist. - Cryst. Mater.*, vol. 220, n° 5/6, janv. 2005.
- [60] M. D. Segall *et al.*, « First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code », *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 14, n° 11, p. 2717-2744, mars 2002.
- [61] « Gonze 2002 - الخ - First-principles computation of material propertie.pdf ». .
- [62] X. Gonze, « Perturbation expansion of variational principles at arbitrary order », *Phys. Rev. A*, vol. 52, n° 2, p. 1086-1095, août 1995.
- [63] J. P. Perdew, K. Burke, et M. Ernzerhof, « Generalized Gradient Approximation Made Simple », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, n° 18, p. 3865-3868, oct. 1996.
- [64] R.C. Weast, D.R. Lide, M.J. Astle, W.H. Beyer, « (Eds.), CRC Handbook of Chemistry and Physics, 70th ed., Chemical Rubber, Boca Raton, E-106, E-110 », 1990.
- [65] K. Wright et J. D. Gale, « Interatomic potentials for the simulation of the zinc-blende and wurtzite forms of ZnS and CdS : Bulk structure, properties, and phase stability », *Phys. Rev. B*, vol. 70, n° 3, p. 035211, juill. 2004.
- [66] C.-Y. Yeh, Z. W. Lu, S. Froyen, et A. Zunger, « Zinc-blende-wurtzite polytypism in semiconductors », *Phys. Rev. B*, vol. 46, n° 16, p. 10086, 1992.
- [67] M. G. Brik, M. Piasecki, et I. V. Kityk, « Structural, Electronic, and Optical Features of $\text{CuAl}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ Solar Cell Materials », *Inorg. Chem.*, vol. 53, n° 5, p. 2645-2651, mars 2014.
- [68] J. E. Jaffe et A. Zunger, « Theory of the band-gap anomaly in AB₂C₂ chalcopyrite semiconductors », *Phys. Rev. B*, vol. 29, n° 4, p. 1882-1906, févr. 1984.
- [69] G. Brandt et A. Räuber, « ESR AND X-RAY ANALYSIS OF THE TERNARY SEMICONDUCTORS CuAlS_2 , CuInS_2 AN] AgGaS_2 », p. 3.
- [70] S. Wagner, *Topics in Applied Physics; Electroluminescence ed. II Pankove*. Springer Verlag, Berlin, 1977.
- [71] N. A. Goriunova et J. C. Anderson, *The chemistry of diamond-like semiconductors*. Chapman and Hall London, 1965.
- [72] F. Tran et P. Blaha, « Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, n° 22, p. 226401, 2009.
- [73] W. Luo, S. Ismail-Beigi, M. L. Cohen, et S. G. Louie, « Quasiparticle band structure of ZnS and ZnSe », *Phys. Rev. B*, vol. 66, n° 19, p. 195215, 2002.
- [74] B. Khamala, L. Franklin, Y. Malozovsky, A. Stewart, H. Saleem, et D. Bagayoko, « Calculated electronic, transport, and bulk properties of zinc-blende zinc sulphide (zb-ZnS) », *Comput. Condens. Matter*, vol. 6, p. 18-23, mars 2016.
- [75] A. Soni, C. M. Arora, et V. Gupta, « Electronic Structure and Optical Properties of Solar Cell Materials CuAlX_2 (X=S, Se) », in *2012 Asia-Pacific Power and Energy Engineering Conference*, Shanghai, China, 2012, p. 1-4.
- [76] J. E. Jaffe et A. Zunger, « Electronic structure of the ternary chalcopyrite semiconductors CuAlS_2 , CuGaS_2 , CuInS_2 , CuAlSe_2 , CuGaSe_2 , and CuInSe_2 », *Phys. Rev. B*, vol. 28, n° 10, p. 5822-5847, nov. 1983.
- [77] S. L. Essafi, « Etudes Théoriques de Nouvelles Réactions Organométalliques: de la Catalyse à l'Or à la Chimie des Lanthanides Divalents », p. 254.

LES REFERENCES

- [78] Benamrani, « Propriétés structurales, opto-électroniques, élastiques et dynamiques des Semi-conducteurs type II-VI », These doctorate, Setif, 2018.
- [79] Y. Yu *et al.*, « Ab initio study of structural, dielectric, and dynamical properties of zinc-blende ZnX (X=O, S, Se, Te) », *J. Alloys Compd.*, vol. 471, n° 1-2, p. 492-497, mars 2009.
- [80] A. Manabe, A. Mitsuishi, et H. Yoshinaga, « Infrared Lattice Reflection Spectra of II-VI Compounds », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 6, n° 5, p. 593-600, 1967.
- [81] S. J. Czyzak, W. M. Baker, R. C. Crane, et J. B. Howe, « Refractive indexes of single synthetic zinc sulfide and cadmium sulfide crystals », *JOSA*, vol. 47, n° 3, p. 240-243, 1957.
- [82] C. Parlak et R. Eryiğit, « Ab initio pressure-dependent vibrational and dielectric properties of chalcopyrite CuAlS₂ », *Phys. Rev. B*, vol. 70, n° 7, p. 075210, août 2004.
- [83] W. H. Koschel, V. Hohler, A. Räuber, et J. Baars, « Optical phonons in CuAlS₂ », *Solid State Commun.*, vol. 13, n° 7, p. 1011-1016, 1973.
- [84] L. Kang, M. Zhou, J. Yao, Z. Lin, Y. Wu, et C. Chen, « Metal Thiophosphates with Good Mid-infrared Nonlinear Optical Performances: A First-Principles Prediction and Analysis », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, n° 40, p. 13049-13059, oct. 2015.

