

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



Mémoire de Master

Domaine : Sciences de la matière

Filière : Physique

Option : physique des matériaux

Présenté par :

DJERADI Sabrina

THEME

Etude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des composés ternaires chalcogénures de type $I-Cu_2WX_4$ ($X=S ; Se$)

Soutenance publique devant le Jury compose de :

Mr. BENMAKHLOUF Abenour

M.C. A

President

Mr. MEBARKI Hanifi

M.A. A

Examinateur

Mr. BOUCHENAF Mohamed

M.C. A

Encadreur

Année Universitaire 2020/2021

Dédicace

Je dédie ce travail accompagné d'un profond amour :

A celle qui m'a arrosé de tendresse et d'espoir, à ma source d'amour, à celle qui ma bénie par ces prières, à ma mère.

A celui qui m'a appris le sens de la responsabilité, de l'optimisme et de la confiance en soi face aux difficultés de la vie, à celui qui m'a guidé vers la réussite, à mon cher père.

A mon cher frère et mes chères sœurs, et ceux qui ont partagé avec moi tous les moments d'émotion, ils m'ont chaleureusement supporté et encouragé tout au long de mon parcours.

A ma petite famille **DJERADI** et **YAGOUBI**.



DJERADI Sabrina

Remerciements

Je remercie avant tous **ALLAH** pour son aide, ses innombrables dons, **ALLAH** ma donné la force, la volonté et le moral pour accomplir mes études en Master physique des matériaux.

J'adresse mes sincères remerciements et mon profond respect à mon encadreur Monsieur **BOUCHENAFI Mohamed**, Maître assistant C à l'Université de Laghouat, pour son aide sans limite, sa disponibilité et ses précieux conseils et orientations.

Ma profonde gratitude s'adresse particulièrement à Monsieur **BENMAKHLOF Abdenour**, Maître assistant C à l'Université de Laghouat qui a accepté d'être le président du jury de ce mémoire.

Je tiens aussi à remercier Monsieur **MEBARKI Hanifi**, Maître assistant A à l'Université de Laghouat, d'avoir accepté d'examiner ce travail et me faire l'honneur de participer au jury.

Je tiens à remercier tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin, qui m'ont accompagné et soutenu pour mener à bien ce travail.

Je remercie aussi mes professeurs et mes collègues.

Table des matières

Remerciements	I
Dédicace	II
Table des matières	III
Liste des abréviations	IV
Table des figures	V
Liste des tableaux	VI
Introduction générale	1

Chapitre 1 : Etude bibliographique

1.1 Introduction	6
1.2 Les propriétés physiques des composés de type I-Cu₂WX₄(X= S ; Se)	7
1.2.1. Propriétés structurales	7
1.2.2. Propriétés électroniques	10
1.2.2.1. Structure de bande d'énergie électronique	10
1.2.2.2. Densité d'états électroniques	11
1.2.3. Propriétés optiques	12
1.2.3.1. La fonction diélectrique	12
1.2.3.2. L'indice de réfraction	12
1.2.3.3. La réflectivité.....	13
1.2.3.4. Le coefficient d'absorption.....	13
1.2.4. Propriétés élastiques.....	14
1.2.4.1. Tenseur de déformation	14
1.2.4.2. Tenseur des contraintes	15
1.2.4.3. Tenseur des constants élastiques	15
1.2.4.4. Stabilité mécanique.....	17
1.2.4.5. Les modules d'élasticité	17
1.3 La photo catalyse	19
1.3.1. Qu'est-ce que la photo catalyse ?.....	19
1.3.2. Principe de la photo catalyse.....	19
1.3.3. Domaine d'application	21

1.3.4.	Les différents photo-catalyseurs	23
1.3.5.	Les avantages de la photo catalyse	23
1.4	Les Applications de I-Cu₂WX₄ (X = S ; Se)	24
Références	25

Chapitre 2 : La méthode ab-initio (DFT)

2.1	Introduction	28
2.2	L'équation de Schrödinger	28
2.2.1	L'approximation de Born-Oppenheimer.....	29
2.2.2	L'approximation de Hartree et de Hartree-Fock.....	30
2.3	La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)	30
2.3.1	Introduction.....	30
2.3.2	Les théorèmes de Hohenberg-Kohn.....	30
2.3.3	L'approche de Kohn-Sham	31
2.3.4	Fonctionnelle d'échange et de corrélation	32
2.3.5	L'approximation de la densité locale (LDA)	32
2.3.6	L'approximation des gradients généralisés (GGA)	33
2.4	Résolution des équations de Kohn-Sham	33
2.5	Les pseudo-potentiels	34
2.6	Code de calcul CASTEP	35
2.7	Définition de quelques concepts introduit dans CASTEP	36
2.7.1	L'énergie de coupure	36
2.7.2	Grille uniforme de K-points.....	37
Références	38

Chapitre 3 : Résultats et discussions.

3.1	Introduction	40
3.2	Détail de calcul.....	40

3.3	Propriétés structurales	40
3.3.1	Convergence de E_{cut} et K-points	40
3.3.2	L'optimisation.....	42
3.4	Les propriétés électroniques	43
3.4.1	Structure des bandes	44
3.4.2	Densité d'états électronique (DOS) et (PDOS)	46
3.5	Les propriétés élastiques	48
3.5.1	Constantes élastiques	48
3.5.2	Modules d'élasticité	49
3.6	Les propriétés optiques	51
3.6.1	La fonction diélectrique	51
3.6.2	Coefficient d'absorption	53
3.6.3	L'indice de réfraction.....	55
	Références	57
	Conclusion générale	59

Liste d'abréviation

<i>Les symboles Généraux</i>	
TMDS	Transition Minimized Differential Signaling
POA	Les procédés d'oxydation avancée
DFT	La théorie de la fonctionnelle de la densité
ZB	Zone de Brillouin
IZB	Zone irréductible de Brillouin
HF	Hartree-Fock
KS	Kohn-Sham
GGA	L'approximation gradient généralisée
GGA-PBE	Generalized Gradient Approximation Perdew-Burk-Ernzerhof
LDA	Approximation de la densité locale (Local Density Approximation)
PP	Pseudopotentiel (Pseudo-potential)
PW	Onde plane (Plane Wave)
US-PP	Pseudopotentiels ultradoux (Ultrasoftpseudopotential)
SCF	Cycle auto-cohérent (Self Consistent Field)
BFGS	Algorithme Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shann
E_{cut}	Energie de coupure (cutoffenergy)
NKpt	Nombre de K-point
<i>Paramètres structurales</i>	
a, c	Paramètre de maille d'un cristal
V	Volume
ρ	La densité
<i>Paramètres électroniques</i>	
E_c	Energie minimale de la bande de conduction
E_v	Energie maximale de la bande de valence
E_f	Energie de fermi (fermi energy)
E_g	Bande interdite (Energy band gap)

Liste d'abréviation

<i>TDOS</i>	Densité d'états totale
<i>PDOS</i>	Densité d'état partielle
<i>Paramètres optiques</i>	
$\epsilon_1(\omega)$	Partie réelle de la fonction diélectrique
$\epsilon_2(\omega)$	Partie imaginaire de la fonction diélectrique
$n(\omega)$	Indice de réfraction
$k(\omega)$	Coefficient d'extinction
$\alpha(\omega)$	Coefficient d'absorption
$R(\omega)$	La réflectivité
<i>Paramètres élastiques</i>	
σ	La contrainte
ϵ	La déformation
C_{ij}	Tenseur des constants élastiques
B	Module de la compression
G	Module de cisaillement (shearmodulus)
E	Module de Young (young modulus)
ν	Coefficient de poisson (poisson coefficient)

Table des figures

Figure 1.1 : Structure de composé : a) P- Cu_2WX_4 b) I- Cu_2WX_4	8
Figure 1.2 : Représentation des différentes tétraèdres formées dans les composés I- Cu_2WX_4 (X=S, Se).....	9
Figure 1.3 : Structure de bande de composé PbWO_4	11
Figure 1.4 : Les composantes du tenseur des contraintes.....	15
Figure 1.5 : Le processus photo-catalytique adopté par la littérature.....	20
Figure 1.6 : Différentes applications de la photo catalyse	21
Figure 1.7 : Principe de la photo catalyse hétérogène	22
Figure 1.8 : Position des bandes de valence et de conduction pour de nombreux semi- conducteurs, à pH=0 sans illumination	23
Figure 2.1 : Cycle de champ auto-cohérent	34
Figure 2.2 : Convergence d' E_{cut}	36
Figure 3.1 : Convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie cinétique de coupure pour les deux composés I- Cu_2WS_4 et I- Cu_2WSe_4	41
Figure 3.2 : Convergence de l'énergie totale en fonction de K-points pour les composés I- Cu_2WS_4 et I- Cu_2WSe_4	42
Figure 3.3 : Structure des bandes d'énergie du composé I- Cu_2WS_4 et I- Cu_2WSe_4 calculée par GGA-PBE	44
Figure 3.4 : Structure des bandes d'énergie du composé I- Cu_2WS_4 et I- Cu_2WSe_4 calculée par la fonctionnelle hybride HSE06	45
Figure 3.5 : La densité d'états électroniques totale et partielle du composé I- Cu_2WS_4	47
Figure 3.6 : La densité d'états électroniques totale et partielle du composé I- Cu_2WSe_4	47
Figure 3.7 : L'évaluation de la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique des composés I- Cu_2WS_4 et I- Cu_2WSe_4	52
Figure 3.8 : Le Spectre d'absorption des composés I- Cu_2WS_4 et I- Cu_2WSe_4	54

Figure 3.9 : Le spectre d'indice de réfraction $n(\omega)$ de I-Cu₂WS₄ et I-Cu₂WSe₄.....55

Liste des tableaux

Tableau 1.1 : Les longueurs et les angles de liaison des composés I-Cu ₂ WS ₄ (X=S, Se).....	9
Tableau 1.2 : Les paramètres de maille des composés I-Cu ₂ WX ₄ (X=S, Se).....	10
Tableau 1.3 : Présentation des propriétés électroniques et optiques théoriques et expérimentales des composés I-Cu ₂ WS ₄ et I-Cu ₂ WSe ₄	13
Tableau 1.4 : Notation tensorielle et matricielle	16
Tableau 3.1 : Représentation des paramètres optimisés de l'énergie de coupure et le nombre de K- point pour les composés I-Cu ₂ WS ₄ et I-Cu ₂ WSe ₄	42
Tableau 3.2 : Les propriétés structurales de composé I-Cu ₂ WS ₄	43
Tableau 3.3 : Les propriétés structurales de composé I-Cu ₂ WSe ₄	43
Tableau 3.4 : Valeurs de Gaps d'énergie calculé par l'approche GGA-PBE et HSE06, et comparé avec les résultats expérimentaux disponibles	46
Tableau 3.5 : Constantes élastiques C _{ij}	48
Tableau 3.6 : Modules d'élasticité isotropes (facteur d'anisotropie (A^m), le module de Young (E), le module de cisaillement (G), le module de compressibilité (B) et coefficient de Poisson (ν))	50
Tableau 3.7 : Valeurs des pics les plus élevés et statique de la fonction diélectrique $\epsilon_1(\omega)$ des composés I-Cu ₂ WS ₄ et I-Cu ₂ WSe ₄	53
Tableau 3.8 : Les valeurs d'indice de réfraction statique de $n(0)$ de $n(\omega)$	56

Introduction générale

La physique du solide a connu une croissance impressionnante ces dernières années en raison du développement de nouvelles techniques de calcul plus précises qui permettent d'obtenir très rapidement les propriétés de nombreux solides. L'énorme progrès des outils informatiques et des procédures de calcul numérique a conduit à la découverte de nouveaux matériaux aux propriétés physiques et chimiques spécifiques. En fait, ces matériaux sont à l'origine de nombreuses avancées technologiques modernes.

Aujourd'hui, nous pouvons fabriquer des matériaux avec des nouvelles propriétés que l'on ne trouve pas dans la nature en utilisant plusieurs méthodes. Parmi elles, l'identification des matériaux avec des modèles théoriques qui peuvent expliquer les observations expérimentales, et surtout la modélisation ou les expériences virtuelles qui permettent de prédire le comportement des matériaux pour lequel l'expérience réelle fait défaut, ou de demander lequel est le plus cher et parfois difficile à obtenir. L'intérêt de la modélisation et de la simulation est donc d'examiner les différentes possibilités qui se présentent et de conduire l'industrie vers les meilleures options à un coût minimal.

Les méthodes de calcul ab-initio sont l'une des méthodes développées dans ce but et qui représentent un outil de base pour le calcul des différentes propriétés des systèmes les plus complexes qui permettent de mieux comprendre l'organisation de la matière à l'échelle atomique. En outre, on peut classer la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) basée sur les deux théorèmes de Hehoneyberg et Kohn (1964) [1].

Les composés ternaires chalcogénures avec la formule chimique Cu_2MX_4 (M= W, Mo ; X= S, Se) ont récemment émergé comme une nouvelle famille de semi-conducteurs lamellaires et ont suscité beaucoup d'intérêt en raison de leurs propriétés physicochimiques admirables très variées qui leurs permettent d'occuper une grande importance grâce à leurs applications dans divers domaines technologiques. Ainsi, un grand intérêt a été attribué par plusieurs travaux de recherche dans le domaine de la photo catalyse en raison de leur potentiel en tant que matériaux actifs dans les dispositifs photo catalytiques. Ces composés ternaires ont montré un large éventail d'application dans différents dispositifs optoélectronique notamment les

convertisseurs d'énergie solaire et les diodes électroluminescentes (LED), le stockage d'énergie, la photo-catalyse, l'industrie électronique, la production d'hydrogène, la technologie des cellules solaires et les appareils électroluminescents [2] et la spintronique [3].

Le projet et la finalité de cette étude est de réexaminer et de calculer les propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques en centrant particulièrement ce travail sur les composés ternaires chalcogénures $I-Cu_2WX_4$ ($X= S ; Se$) avec l'utilisation de formalisme des pseudo potentiels (PP) et ondes planes (PW) basé sur la DFT implémenté dans le code CASTEP (Cambridge serial total Energie Package).

Le manuscrit est structuré autour de trois chapitres, une introduction générale et une conclusion générale.

Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique des matériaux en couches et des composés ternaires chalogénures $I-Cu_2WX_4$ ($X= S ; Se$) avec leurs différentes propriétés physiques (structurale, électronique, élastique et optique) et leurs applications.

Le deuxième chapitre est fondé sur la présentation des principaux fondamentaux de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), nous avons traité le problème de la résolution d'équation de Schrödinger. En commençant par l'approximation de Born Oppenheimer et l'approximation de Fock et Hartree-Fock, Nous avons ensuite discuté la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT basée sur les théorèmes de Kohn – Hohenberge et Kohn –Sham. En terminant par l'approximation de la densité locale (LDA) pour un système uniforme et l'approximation de gradient généralisé (GGA) pour un système non uniforme sont utilisées pour l'énergie d'échange-corrélation. Ainsi que nous avons également défini l'approche permettant l'application de cette théorie, à savoir l'approximation d'ondes planes et pseudo potentiel implémenté dans le code CASTEP.

Dans le troisième chapitre, nous présentons les principaux résultats obtenus tels que les propriétés structurales (les paramètres de mailles, le volume et la densité), les propriétés électroniques (la structure de bandes et la densité d'états électronique), les propriétés élastiques (les constantes et les modules d'élasticité) et les propriétés optiques (constante diélectrique, réflectivité et l'indice de réfraction) des composés ternaires chalcogénures $I-Cu_2WX_4$ ($X= S ; Se$).

Nous avons aussi comparé nos résultats obtenus avec certains travaux théoriques et expérimentaux disponibles en littérature.

Nous terminerons ce manuscrit par une synthèse globale des résultats obtenus, donnée sous forme de conclusion générale.

Références

- [1]. P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas , Physical Review, vol. 136, no. 3B, B864- B871, 1964.
- [2]. Sarilmaz, A., Can, M., &Ozel, F. (2017). Ternary copper tungsten selenide nanosheets synthesized by a facile hot-injection method. Journal of Alloys and Compounds, 699, 479-483.
- [3]. Gan, L. Y., &Schwingenschlögl, U. (2014). Two-dimensional square ternary Cu_2MX_4 (M= Mo, W; X= S, Se) monolayers and nanoribbons predicted from density functional theory. Physical Review B, 89(12), 125423.

Chapitre 1

Etude bibliographique

1.1 Introduction

Les matériaux bidimensionnels (2D), aussi appelés monocouche de matériaux, sont des matériaux cristallins composés d'une seule couche d'atomes [1]. Ils sont également définis comme étant constitués de plaquettes bidimensionnelles faiblement empilées pour former des structures tridimensionnelles avec des fortes liaisons chimiques dans le plan et des liaisons faibles hors plan, van der Waals [2]. Depuis la découverte du premier matériau 2D graphène, en 2004, environ 700 matériaux 2D ont été prévus. Dans ce contexte, il faut souligner que ce domaine de recherche matériaux 2D représente le plus grand domaine croissant de la physique de la matière condensée, de la science des matériaux et l'ingénierie et les applications aujourd'hui [1].

Les di-chalcogénures de métaux de transition (TMDC) sont des semi-conducteurs atomiques minces de type MX_2 , tels que (MoS_2), (WS_2), (TiS_2) (TiSe_2), (MoSe_2) et (WSe_2), qui ont un grand potentiel en électronique, applications optoélectroniques et stockage d'énergie, ce qui en fait des matériaux plus préférables que le graphène. Les matériaux 2D comprennent : la bismuthine, le nitrure de bore (hexagonal), le borophène, le germanène, le graphène, le phosphorène, le silicène, le stanène, etc. Les laboratoires de recherche travaillent actuellement sur des différents matériaux sous forme 2D. Bien que les avantages de l'utilisation de matériaux 2D puissent être attribués à la diminution évidente de la consommation de matières et la capacité à les rendre flexibles, tout en conservant peut-être leurs propriétés mécaniques, les défis demeurent dans la compréhension fondamentale des autres propriétés des matériaux tout en abordant les images de la capacité de fabriquer ces matériaux, à faible coût et à grande échelle [1].

Les matériaux 2D basés sur Cu_2MX_4 ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) est une nouvelle famille en couches ternaires de TMC, qui montrent une stabilité cinétique, Les monocouches ont une épaisseur de 2,60 à 2,90 Å. Elles se composent de deux réseaux carrés imbriqués d'atomes de Cu et M, tout deux tétraédriques coordonnés au pontage des atomes X, formant un carré emballé de couche d'atomes métalliques prise en sandwich entre des couches d'atomes X. Cu-X et M-X sont des liaisons ioniques avec certaines caractéristiques de covalence. Ces couches sont couplées par des forces faibles de van der Waals (vdW) [3]. Ils ont généralement deux phases différentes, une cristallise dans le groupe spatial $\text{P}\bar{4}2\text{m}$ et l'autre dans le groupe spatial $\text{I}\bar{4}2\text{m}$. Cette classe de matériaux à un réseau tétragonale.

A. Sarilmaz et Al [4] ont rapporté pour la première fois la synthèse des nano feuillets de P-Cu₂WSe₄ grâce à une méthode facile d'injection chaude pour minimiser le temps de réaction et la pression requise. Les nano feuillets de P-Cu₂WSe₄ présentent une bonne cristallinité avec une taille moyenne. De plus, cette recherche ouvre des nouvelles perspectives pour la recherche d'autres composés à base de tungstène et molybdène pour différentes applications de conversion d'énergie. L. Y. Gan et U. Schwingenschlögl [3] ont étudiés les monocouches et les nano rubans bidimensionnelles Carrés ternaires Cu₂MX₄ (M = Mo, W ; X = S, Se) à partir de la théorie de la fonction de densité DFT, ils ont trouvés que les monocouches et les nano rubans sont cinétiquement stables. Elles sont des semi-conducteurs avec des bandes interdites de 2,03 à 2,48 eV. En particulier, les états à l'origine de maximum de bande de valence sont confinés aux atomes de Cu et X, tandis que ceux donnant naissance au minimum de la bande de conduction sont confinés aux atomes M.

Parmi la famille des chalcogénures métalliques ternaires, les Cu₂WX₄ (X= S ; Se) sont des matériaux alternatifs de conversion d'énergie qui ont aussi les caractéristiques d'un semi-conducteur comme tous les autres matériaux structurés Cu₂MX₄. Ils sont un des plus appréciés qui ont trouvé une grande importance par les chercheurs, bien qu'il soit quelque peu compliqué et que son importance réside dans ses nombreuses applications dans l'énergie solaire, environnement, photo catalyseurs, optoélectroniques, transistors...etc [2]. Plusieurs expériences lui ont été appliquées, notamment la méthode hydrothermale et la méthode Solvothermale.

1.2 Les propriétés physiques des composés de type I-Cu₂WX₄ (X= S ; Se)

1.2.1. Propriétés structurales

Les matériaux Cu₂WX₄ (X= S ; Se) sont un nouveau polymorphe qui se cristallisent dans deux phases de même structure Tétragonale. L'une des phases à un groupe d'espace (P $\bar{4}$ 2m, N° : 111) et l'autre (I $\bar{4}$ 2m, N° : 121) non Centro-symétrique. La première phase, elle a une cellule unitaire simple, et par conséquent, elle désignera par la forme P-Cu₂WX₄, tandis que la deuxième phase, elle a une cellule unitaire centrée, et elle désignera par la forme I-Cu₂WX₄. Figure (1.1) illustre les structures cristallines de ces composés dans les deux phases.

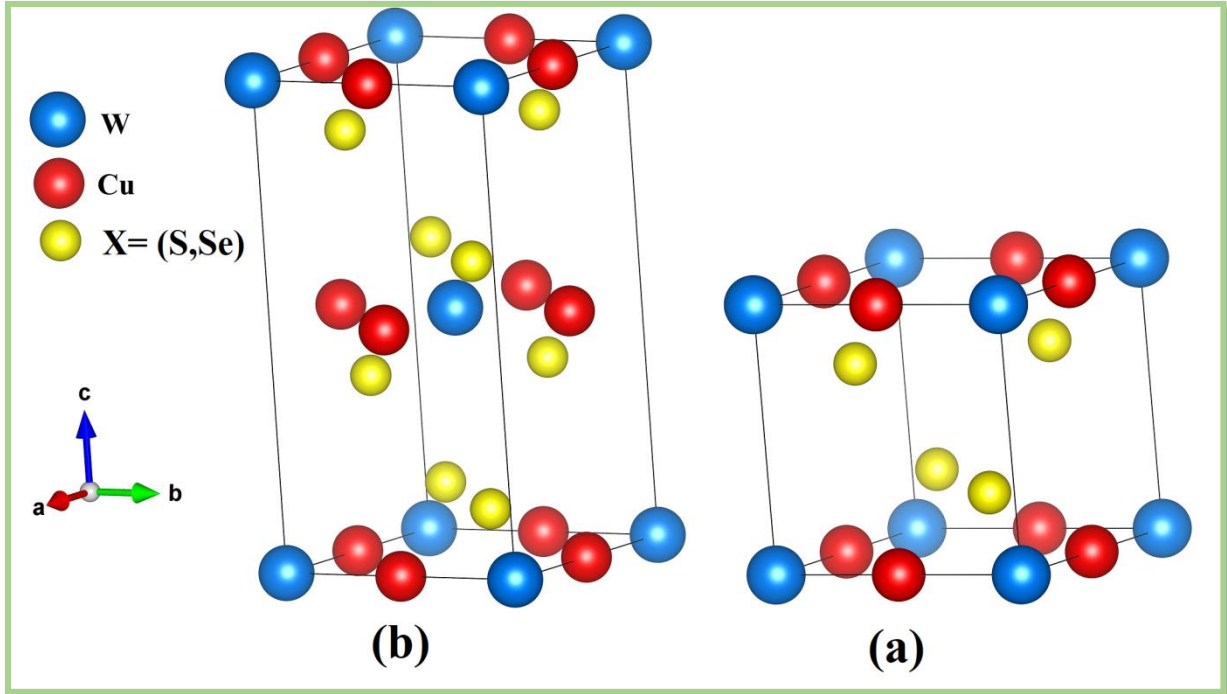


Figure 1.1 : Structure de composé : a) *P*- Cu_2WX_4 b) *I*- Cu_2WX_4 .

Les matériaux $I-Cu_2WX_4$ ($X = S; Se$) contiennent des couches alternées de tétraèdres WX_4 et CuX_4 partageant les arrêts, séparés par un espace de van der Waals. Les couches adjacentes sont décalées les unes des autres d'une demi-cellule unitaire dans les directions *a* et *b*.

La structure est bidimensionnelle et se compose d'une feuille de Cu_2WX_4 orientée dans la direction $(0, 0, 1)$. W (1) est lié à quatre équivalents Cu (1) et quatre équivalents S (1) pour former des tétraèdres WCu_4S_4 déformés. L'anion Cu (1) est lié à deux atomes équivalents W (1) et quatre équivalents S (1) pour former des tétraèdres CuW_2S_4 déformés. Le cation X (1) est lié dans une géométrie trigonale non coplanaire déformée à un W (1) et à deux atomes de Cu (1) équivalents. La disposition atomique de ces tétraèdres est représentée sur la figure (1.2). Les longueurs de liaison W-Cu, W-X et Cu-X et les angles sont tabulées dans le tableau (1.1).

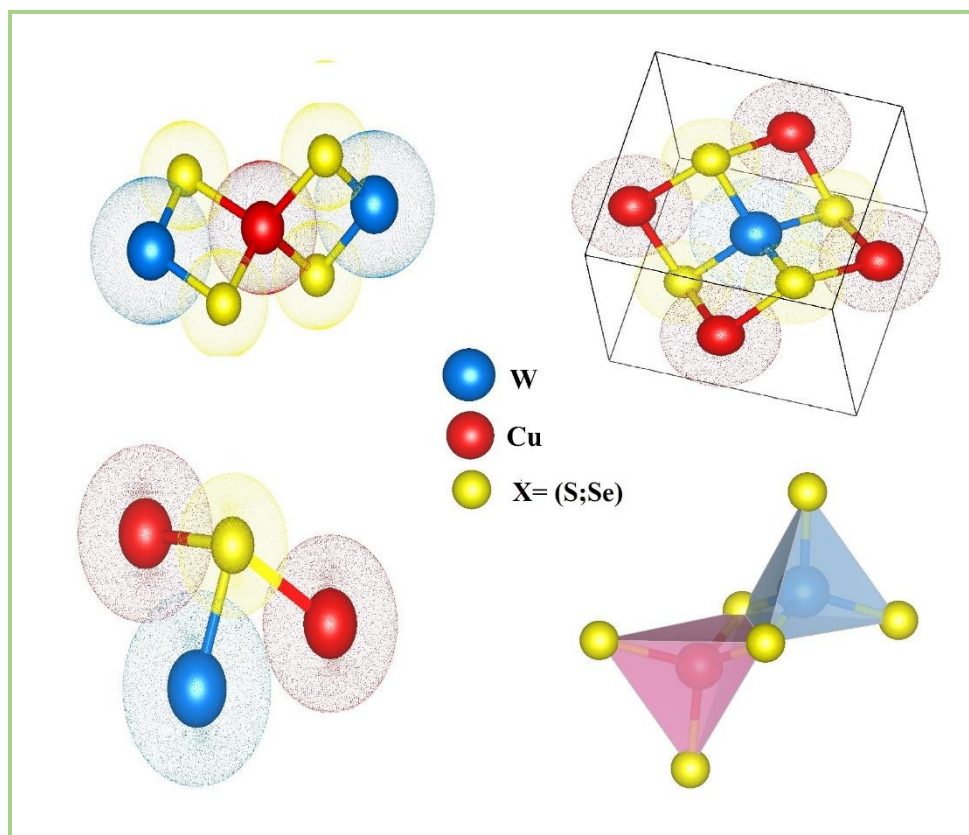


Figure 1.2 : Représentation des différents tétraèdres formés dans les composés I-Cu₂WX₄ (X=S, Se).

Tableau 1.1 : Les longueurs et les angles de liaison des composés I-Cu₂WX₄(X=S, Se) [5].

La longueur de liaison	I-Cu ₂ WS ₄	I-Cu ₂ WSe ₄
W-X/A°	2.189	2.364
Cu-X/A°	2.268	2.409
W-Cu/A°	5.7232	6.0260
Cu-Cu/A°	5.0344	5.3470
W-W/A°	6.3376	6.6358
L'angle		
X-W-X/°	107.4	107.79
X-Cu-X/°	102.1	107.29

Les paramètres structuraux des composés $I-Cu_2WX_4$ ($X = S; Se$) sont donnés dans le tableau (1.2).

Tableau 1.2 : Les paramètres de maille des composés $I-Cu_2WX_4$ ($X=S, Se$) [5].

Composé	Groupe d'espace	Les paramètres de maille				Nombre d'unité de formule, Z
		a (Å)	b (Å)	c (Å)	Angles deg.	
$I-Cu_2WS_4$	$I\bar{4}2m, N^\circ:(121)$	5.4443	5.4443	10.0687	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	2
$I-Cu_2WSe_4$	$I\bar{4}2m, N^\circ:(121)$	5.55770	5.55770	10.69400	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	2

1.2.2. Propriétés électroniques

Au début du 19^{ème} siècle, la recherche a commencée sur les matériaux semi-conducteurs .au fil des années, de nombreux semi-conducteurs ont été étudiés. Parmi les plus connues, le silicium Si et le germanium Ge de la colonne IV du tableau périodique. Ces deux semi-conducteurs sont constitués d'atomes identiques, mais d'autres, comme l'arséniure de gallium GaAs (III-V) sont constitués d'atome d'éléments différents : Ga (III) et As (V). La composition de semi-conducteurs permet d'accéder à des propriétés électriques et optiques que n'ont pas les semi-conducteurs purs. Avant l'invention du transistor bipolaire en 1947[6], les semi-conducteurs sont présents dans seulement deux dispositifs électroniques que sont les photodiodes et les redresseurs. Dans les années 1950, le germanium est le plus utilisé. Cependant, il ne peut pas être utilisé dans les applications nécessitant une faible consommation de courant et/ou soumises à de hautes températures. Le silicium, d'un coût moins élevé et permettant des applications à faibles consommations, sera très utilisé dès 1960.

1.2.2.1. Structure de bande d'énergie électronique

Les bandes d'énergie déterminent les états possibles d'énergie pour les électrons en fonction de leur vecteur d'onde. On les représente donc dans l'espace réciproque et pour simplifier, dans les directions de plus hautes symétries de la première zone de Brillouin (ZB). En fait, ces bandes d'énergie sont décomposées en deux bandes énergétiques : les bandes de valence et les bandes de

conduction, la bande de valence est la plus basse tandis que la bande de conduction est la plus haute, et l'espace qui les sépare est appelé la bande interdite qui détermine principalement les propriétés de transport du semi-conducteur [7]. En prenant comme titre d'exemple la structure de bande de composé PbWO_4 représentée dans la figure (1.3).

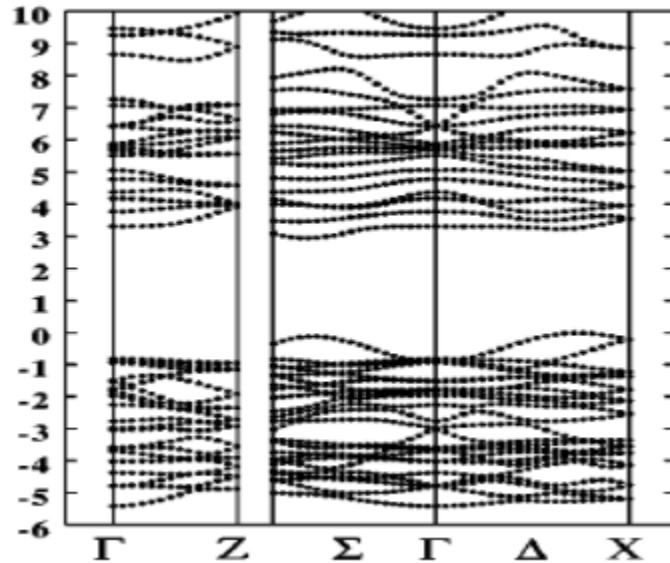


Figure 1.3 : Structure de bande de composé PbWO_4 .

Pour un semi-conducteur, l'énergie de gap dépend de la température. Dans la plupart des semi-conducteurs, l'énergie de gap diminue avec l'augmentation de la température. Lorsque l'énergie thermique augmente, l'amplitude des vibrations atomiques augmente, ce qui provoque donc l'augmentation de l'espacement atomique. Alors, La variation de l'énergie de gap est non linéaire avec la température [1].

1.2.2.2. Densité d'états électroniques

La densité d'états électronique totale est une représentation de nombre d'occupation des états par les électrons ayant une énergie donnée. Par contre, La densité électronique partielle (PDOS) est une illustration des niveaux des transitions électronique possibles. Elle est obtenue par la projection de la densité d'états électronique totale (TDOS) sur les harmoniques sphériques s , p , d et f . Elle est caractérisée par la détermination de la nature des liaisons entre les éléments constituant le matériau [8].

1.2.3. Propriétés optiques

Les propriétés optiques des semi-conducteurs sont initialement liées à leur structure électronique dans la mesure où elles mettent en jeu des transitions entre différents états électroniques. Ces propriétés sont généralement l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption, ces propriétés sont essentielles pour les composantes optoélectroniques car elles contrôlent le mouvement de la lumière. En prenant l'exemple d'un composant composé de différents matériaux, la lumière se propage dans les matériaux ayant le plus fort indice de réfraction. On peut donc confiner la lumière dans une couche particulière, comme dans les lasers. Cette propriété est aussi très importante pour les applications de cellules solaires pour l'augmentation des efficacités d'absorption de la lumière [9].

1.2.3.1. La fonction diélectrique

La réponse optique d'un matériau lors de l'application d'un champ électrique oscillant d'ondes électromagnétiques est une grandeur physique appelée la fonction diélectrique, Elle dépend essentiellement de la structure de bande d'énergie du matériau considéré, sa détermination réside dans la transition électronique entre la bande de valence et la bande de conduction. Elle se compose d'une partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et d'une autre partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ [10], donnée par (I-1).

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

1.2.3.2. L'indice de réfraction

L'indice de réfraction $n(0)$ d'un matériau est un paramètre optique très important, il représente le rapport de la vitesse de la lumière dans le vide c à la vitesse de la lumière dans le matériau v selon [9]:

$$n = \frac{c}{v} \quad (\text{I-2})$$

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

$$N = n + ik \quad (\text{I-3})$$

La partie réelle de N , à savoir n , est la même que l'indice de réfraction en incidence normale. La partie imaginaire de N , à savoir k , est appelé le coefficient d'extinction. Les deux grandeurs sont liées à la fonction diélectrique par les deux relations suivantes :

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} + \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad (\text{I-4})$$

$$k(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad (\text{I-5})$$

1.2.3.3. La réflectivité

La réflexion est décrite par un coefficient appelé coefficient de réflexion ou de la réflectivité. Ceci est habituellement désigné par le symbole $R(\omega)$ et est définie comme le rapport de l'intensité réfléchie à l'intensité incidente sur la surface [9], cette propriété définit les couleurs des métaux. La réflectivité est calculée à partir de l'indice de réfraction et du coefficient d'extinction par la relation (I-6) :

$$R(\omega) = \frac{n+ik-1}{n+ik+1} \quad (\text{I-6})$$

1.2.3.4. Le coefficient d'absorption

Lorsque la lumière tombe sur un matériau, on remarque qu'une partie de ces radiations n'est ni réfléchie, ni transmise, mais elle est absorbée. Elle se transforme alors en chaleur [11]. Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ indique donc la fraction de l'énergie perdue par l'onde quand elle traverse le matériau. Il peut être défini en fonction du coefficient d'extinction $k(\omega)$ par la relation (I-7) :

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi}{\lambda} k(\omega) \quad (\text{I-7})$$

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

Le tableau (1.3) résume les valeurs de propriétés optiques (l'indice de réfraction n) et l'Energie de gap (expérimentale et théorique) des composés I-Cu₂WS₄ et I-Cu₂WSe₄.

Tableau 1.3: Présentation des propriétés électroniques et optiques théoriques et expérimentales des composés I-Cu₂WS₄ et I-Cu₂WSe₄.

Composé		I-Cu ₂ WS ₄	I-Cu ₂ WSe ₄
E_g (eV)	Exp [12]	1.74	/
	Cal [3]	1.56	1.23
n [12]		1.58	/

1.2.4. Propriétés élastiques

La théorie de l'élasticité est un traitement de comportement des substances qui ont la propriété de reprendre leurs dimensions et leurs formes quand les forces qui produisent les déformations sont supprimées [13].

1.2.4.1. Tenseur de déformation

La déformation est définie comme étant la modification du volume ou de la forme d'un corps sous l'action d'une force extérieure sans aucun changement de la masse. C'est donc un processus dans lequel varie la distance entre certains points du corps [14].

Les composantes de la déformation seront définies d'une façon générale par la relation (I-8) :

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (\text{I.8})$$

Avec : $(x_1 = x, x_2 = y, x_3 = z)$ et $(u_1 = u, u_2 = v, u_3 = w)$

Donc :

$$\varepsilon_{xx} = \frac{\partial u}{\partial x}, \varepsilon_{yy} = \frac{\partial v}{\partial y}, \varepsilon_{zz} = \frac{\partial w}{\partial z} \quad (\text{I.9})$$

$$\begin{cases} \varepsilon_{yx} = \varepsilon_{xy} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right) \\ \varepsilon_{zx} = \varepsilon_{xz} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} \right) \\ \varepsilon_{yz} = \varepsilon_{zy} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial w}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial z} \right) \end{cases} \quad (\text{I.10})$$

Donc le tenseur de déformation symétrique s'écrit :

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{yx} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} & \varepsilon_{zy} & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \quad (\text{I.11})$$

Les déformations notées ε_{xy} , ε_{xz} et ε_{yz} expriment les variations d'angles entre les axes et les éléments diagonaux : $\frac{\partial u}{\partial x}$, $\frac{\partial v}{\partial y}$ et $\frac{\partial w}{\partial z}$ représentent les déformations d'élongation, et expriment un changement de longueur dans les directions x, y ou z .

1.2.4.2. Tenseur des contraintes

La contrainte est définie comme étant la force qui s'exerce sur l'unité de surface du solide, et le tenseur des contraintes, est défini par une matrice 3×3 symétrique noté σ , c'est tout comme le tenseur des déformations. La représentation des neuf composantes σ_{ij} du tenseur de contrainte σ est illustrée dans la figure (I.4). En tant compte que le premier indice (i) indique la direction de la force et le deuxième indice (j) indique la normale au plan sur lequel s'applique la force.

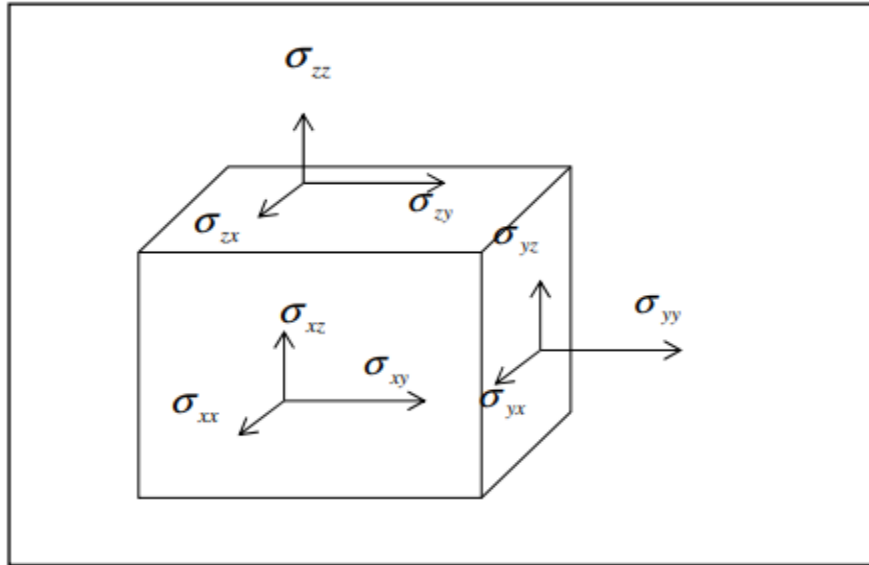


Figure 1.4 : Les composantes du tenseur des contraintes.

Les composantes $\sigma_{i=j}$ sont nommées contraintes normales, parce qu'elles agissent perpendiculairement à la face. Par contre, Les éléments σ_{ij} avec $i \neq j$ sont appelées les contraintes tangentielles à cause de leurs agissements sur le plan de la surface [13]. Le tenseur des contraintes est symétrique et il s'écrit :

$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \quad (\text{I.12})$$

1.2.4.3. Tenseur des constantes élastiques

Le tenseur des constantes élastiques est défini comme étant un objet mathématique utilisé en élasticité. C'est un tenseur symétrique d'ordre 4, avec $3^4 = 81$ coefficients qui intervient dans l'expression de la loi de Hooke généralisée aux matériaux anisotropes. Il contient dans le cas le plus

général 21 coefficients indépendants qui lient les 6 composantes du tenseur des déformations aux 6 composantes du tenseur des contraintes. Les composantes du tenseur peuvent être notées C_{ijkl} ou E_{ijkl} .

Suivant la loi de Hooke, le tenseur des constantes élastiques est donné à partir du tenseur des déformations ϵ_{kl} et du tenseur des contraintes σ_{ij} par :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \epsilon_{kl} \tag{I.13}$$

Les symétries des tenseurs de déformations et contraintes de font que ce tenseur de rang 4, se C_{ijkl} ramène généralement à une matrice $C_{\alpha\beta}$, 6×6 (notation de Voigt) :

Tableau 1.4: Notation tensorielle et matricielle.

Notation tensorielle	xx	xy	zz	yz	xz	xy
Notation matricielle	1	2	3	4	5	6

La loi de Hooke s'exprime alors :

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{23} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \epsilon_1 \\ \epsilon_2 \\ \epsilon_3 \\ \epsilon_4 \\ \epsilon_5 \\ \epsilon_6 \end{bmatrix} \tag{I.14}$$

Pour le système tétragonale, le nombre d'éléments est réduit à 6 et la matrice C s'écrit dans ce cas :

$$\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{bmatrix} \tag{I.15}$$

1.2.4.4. Stabilité mécanique

La stabilité mécanique est définie comme étant une étape très importante lors de calcul des propriétés élastiques. Elle a une condition nécessaire est que la matrice des constants élastiques sera positivement définie c'est-à-dire elle confirme les critères de Born [15]. En fait, une matrice sera positivement définie si les déterminants des matrices d'ordres successifs qui la composent sont tous positifs. La condition de stabilité mécanique d'un réseau implique la positivité de la variation d'énergie sous toute petite déformation. Cette condition peut être formulée en termes des constantes élastiques C_{ij} [16].

Les conditions de stabilité mécanique pour le système tétragonal sont indiquées dans la relation (I.16) [15] :

$$\begin{aligned} C_{11} > 0, \quad C_{33} > 0, \quad C_{44} > 0, \quad C_{66} > 0, \\ (C_{11} - C_{12}) > 0, \quad (C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) > 0 \\ [2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13}] > 0 \end{aligned} \quad (\text{I.16})$$

1.2.4.5. Les modules d'élasticité

A. Module de compression

Le module d'élasticité isostatique ou module de compressibilité ("bulk modulus" en anglais) représente la constante qui relie la contrainte au taux de déformation d'un matériau isotrope soumis à une compression isostatique. Il est défini comme étant l'augmentation de la pression nécessaire pour causer une diminution relative du volume donné [8].

$$B = -V \frac{dP}{dV} \quad (\text{I.17})$$

Avec, P est la pression et V le volume. Il aide à quantifier la réponse du solide à un changement de pression, il est aussi une quantité clé du matériau, qui intervient dans son équation d'état. Cependant, la dérivée suivant V n'est pas bien définie car on peut la faire selon des chemins différents. Il est possible de calculer le module de compression B en utilisant les approximations suivantes Voigt- Reuss- Hill, l'expression de B pour un système tétragonale peut être donnée par les équations (I.18), (I.19) et (I.20) :

$$B_V = (1/9)[2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13}] \quad (\text{I.18})$$

$$B_R = C^2/M \quad (\text{I.19})$$

$$B = (B_V + B_R)/2 \quad (\text{I.20})$$

$$M = C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}$$

$$C^2 = (C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2$$

B. Module de cisaillement

Le module de cisaillement G représente le rapport entre la contrainte de cisaillement appliquée et l'angle de déformation résultant. Il est aussi connu sous le nom de module de glissement, module de Coulomb ou second coefficient de Lamé, il est définie comme étant une grandeur propre à chaque matériau et intervient dans la caractérisation des déformations causées par les efforts de cisaillement [8]. L'expression de G pour un système tétragonale peut être donnée par les équations (I.21), (I.22) et (I.23) :

$$G_V = (1/30)[M + 3C_{11} - 3C_{12} + 12C_{44} + 6C_{66}] \quad (\text{I.21})$$

$$M = C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}$$

$$G_R = 15\{(18 B_V/C^2) + [6/(C_{11} + C_{12})] + (6/C_{44}) + (3/C_{66})\}^{-1} \quad (\text{I.22})$$

$$G = (G_V + G_R)/2 \quad (\text{I.23})$$

C. Module de Young

Le module de Young ou d'élasticité E est défini comme étant la constante qui fait liaison entre la contrainte de traction (ou de compression) et le début de la déformation d'un matériau élastique isotrope. Il est donné par la relation (I.24) [14] :

$$E = \frac{9BG}{3B+G} \quad (\text{I.24})$$

D. Coefficient de Poisson

La contraction du solide perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué est caractérisée par une grandeur physique appelée coefficient de Poisson ν . Il est nécessairement compris entre -1 et $0,5$, mais généralement positif. Le coefficient de Poisson est défini dans (I.25) [14] :

$$\nu = \frac{3B-2G}{2(3B+G)} \quad (\text{I.25})$$

E. Anisotropie élastique

L'anisotropie A^m est définie par l'expression (I.26) :

$$A^m = 5 \frac{G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6 \quad (\text{I.26})$$

1.3 La photo catalyse

1.3.1. Qu'est-ce que la photo catalyse ?

La photo catalyse est un mot combiné en deux parties, la première partie, photo, signifiant lumière et la deuxième partie est la catalyse, ce qui signifie la stimulation. Le processus de stimulation dépend d'une substance qui augmente le taux de transformation des réactifs sans qu'elle soit affectée ou dégradée. Cette substance est connue sous le nom de catalyseur. Et elle augmente le taux de la réaction par la minimisation de l'énergie d'activation nécessaire pour cela.

C'est un phénomène naturel dans lequel le photo-catalyseur, initie une réaction chimique grâce à l'action de la lumière, sans se dégrader lui-même. On peut le dire qu'est une technique d'oxydation fondée sur l'absorption de lumière, solaire ou ultraviolette, par un catalyseur semi-conducteur.

Dans les années 1970, la photo catalyse hétérogène s'est révélée comme un POA récent. La photo catalyse hétérogène utilise la lumière UV (ou visible) et un catalyseur, principalement, le TiO_2 capable d'absorber les photons $h\nu \geq E_g$ (adsorbe la lumière $\lambda < 385$). Fujishima et al, sont les premiers qui ont étudié la photo-dégradation catalytique des polluants organiques dans l'eau en utilisant le TiO_2 comme semi-conducteur [17].

1.3.2. Principe de la photo catalyse

Le principe de la photo catalyse repose sur l'activation d'un semi-conducteur par une source lumineuse (UV ou visible). Le semi-conducteur est considéré comme un catalyseur (figure I.5).

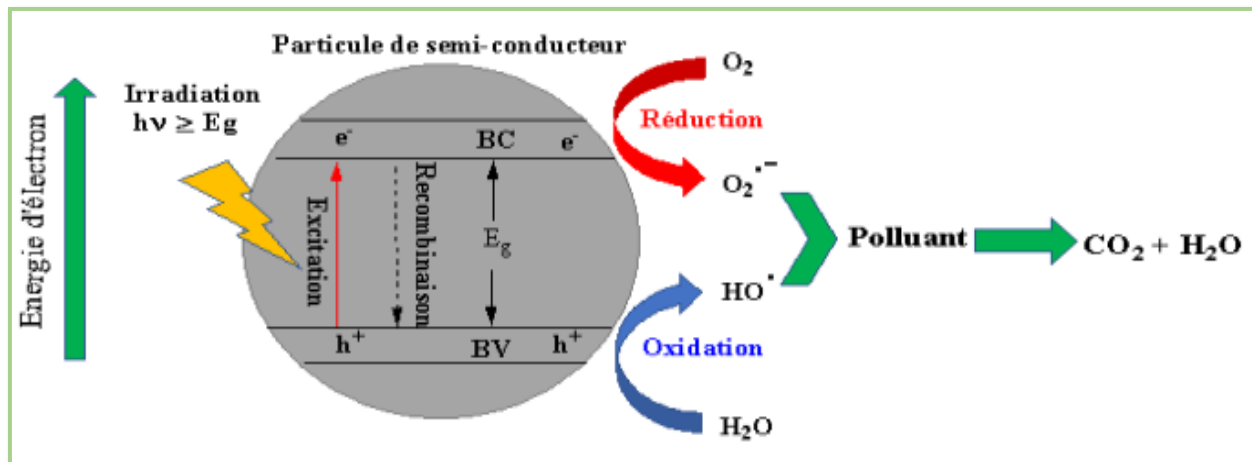


Figure 1.5 : Le processus photo-catalytique adopté par la littérature.

Son principe est proche de la catalyse hétérogène où la réaction d'oxydoréduction se passe à la surface du catalyseur. C'est l'absorption d'un photon, où la longueur d'onde de ce rayonnement lumineux doit être inférieure à 400 nm, dont l'énergie est supérieure au gap entre la bande de valence et la bande de conduction, qui va former une paire électron-trou dans le semi-conducteur. Il y a émission d'un électron au niveau de la bande de conduction et formation d'un trou sur la bande de valence. Cette paire électron-trou permet la formation de radicaux libres qui vont soit réagir avec des composés présents dans le milieu, soit se recombiner suivant divers mécanismes. Chaque semi-conducteur possède une différence d'énergie entre sa bande de conduction et sa bande de valence qui lui est propre. Différents mécanismes réactionnels sont proposés mais il a été montré que la présence d'eau était nécessaire pour effectuer la réaction photo catalytique. En général, le but de cette réaction est d'oxyder des composés pour obtenir du dioxyde de carbone et de l'eau. On peut aussi avoir des intermédiaires d'oxydations des produits de départ si la réaction n'est pas complète. Pour favoriser une réaction complète, des expériences sont menées pour ralentir la recombinaison entre la paire électron-trou.

Les étapes de la réaction photo-catalytique sont analogues aux étapes d'une réaction catalytique :

- Diffusion des réactifs (l'eau ; l'oxygène ; les polluants...) de la phase fluide vers la surface du photo catalyseur.
- Adsorption des réactifs sur la surface du photo catalyseur.
- La Réaction photo-catalytique en phase adsorbée.

- Désorption des produits adsorbés.
- Diffusion des produits de l'interface (solide / fluide) vers la phase fluide.

Il existe plusieurs et différents paramètres influencent la vitesse de la réaction photocatalytique tel que les paramètres réactionnels (concentration initiale de polluant, pH de la solution, masse de catalyseur, température, intensité lumineuse...etc.), et d'autres paramètres liés à la propriété du catalyseur (cristallinité, surface spécifique, énergie de gap...) [17].

1.3.3. Domaine d'application

La photo catalyse trouve particulièrement ses lettres de noblesse dans la dépollution de notre environnement. En effet, la technologie photo-catalytique s'insère au cœur de multiples applications comme ci montre sur la figure (I.7) :

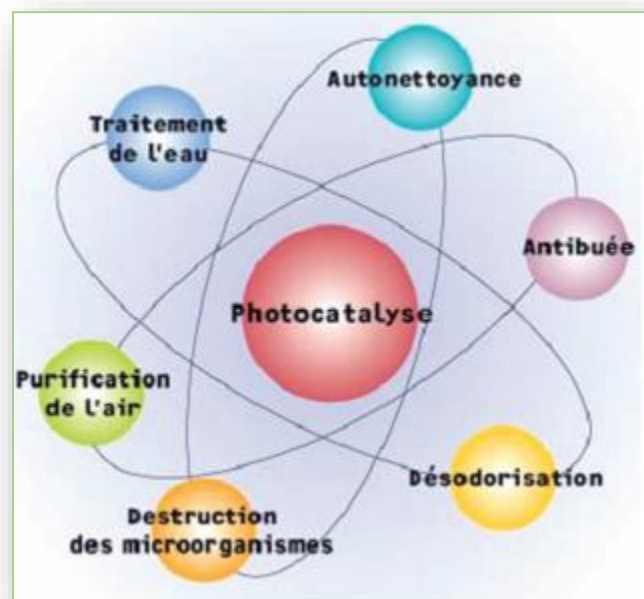


Figure 1.6 : Différentes applications de la photo catalyse.

- **Dépollution de l'eau :** Purification et potabilisation de l'eau, traitement des effluents industriels afin de limiter les rejets riches en composés toxiques.
- **Dépollution de l'air :** Destruction des bactéries à l'origine de nuisances olfactives ou présentes en milieu hospitalier, réduction de la pollution de l'air d'un environnement urbain.
- **Surfaces autonettoyantes :** Augmentation de la durée entre deux nettoyages d'une surface.

- **Traitement des effluents pharmaceutiques par le procédé photo catalyse hétérogène TiO_2 /UV :** La photo catalyse hétérogène solaire est basée sur le principe de la photo-excitation d'un semi-conducteur (le dioxyde de titane, TiO_2) soumis au rayonnement UV artificiel ou solaire, permettant d'initier des réactions radicalaires (figure I.7). Les radicaux qui sont des espèces fortement oxydantes permettent la minéralisation d'un très grand nombre de polluants organiques.

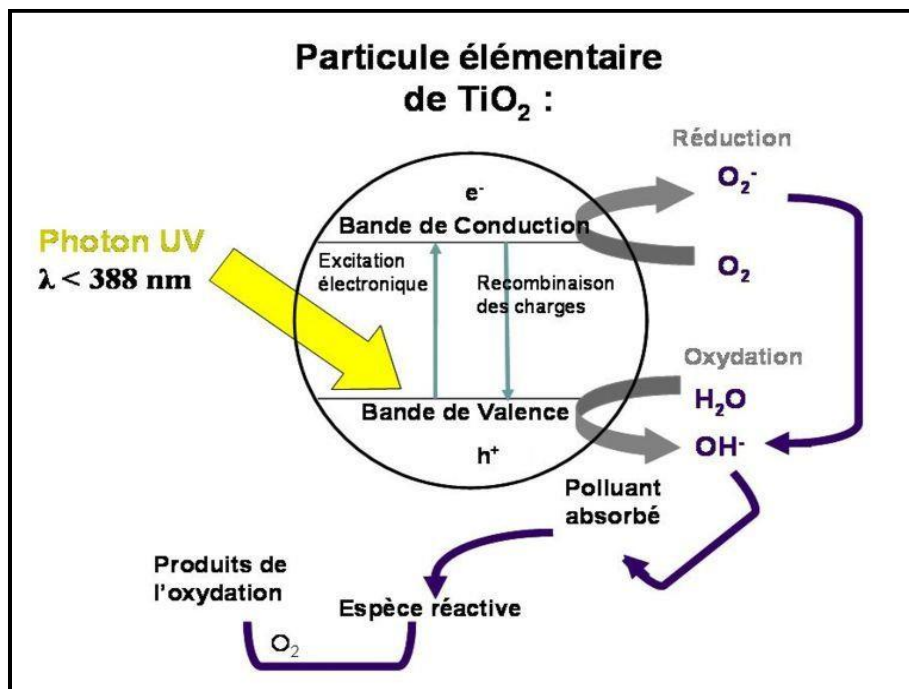


Figure 1.7 : Principe de la photo catalyse hétérogène.

Le TiO_2 (dioxyde de titane) est le semi-conducteur le plus étudié (stabilité photochimique et activité photo-catalytique dans un large domaine de pH).

- **Oxydation de colorant azoïque par procédé photo-Fenton : Photo catalyse homogène :** Le système photo-Fenton combine l'irradiation UV au procédé catalytique de décomposition du peroxyde d'hydrogène en présence des ions ferriques. L'étude de la dégradation du colorant BB41 sur une unité pilote utilisant le rayonnement solaire a montré que le procédé photo-Fenton (photo catalyse homogène) est très efficace. Ce procédé s'inscrit dans une perspective de développement durable utilisant une énergie renouvelable.

1.3.4. Les différents photo-catalyseurs

Les photo catalyseurs les plus couramment employés sont des semi-conducteurs ayant une large bande interdite ou gap. Souvent, ce sont des oxydes ou des sulfures (TiO_2 , ZnO , CeO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , CdS , ZnS , etc.) (figure I.8). Les potentiels électrochimiques des semi-conducteurs et des couples redox $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ et $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ montre qu'une interaction entre ceux-ci est possible. En effet, les espèces radicalaires sont formées à partir d' O_2 (oxydation) et d' H_2O (réduction).

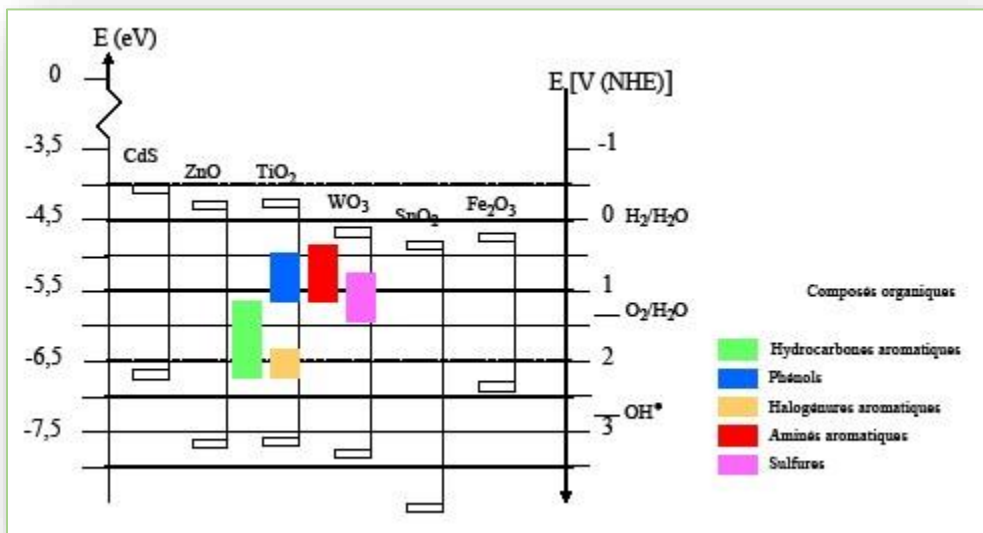


Figure 1.8 : Position des bandes de valence et de conduction pour de nombreux semi-conducteurs, à pH=0 sans illumination.

1.3.5. Les avantages de la photo catalyse

La photo catalyse présente plusieurs avantages parmi lesquelles, on peut citer :

- C'est une technologie destructive et non sélective.
- Minéralisation totale possible : formation de H_2O et CO_2 et autres espèces.
- Elle fonctionne à température et pression ambiante.
- Catalyseur utilisé non toxique, actif sous différentes formes physiques.
- Elle est efficace pour de faibles concentrations en polluants. Elle nécessite une faible consommation d'énergie.

1.4 Les Applications de I-Cu₂WX₄ (X = S ; Se)

Les composés ternaires chalcogénures I-Cu₂WX₄ (X= S ; Se) ont attiré beaucoup d'attention grâce à leurs excellentes absorptions sur la région de la lumière visible et leurs propriétés électro-optiques appropriées, qui permettent une utilisation efficace dans de nombreux domaines d'application tels que le stockage d'énergie, la photocatalyse, l'industrie électronique, la production d'hydrogène, la technologie des cellules solaires et les appareils électroluminescents [4]. La nature semi-conductrice rend ces composés promoteurs pour les transistors, l'optoélectronique et les dispositifs à hétéro structure. Ainsi, le ferromagnétisme ouvre des applications en spintronique [3].

Références

- [1]. Pech-Canul, M. I., & Ravindra, N. M. (Eds.). (2019). Semiconductors: synthesis, properties and applications. Springer.
- [2]. Nicolosi, V., Chhowalla, M., Kanatzidis, M. G., Strano, M. S., & Coleman, J. N. (2013). Liquid exfoliation of layered materials. *Science*, 340(6139).
- [3]. Gan, L. Y., & Schwingenschlögl, U. (2014). Two-dimensional square ternary Cu_2MX_4 (M= Mo, W; X=S, Se) monolayers and nanoribbons predicted from density functional theory. *Physical Review B*, 89(12), 125423.
- [4]. Sarilmaz, A., Can, M., & Ozel, F. (2017). Ternary copper tungsten selenide nanosheets synthesized by a facile hot-injection method. *Journal of Alloys and Compounds*, 699, 479-483.
- [5]. Crossland, C. J., Hickey, P. J., & Evans, J. S. (2005). The synthesis and characterisation of Cu_2MX_4 (M=W or Mo ; X=S, Se or S/Se) materials prepared by a solvothermal method. *Journal of Materials Chemistry*, 15(34), 3452-3458.
- [6]. Anderson, K. J. (1988). A 40th Anniversary for Transistors. *MRS Bulletin*, 13(9), 46-47.
- [7]. Touka, N. Dispersion des nano-cristaux semi conducteurs dans des matrices à large bande interdite.
- [8]. SAADA, S. (2020). Etude ab-initio des propriétés physiques des composés binaires et ternaires à base de Scandium (Doctoral dissertation, Université de mohamed kheider biskra).
- [9]. Gorge, V. (2012). Caractérisations de matériaux et tests de composants des cellules solaires à base des nitrures des éléments III-V (Doctoral dissertation, Paris 11).
- [10]. CHOUIT, N. (1945). Etude ab-intio des différentes propriétés structurales, électroniques, optiques et thermiques des composés ternaires (CaLiF_3 et SrLiF_3) par la méthode FP-LAPW (Doctoral dissertation, Université Badji Mokhtar, Annaba).
- [11]. Eichelberger, A. (2010). Détermination des coefficients d'absorption de la lumière des couleurs dentines par une résine composite-Signumceramis®-et une céramique dentaire-HeraCeramPress®: comparaison de deux méthodes d'évaluation (Doctoral dissertation, UHP-Université Henri Poincaré).
- [12]. Yıldırım, M., Özel, F., Sarilmaz, A., Aljabour, A., & Patr, İ. H. (2017). Investigation of structural, optical and dielectrical properties of Cu_2WS_4 thin film. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28(9), 6712-6721.
- [13]. Sebihi, N. (2018). Propriétés structurales et élastiques des intermétalliques ternaires: ScTSi (T= Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt), YTX (T= Ni, Ir et X= Si, Ge, Sn, Pb), REMGa (RE= Y, Ce-Nd, Sm-Tm, Lu) et REAuGe (RE= Sc, Y, La-Nd, Sm, Gd-Tm, Lu) (Doctoral dissertation).

-
- [14]. Haichour, R. (2018). Étude des propriétés structurales et élastiques sous haute pression de SrTiO_3 (Doctoral dissertation).
- [15]. Wu, Z. J., Zhao, E. J., Xiang, H. P., Hao, X. F., Liu, X. J., & Meng, J. (2007). Crystal structures and elastic properties of superhard Ir N 2 and Ir N 3 from first principles. *Physical Review B*, 76(5), 054115.
- [16]. H. KHELIFA, "Etude des propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés antiperovskites de type XNCa_3 ," Université Ferhat Abbas de Sétif 1, 2013.
- [17]. ATTAR, A. E. Modélisation et optimisation de la photo dégradation des polluants organiques en présence de Ce/ZnO (Doctoral dissertation).

Chapitre 2

La méthode ab-initio (DFT)

2.1 Introduction

Pour bien comprendre les différentes propriétés physiques des matériaux (structurales, électroniques, optiques, élastiques, thermodynamiques...etc.), il faut étudier le système d'électrons et de noyaux fortement interagissant qui le constituent. Les techniques d'expérimentation utilisées pour traiter un tel système semble des fois très compliquées, difficiles à réaliser et coûteuses. Alors, les méthodes du premier principe fournissent toute une gamme d'approches complémentaires adaptées au traitement de ces matériaux. Une des méthodes les plus utilisées est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), développée par Hohenberg et Kohn [1].

L'objectif principal de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), est le remplacement de la fonction d'onde multiélectronique qui dépend de $3N$ variables (N est le nombre total de particules du système) par la densité électronique est seulement fonction de trois variables, il s'agit alors d'une quantité plus facile à traiter tant mathématiquement que conceptuellement. Le principe de la (DFT) repose sur la reformulation du problème quantique à N corps en un problème mono corps. Dans ce chapitre, les principales méthodes de résolution de ces équations seront brièvement exposées.

2.2 L'équation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger est l'équation fondamentale de la physique quantique, comme la loi de Newton en physique classique. On la retrouve pour décrire des phénomènes assez variés, elle a été proposée de façon inductive par Schrödinger en 1926, un peu après la mécanique des matrices de Heisenberg (1925) et s'est développée d'abord dans le but de d'écrire les petits objets (atomes) constitués d'une seule particule située dans un certain champ de force (l'électron au sein de l'atome d'hydrogène, par exemple) [2]. L'état d'un système à N noyaux et N_e électrons est décrit en mécanique quantique par une fonction d'onde ψ satisfaisant à l'équation de Schrödinger :

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (\text{II.1})$$

Où \hat{H} représente l'hamiltonien du système cristallin, ψ sa fonction propre et E l'énergie propre. La fonction d'onde ψ dépend de toutes les particules de cristal.

L'expression de l'hamiltonien \hat{H} est une somme de cinq termes d'énergie cinétique et potentielle :

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{N-N} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{N-e} \quad (\text{II.2})$$

Où \hat{T}_e et \hat{T}_N sont les opérateurs d'énergie cinétique des électrons et des noyaux, \hat{V}_{e-e} et \hat{V}_{N-N} sont les opérateurs d'énergie de répulsion entre électrons et entre noyaux, \hat{V}_{N-e} est l'opérateur d'énergie d'attraction entre noyaux et électrons. Ces opérateurs peuvent s'écrire (en unités électrostatiques telles que $4\pi\epsilon_0 = 1$) :

$$\hat{T}_N = \frac{-\hbar}{2M} \sum_I^A \nabla_I^2, \quad \hat{T}_e = \frac{-\hbar}{2m} \sum_i^N \nabla_i^2 \quad (\text{II.3})$$

$$\hat{V}_{N-N}(\mathbf{R}) = \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}, \quad \hat{V}_{e-e}(\mathbf{r}) = \sum_{i < j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (\text{II.4})$$

$$\hat{V}_{N-e}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = - \sum_{i,j} \frac{Z_I e^2}{|r_i - R_j|} \quad (\text{II.5})$$

Avec : $\hbar = h/2\pi$ et h la constante de Planck, m la masse d'un électron, M la masse du noyau et Z sa charge.

La résolution exacte de l'équation de Schrödinger (II-1) n'est possible que pour les systèmes hydrogénoïdes mais dans la plupart de cas, il faut faire recours à des approximations, en particulier à celle de Born-Oppenheimer.

2.2.1 L'approximation de Born-Oppenheimer

Grâce à l'approximation introduite par Born-Oppenheimer [3], qu'est encore appelée hypothèse adiabatique, qui découple le mouvement des électrons et des noyaux en subdivisant le système en deux sous-systèmes appariés : l'un pour les électrons, et l'autre pour les noyaux, L'équation (II.2) peut ensuite être simplifiée [4] :

$$\psi = \psi_{\text{élect}} \cdot \psi_{\text{noyaux}} \quad (\text{II.6})$$

En effet, la masse des électrons étant bien plus faibles que celle des protons, on peut considérer qu'ils se réorganisent instantanément pour une position donnée des noyaux. Ainsi, pour les deux termes de l'équation (II.2) ne dépendant que des noyaux, \hat{T}_N peut être négligée et \hat{V}_{N-N} est constant. On peut alors résoudre l'équation de Schrödinger pour cette position des noyaux. Les hamiltonien électronique et nucléaire ainsi obtenus s'écrivent :

$$\hat{H}_{\text{élect}} = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{N-e} \quad (\text{II.7})$$

$$\hat{H}_{\text{noyaux}} = \hat{T}_N + \hat{V}_{N-N} \approx \hat{V}_{N-N} \quad (\text{II.8})$$

2.2.2 L'approximation de Hartree et de Hartree-Fock

Dans la continuation de ce qui a été fait pour pouvoir résoudre l'équation de Schrödinger, en 1928, Douglas Hartree proposa [5] sa méthode qui consiste à écrire une équation poly électronique de N_e électrons en N_e équations mono électroniques. Ainsi la fonction d'onde totale s'écrit comme le produit des N_e fonctions d'onde de chaque électron :

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_{N_e}) = \prod_{i=1}^{N_e} \psi_i(\mathbf{r}_i) \quad (\text{II.9})$$

En 1930, Slater et Vladimir Fock démontrèrent que la méthode d'Hartree ne satisfaisait pas au principe d'exclusion de Pauli qui stipule que deux électrons ne peuvent pas être dans le même état quantique au même instant t.

La méthode Hartree-Fock vit le jour en 1935. Contrairement à la méthode Hartree où la fonction poly électronique s'écrit comme un produit, elle s'écrit dans la méthode Hartree Fock comme un déterminant de Slater qui prend en compte l'antisymétrie de la fonction d'onde :

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{bmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1) & \dots & \psi_{N_e}(\mathbf{r}_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\mathbf{r}_{N_e}) & \dots & \psi_{N_e}(\mathbf{r}_{N_e}) \end{bmatrix} \quad (\text{II.10})$$

Avec: $\frac{1}{\sqrt{N_e!}}$ c'est le facteur de normalisation du déterminant de Slater.

2.3 La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

2.3.1 Introduction

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) définit un système en tenant compte la densité $\rho(\mathbf{r})$ comme la grandeur de base. Historiquement, les premières idées de la théorie de la fonctionnelle de la densité furent introduites dans les travaux de Thomas [6] et Fermi [7]. Notons, cependant, que la DFT a été réellement établie avec l'apparition des théorèmes exacts de Hohenberg et Kohn en 1964 [8] qui relie de façon unique l'énergie de l'état Fondamental et sa densité.

2.3.2 Les théorèmes de Hohenberg-Kohn

Mise au point en 1964 les travaux de Hohenberg et Kohn représentent un grand pas dans la résolution de l'équation de Shrodinger. Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) repose sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [8] qui s'annoncent :

- **Premier théorème de Hohenberg-Kohn**

Le premier théorème Hohenberg-Kohn stipule que l'énergie d'un système électronique est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ ce qui peut s'écrire comme dans (II.11) :

$$E[\rho, V_{ext}] = \int V_{ext}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F(\rho) \quad (\text{II.11})$$

Avec :

$$\mathbf{F}(\rho) = \mathbf{T}[\rho] + \hat{V}_{e-e}[\rho]$$

$\mathbf{T}[\rho]$ représentant la fonctionnelle d'énergie cinétique et \hat{V}_{e-e} c'est le terme d'interaction électron-électron. L'utilité de ce théorème est primordiale car il montre qu'il est possible d'obtenir toutes les caractéristiques d'un système électronique grâce à sa densité.

- **Deuxième théorème de Hohenberg-Kohn**

Le deuxième théorème de Hohenberg-Kohn énonce que pour la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(\mathbf{r})$, la fonctionnelle de l'énergie du système est minimale $E_\rho = \min(E_\rho)$.

Hohenberg et Kohn montrent que la densité électronique à l'état fondamental du système est celle qui minimise l'énergie totale de ce dernier et cela en appliquant le principe variationnel. Il faut qu'elle doive satisfaire aux deux conditions suivantes :

- $\rho(\vec{\mathbf{r}}) \geq 0$
- $\int \int \int \rho(\vec{\mathbf{r}}) d^3 \mathbf{r} = Ne$, Avec Ne est le nombre total d'électrons.

2.3.3 L'approche de Kohn-Sham

La DFT est devenue un outil pratique pour obtenir l'énergie de l'état fondamental d'un système électronique grâce aux équations de Kohn-Sham. Le dernier problème laissé par les théorèmes de Hohenberg-Kohn fut résolu une année après la publication de leurs travaux par Lu Jeu Sham et Walter Kohn en 1964 [9]. La résolution de $F[\rho]$ a été accomplie en remplaçant le problème de Ne électrons interagissant entre eux, en un problème à Ne particules fictives indépendantes possédant la même densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ et baignant dans un potentiel effectif V_{eff} . Leur formulation est basée sur l'idée suivante :

$$\mathbf{H}_{KS} \psi_i = [\mathbf{T}(\vec{\mathbf{r}}) + V_{ext}(\vec{\mathbf{r}}) + V_H(\vec{\mathbf{r}}) + V_{XC}(\vec{\mathbf{r}})] = \epsilon_i \psi_i \quad (\text{II.12})$$

Le gaz électronique peut être représenté par des particules fictives sans interactions, ψ_i représentées par des fonctions d'onde mono-particules $\psi_i(\mathbf{r})$, telles que le gaz de particules

fictives présente à l'état fondamental la même densité électronique, donc la même énergie $E(\rho)$ que le gaz électronique réel.

Où $T_e(r)$ est l'opérateur de l'énergie cinétique des particules fictives sans interaction et $\varepsilon_i c'$ est l'énergie de l'état ψ_i . Les particules fictives subissent à un potentiel effectif V_{eff} , qu'est une somme de trois potentiels.

$V_H(r)$ est le potentiel de Hartree ou potentiel d'interaction coulombienne classique entre les particules de gaz électronique, V_{XC} est le potentiel d'échange-corrélation et E_{XC} est l'énergie d'échange-corrélation. Ces deux termes s'expriment très simplement en fonction de la densité électronique :

$$V_H(\mathbf{r}) = e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' \quad (\text{II.13})$$

$$V_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (\text{II.14})$$

2.3.4 Fonctionnelle d'échange et de corrélation

La théorie DFT représente une théorie parfaitement exacte dans la mesure au stade des équations de Kohn et Sham, où la densité électronique qui minimise l'énergie totale est exactement la densité du système de N électrons en interaction.

Alors pour qu'on peut faire le calcul, il nous faut maintenant une approximation pour le terme d'échange et corrélation, qui est le dernier terme pour lequel nous ne connaissons pas son expression en fonction de la densité ou des orbitales. La recherche d'approximation précise pour l'échange et corrélation est toujours d'actualité et nous ne présentons ici que les fonctionnels standards, qui ont déjà été largement utilisées [10].

2.3.5 L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation dite de la densité locale (LDA) est une approximation basée sur le modèle du gaz uniforme d'électron, elle est considérée comme le 1^{er} degré d'approximation de l'énergie d'échange et corrélation [5] :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \int \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r})) d^3\mathbf{r} \quad (\text{II.15})$$

Avec : E_{XC}^{LDA} représente l'énergie d'échange et corrélation calculée en (LDA), La méthode (LDA) a tendance à sous-estimer le terme d'échange alors qu'elle surestime le terme de corrélation,

ce qui à cause de la compensation entre ces deux termes donne au final d'assez bon résultat. Néanmoins, elle ne définit pas bien les systèmes où la densité varie brusquement.

2.3.6 L'approximation des gradients généralisés (GGA)

L'approximation des gradients généralisés (GGA) est considérée comme le 2^{me} degré d'approximation tente de corriger les défauts de la (LDA). En implémentant une dépendance au gradient de $\rho(r)$ au terme d'échange-corrélation [5], L'énergie s'écrit donc :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int \int \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r}), \nabla_{\rho(\mathbf{r})}) d^3\mathbf{r} \quad (\text{II.16})$$

Avec : E_{XC}^{GGA} représente l'énergie d'échange et corrélation calculée en (GGA), ε_{XC} l'énergie d'échange et corrélation par électron baignant dans un gaz de densité uniforme ρ . Une telle approximation est a priori plus efficace pour des systèmes dans lesquels la densité électronique varie fortement.

2.4 Résolution des équations de Kohn-Sham

Afin de résoudre les équations de Kohn-Sham, il faut qu'on choisit une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales, appelées orbitales de Kohn-Sham (KS) écrites sous la forme [11] :

$$\psi_i(\mathbf{r}) = C_{ij} \Phi_j(\mathbf{r}) \quad (\text{II.17})$$

Où les Φ_j sont les fonctions de base et les C_{ij} les coefficients de développement.

La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients C_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de (KS) pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin (ZB) permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto cohérent illustré par l'organigramme de la figure (2.1) Ceci est réalisé en injectant la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(\mathbf{H} - \varepsilon_i \mathbf{S}_{ij}) C_{ij} = \mathbf{0} \quad (\text{II.18})$$

Où H représente l'hamiltonien et S la matrice de recouvrement. Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire à l'aide de la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées.

Si l'on n'obtient pas la convergence des calculs, on mélange les densités de charges ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \tag{II.19}$$

i représente la $i^{ème}$ itération et α un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

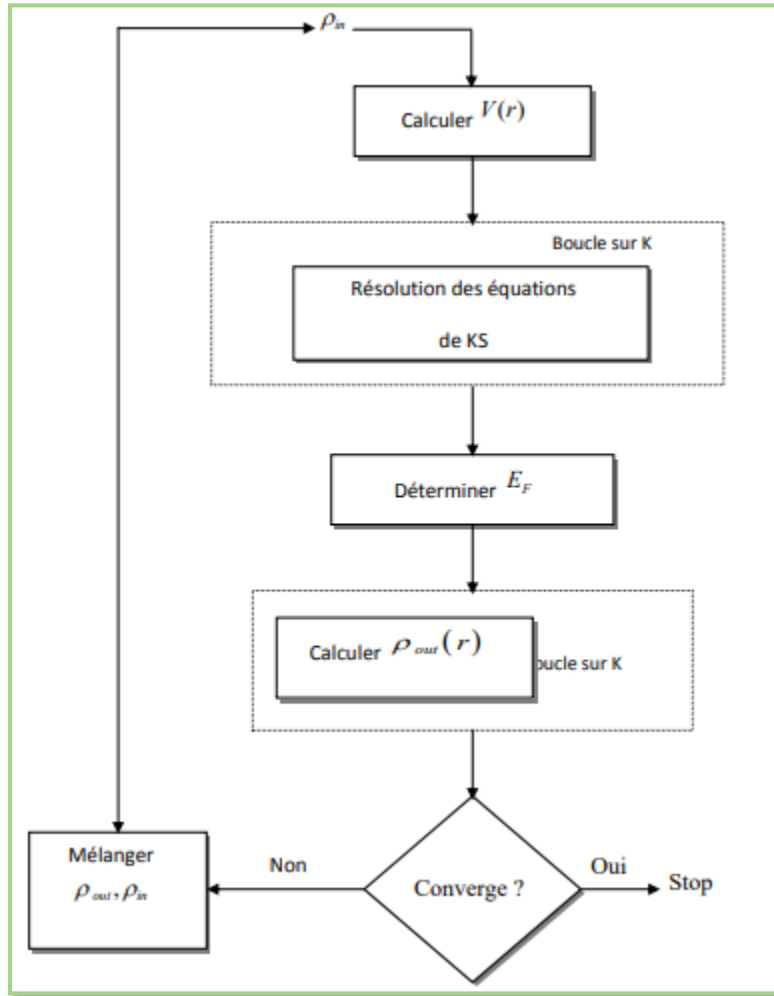


Figure 2.1 : Cycle de champ auto-cohérent.

2.5 Les pseudo-potentiels

L'approximation pseudo-potential est fondée sur le fait que les électrons de cœur ne sont pas affectés par l'environnement chimique de l'atome auquel ils appartiennent, on considère alors que leur contribution à l'énergie de liaison reste inchangée que l'on forme, à partir d'atomes isolés, une molécule ou un cristal. Ainsi pour le calcul de l'énergie totale d'un système, seuls les électrons

de valence seront pris en compte dans la résolution des équations de Kohn-Sham. Cette approximation a été introduite pour la première fois par Hans Hellmann en 1934.

Le terme coulombien de l'équation de Schrödinger est remplacé par un potentiel effectif, ou pseudo-potentiel, afin de rendre pratique l'usage d'un ensemble d'ondes planes. Les pseudo-potentiels (PP) dérivants des premiers principes sont calculés à partir d'un état atomique de référence et doivent satisfaire à la condition que les états propres doivent avoir la même énergie et la même amplitude (et donc la même densité), dans un calcul pseudo-potentiel et tous-électrons de valence, à partir d'un certain rayon de coupure de cœur r_c [12].

- **Pseudo-potentiels de Vanderbilt Ultrasoft (US-PP)**

En 1990, une nouvelle classe des pseudo-potentiels a été construite par Vanderbilt dans lesquelles les pseudo-fonctions d'onde peuvent être arbitrairement lisses dans la région de cœur, c'est pourquoi ils sont appelés des pseudo-potentiels Ultrasoft (US-PP) [13].

Le but de ce pseudo est de réduire fortement l'énergie de coupure nécessaire pour décrire des orbitales localisées en autorisant l'utilisation d'un rayon de coupure plus grand que pour le pseudo potentiel à norme conservée. Les pseudo-potentiels d'Ultrasoft (US-PP) ont un autre avantage, ils sont beaucoup plus doux que les potentiels à norme conservée, ce qui a comme conséquence une transférabilité et une exactitude bien meilleures que pour d'autres pseudo-potentiels. Mais, le pseudo-potentiel Ultrasoft nécessite moins d'énergie de coupure et plus nombre de K-points par rapport à norme conservé. Les potentiels d'Ultrasoft (US-PP) traitent habituellement les états peu profonds de cœur comme valences. Ceci s'ajoute également à l'exactitude et à la transférabilité élevée des potentiels [14].

2.6 Code de calcul CASTEP

Historiquement, CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) a été développé à l'origine en 1988 par Payne et al [15]. Il s'agit d'un code de calcul ab-initio qui fait partie d'un ensemble de logiciels de simulation numériques nommé Materials Studio (MS) commercialisés par Accelrys. Il utilise la théorie de la fonctionnelle de la densité pour résoudre l'équation de Schrödinger et emploi des conditions périodiques, des supercellles, une intégration sur la zone de Brillouin (ZB), une base d'ondes planes et des pseudo potentiels pour calculer l'énergie totale d'un système donné. Les fonctions d'ondes électroniques sont développées dans une base d'ondes

planes définie par l'utilisation des conditions aux limites périodiques (PBC) et le théorème de Bloch. Le potentiel électron-ion est décrit au moyen de pseudo potentiels ab initio avec les deux formulations : pseudo potentiels à norme conservée et pseudo potentiels ultra doux (Ultrasoft). Avec CASTEP, on peut calculer les propriétés structurale, électronique, élastique et optique d'un solide [14].

La tâche d'optimisation de la géométrie avec CASTEP nous aide de raffiner la géométrie d'une structure afin d'obtenir une structure ou un polymorphe stable. Ceci est fait en exécutant un processus itératif dans lequel les coordonnées des atomes et les paramètres de maille sont ajustés de sorte que toute l'énergie de la structure soit réduite au minimum.

2.7 Définition de quelques concepts introduit dans CASTEP

2.7.1 L'énergie de coupure

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

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{K} + \vec{G}|^2 < E_{cut} \quad (\text{II.20})$$

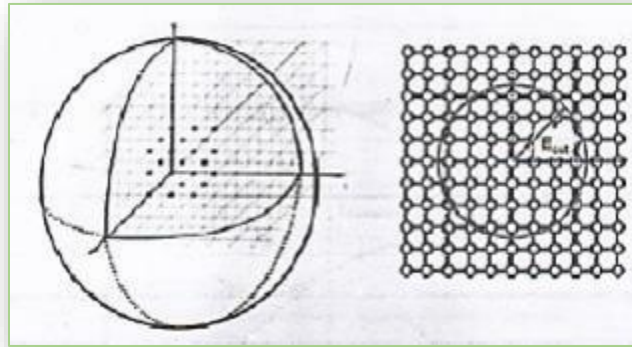


Figure 2.2 : Convergence d' E_{cut} .

Une augmentation de E_{cut} permet d'étendre la base et d'améliorer ainsi la précision du calcul, mais conduit évidemment à une augmentation du temps de calcul. L'énergie de potentiel utilisé et du système étudié, de sorte qu'il est nécessaire d'effectuer des études de convergence avant d'interpréter les résultats [14].

Donc, Le nombre d'ondes planes utilisés est :

$$N_{pw} = N_k \frac{1}{2\pi^2} \Omega E_{cut}^{3/2} \quad (\text{II.21})$$

Où N_k est le nombre de vecteurs $k^{\vec{}}$ à l'aide des quels la première zone de Brillouin est échantillonnée, et Ω est le volume de la cellule de simulation. Donc l'énergie de coupure est un critère d'arrêt correspondant à minimisation de l'erreur commise au niveau de l'énergie cinétique [16].

2.7.2 Grille uniforme de K-points

L'énergie totale du système et la somme des énergies des particules fictives n'ont pas simplement égale, mais l'énergie totale du système peut s'obtenir par les équations de Kohn-Sham et donc tout comme la densité électronique par des intégrales dans la zone de Brillouin (ZB). Théoriquement, il est utile et nécessaire de calculer les valeurs propres de l'Hamiltonien en une infinité de k-points pour pouvoir déterminer l'énergie totale du système. Les symétries permettent déjà de simplifier le problème. En effet, il est possible de se limiter à la zone de Brillouin irréductible (IZB), parce que les opérations de symétrie permettent de régénérer la ZB complète, mais les différents points considérés sont toujours infiniment proches les uns des autres. Une méthode proposée par Monkhorst et Pack permet d'approcher l'intégrale par une somme de termes calculés sur une grille tridimensionnelle finie de k-points. L'idée de base de cette méthode est que les fonctions d'onde ne varient pas très rapidement dans le voisinage d'un k-point, de sorte qu'il est possible de condenser l'information sur toute une région de la ZB en un point unique. Aussi, il sera possible de ramener les intégrales à des sommes discrètes, de sorte que la détermination des valeurs propres doit être effectuée en un nombre de points limité [1].

Références

- [1]. SAADA, S. (2020). Etude ab-initio des propriétés physiques des composés binaires et ternaires à base de Scandium (Doctoral dissertation, Université de mohamed kheider biskra).
- [2]. REGUIEG, S. Etude et modélisation du composé CuInS_2 pour son utilisation comme couche absorbante dans la cellule solaire (Doctoral dissertation).
- [3]. M. Born and R. Oppenheimer, "Zurquantentheorie der molekeln," *Annalen der Physik*, vol. 389, pp. 457-484, 1927.
- [4]. M. Born, J. R. Oppenheimer. *Ann Phys.* 87, (1927) 457.
- [5]. Mesbahi, L. (2018). Etude DFT des propriétés électroniques de films minces MoSe_2 (Doctoral dissertation, UMMTO).
- [6]. L. H. Thomas, "The calculation of atomic fields," in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 1927, pp. 542-548.
- [7]. E. Fermi, "Un metodostatistico per la determinazione di alcunepriorietadell'atome," *Rend. Accad. Naz. Lincei*, vol. 6, p. 32, 1927.
- [8]. P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous Electron Gas," *Physical Review*, vol. 136, pp. B864-B871, 1964.
- [9]. W. Kohn and L. J. Sham., "Self-consistent equations including exchange and correlation effects," *Physical review*, vol. 140, no. 4A, p. A1133, 1965.
- [10]. V.Trinite, "Thèse de Doctorat en physique," Ecole Polytechnique, france2006.
- [11]. CHOUIT, N. (1945). Etude ab-intio des différentes propriétés structurales, électroniques, optiques et thermiques des composés ternaires (CaLiF_3 et SrLiF_3) par la méthode FP-LAPW (Doctoral dissertation, Université Badji Mokhtar, Annaba).
- [12]. Messaoudi, O. (2014). Etude ab initio des alliages Co-Pt L1 2 (Doctoral dissertation, U).
- [13]. Amine, A. A. Diplôme de Doctorat en sciences (Doctoral dissertation, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran).
- [14]. ROUBACHE, B. (2016). Etude des propriétés structurales, électroniques, optiques et élastiques du composé 3R-CuGaO_2 (Doctoral dissertation, Université Mohamed Boudiaf, M'sila).
- [15]. Stewart J. Clark, Matthew D. Segall, Chris J. Pickard, Phil J. Hasnip, Matt I. J. Probert, Keith Refson and Mike C. Payne, *Z. Kristallogr.* 220 (2005) 567.
- [16]. Haddadi, K. (2013). Etude des propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés antiperovskites de type XNCa_3 (Doctoral dissertation, Université de Sétif 1-Ferhat Abbas).

Chapitre 3

Résultats et discussions

3.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter les résultats et la discussion des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des composés ternaires chalcogénures Cu_2WX_4 ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) de la phase tétragonale de groupe d'espace $\bar{I}42m$. Tout en basant sur le cadre de la DFT (Density Functional Theory). Au long de ce chapitre, nous allons comparer nos résultats obtenus avec d'autres résultats expérimentaux et théoriques disponibles dans la littérature.

3.2 Détail de calcul

L'étude des propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques des composés ternaires chalcogénures est effectuée à l'aide du code de simulation CASTEP qui utilise la méthode de pseudo potentiel couplée avec la méthode de la base des ondes planes (PW –PP) et cela afin de résoudre les équations de Khon-Sham. Le potentiel d'échange et de corrélation va être traité en utilisant l'approximation du gradient généralisé de Perdew Burke Ernzerhof (GGA-PBE), Pour le traitement de l'interaction électron-ion, nous avons choisi pour chaque élément un pseudo-potential ultra doux de Vanderbilt [1]. Des calculs pseudo potentiels sont effectués pour chacun des :

Cu: $3d^{10}4s^1$, **W:** $5s^25p^65d^46s^2$, **S:** $3s^23p^4$ et **Se:** $4s^24p^4$.

Etant donné que la GGA sous-estime les gaps d'énergie, alors nous avons utilisé une fonctionnelle non locale hybride HSE06 pour simuler les propriétés électroniques.

3.3 Propriétés structurales

L'étude des propriétés structurales est un point de départ à cause de leurs importances dans la compréhension d'autres propriétés électroniques, optiques et élastiques. Avant de calculer ces propriétés, il faut d'abord passer par une étape d'optimisation structurale avec les paramètres de convergence telles que l'énergie de coupure E_{cut} et l'échantillonnage de la zone de Brillouin K-points.

3.3.1 Convergence de E_{cut} et K-points

Lors d'un calcul, il est nécessaire de faire un test de convergence des résultats par rapport à l'énergie de coupure E_{cut} et par rapport à la grille d'échantillonnage de la zone de Brillouin (K-points). Alors, Pour obtenir les bonnes valeurs de l'énergie cinétique de coupure E_{cut} et le nombre

de K-points assurant la convergence de l'énergie totale du système avec plus précision, on varie l'énergie de coupure (E_{cut}) allant de 300 à 700 eV pour I-Cu₂WS₄ et de 300 eV à 950 eV pour I-Cu₂WSe₄. Pour chacune de ces valeurs, nous calculons l'énergie totale et nous traçons la courbe de variation de l'énergie totale en fonction l'énergie cut-off. Après avoir fixé la valeur d' E_{cut} , Nous procédons à l'échantillonnage de la zone de Brillouin ZB. Nous suivons la même procédure de convergence que celle précédente pour déterminer le nombre de K-points dans la première zone de Brillouin, Les valeurs du nombre de K-points (Nkpt) sont variées de (4x4x2) à (9x9x5) pour les deux composés. Pour chacune de ces valeurs, nous calculons, ainsi l'énergie totale et nous traçons la courbe de variation de l'énergie totale en fonction des valeurs du nombre des K-points. Le processus des calculs itératifs se répète jusqu'à ce que la convergence totale atteigne une tolérance de $5 \cdot 10^{-7}$ eV/atome.

Les résultats de cette étude de convergence pour les deux matériaux sont présentés dans les figures (3.1) et (3.2).

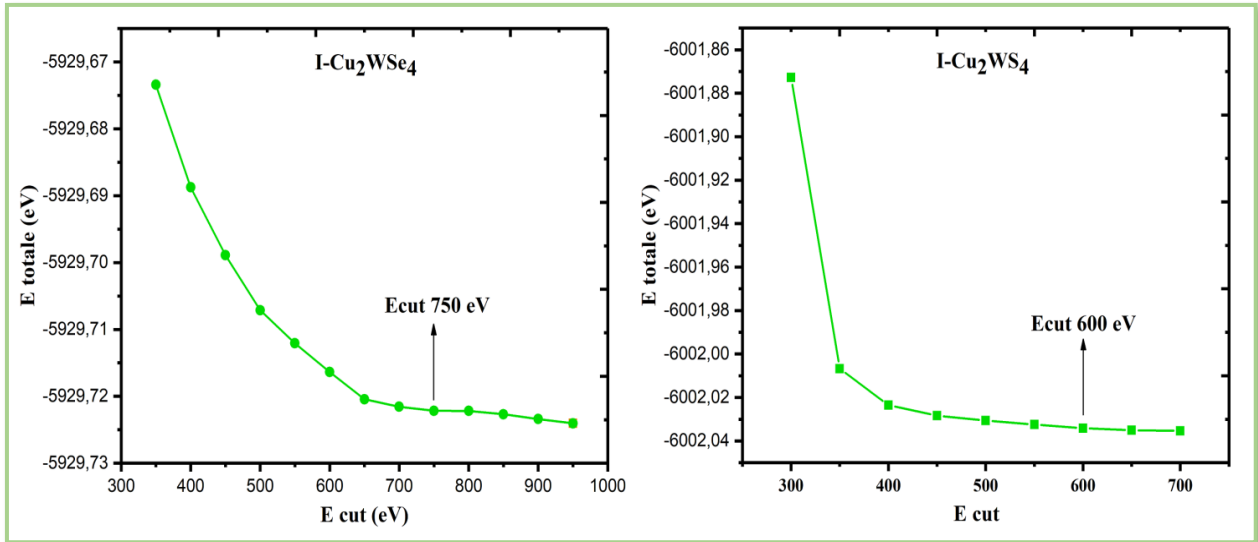


Figure 3.1 : Convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie cinétique de coupure pour les deux composés I-Cu₂WS₄ et I-Cu₂WSe₄.

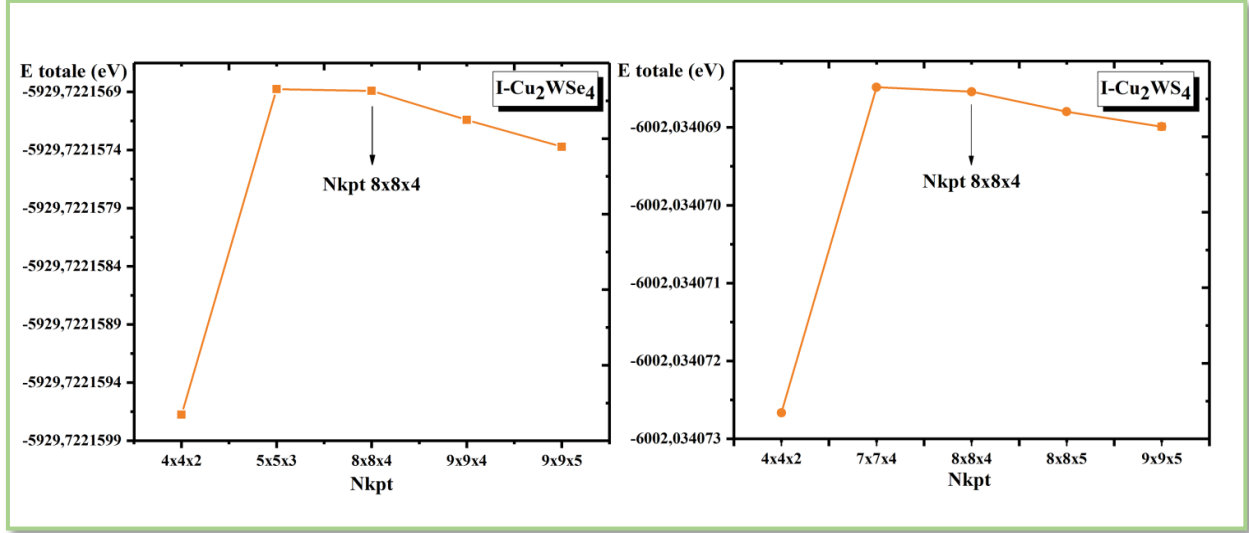


Figure 3.2 : Convergence de l'énergie totale en fonction de K-points pour les composés I-Cu₂WS₄ et I-Cu₂WSe₄.

Tableau 3.1 : Représentation des paramètres optimisés de l'énergie de coupure et le nombre de K- point pour les composés I-Cu₂WS₄ et I-Cu₂WSe₄.

Composé	E_{cut} (eV)	nKpt
I-Cu ₂ WS ₄	600	8x8x4
I-Cu ₂ WSe ₄	750	8x8x4

3.3.2 L'optimisation

Le but de l'optimisation réside dans le fait d'avoir une structure relaxée et plus stable qui correspond à une énergie totale minimale en minimisant les composantes des forces exercées sur chaque atome de solide dite forces d'Hellmann Feynman [2]. Pour calculer les paramètres de maille et les positions des atomes de la structure étudiée à l'équilibre, nous avons varié ces paramètres en fonction de l'énergie totale du système. Les paramètres structuraux ont été déterminés en utilisant la technique de minimisation de Broyden- Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) [3]. Les calculs d'auto cohérents sont considérés comme convergés lorsque l'énergie totale du système est stable.

Les critères de stabilité utilisés pour ce calcul sont les suivants :

- L'énergie : 1.10^{-6} eV/atom.
- La Force maximale =0.005eV/A°.
- Le déplacement maximal = 1.10^{-4} A°.

- Le stress maximal = 0.01Gpa.

Les résultats de calcul des paramètres de maille a et c , le rapport c/a , le volume V et la densité ρ des deux composés $I-Cu_2WS_4$ et $I-Cu_2WSe_4$ dans la phase tétragonale sont donnés dans les tableaux (3.2) et (3.3) avec les résultats de mesures expérimentales disponibles dans la littérature.

Tableau 3.2 : Les propriétés structurales de composé $I-Cu_2WS_4$.

Composé		a (Å)	c (Å)	V (Å) ³	c/a (Å)	ρ (g/cm ³)
I-Cu₂WS₄	Cal	5.46790	11.90860	356.041	2.177	4.09661
	Exp [4]	5.4443	10.0687	298.440	1.849	4.88727
	$\Delta\%$	0.43	18.27	19.3	17.73	16.17

Tableau 3.3 : Les propriétés structurales de composé $I-Cu_2WSe_4$.

Composé		a (Å)	c (Å)	V (Å) ³	c/a (Å)	ρ (g/cm ³)
I-Cu₂WSe₄	Cal	5.674674	10.91908	351.615	1.924	5.92009
	Exp [4]	5.5577	10.694	330.317	1.924	6.30181
	$\Delta\%$	2.10	2.10	6.44	0	6.05

D'après les résultats présentés dans les tableaux (3.2) et (3.3), on observe un très bon accord entre les paramètres structuraux calculés et celles donnés par l'expérience, rapportés par C.J. Crossland et al [4] avec une erreur à environ de 19.3% concernant le volume (V) pour le composé $I-Cu_2WSe_4$. Par contre, ils sont en désaccord avec les résultats expérimentaux pour le composé $I-Cu_2WS_4$ avec une erreur à environ de 6.44% concernant le volume (V). Ce désaccord est justifié par l'effet des forces de vander walls. En tenant compte qu'il est bien connu qu'en général la GGA surestime les paramètres structuraux.

3.4 Les propriétés électroniques

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau nous permet d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments de ce matériau. Pour une meilleure interprétation des propriétés physiques, L'étude des propriétés électroniques d'un composé comprend l'étude de sa structure de bande (BS), sa densité d'états totale (TDOS) et sa

décomposition par sites et par orbitales (PDOS). L'étude du (PDOS) permettent de remonter aux différentes contributions des orbitales atomiques dans la conduction électrique et la construction des liaisons.

3.4.1 Structure des bandes

La structure des bandes permet l'étude des propriétés électroniques des cristaux, en particulier dans les semi-conducteurs et la compréhension des différentes propriétés physiques. Elle montre comment les énergies électroniques dépendent du vecteur d'onde \vec{k} , selon des points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin. Elle est définie de manière unique comme la maille primitive dans l'espace réciproque d'importance fondamentale.

Nous avons étudié la structure de bandes des composés I-Cu₂WS₄ et I-Cu₂WSe₄ en utilisant deux approches GGA-PBE et HSE06, avec les paramètres de maille optimisée obtenus.

Les structures des bandes d'énergie des deux chalcogénures I-Cu₂WS₄ et I-Cu₂WSe₄ sont représentées dans les figures (3.3) et (3.4).

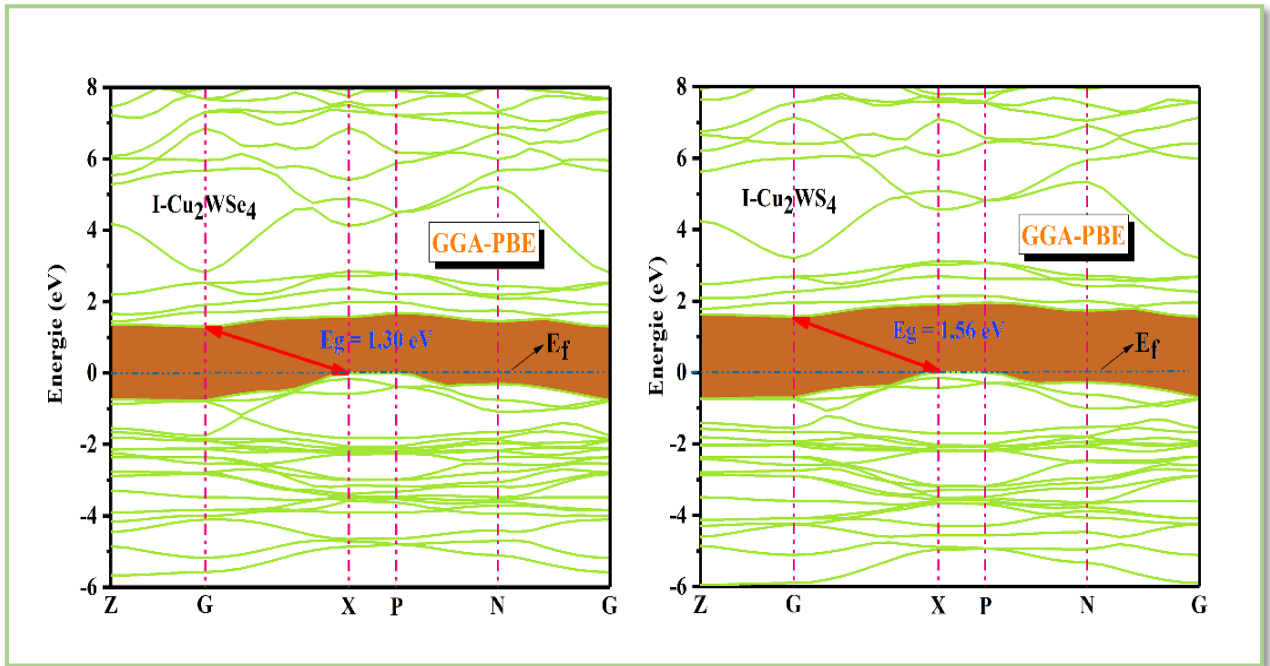


Figure 3.3 : Structure des bandes d'énergie du composé I-Cu₂WS₄ et I-Cu₂WSe₄ calculée par GGA-PBE.

D'après les diagrammes de la figure (3.3), nous avons trouvés que le maximum de la bande de valence (B_v) se trouve au point X et le minimum de la bande de conduction (B_c) se trouve au point G pour les deux structures I-Cu₂WS₄ et I-Cu₂WSe₄, ce qui montre donc que les deux composés sont des semi-conducteurs à gap indirect. Les valeurs estimées de la largeur de la bande interdite en utilisant l'approche GGA-PBE sont 1.56 eV et 1.30 eV pour, I- Cu₂WS₄ et I-Cu₂WSe₄, respectivement.

Pour avoir une estimation plus précise des gaps de ces matériaux, nous avons adopté une deuxième approche. En effet, nous avons employé une fonctionnelle hybride de type HSE06 qui permet une meilleure évaluation de l'énergie d'échange et donc de l'ensemble des propriétés électroniques. Les diagrammes représentant l'approche HSE06 sont illustrés dans la figure (3.4).

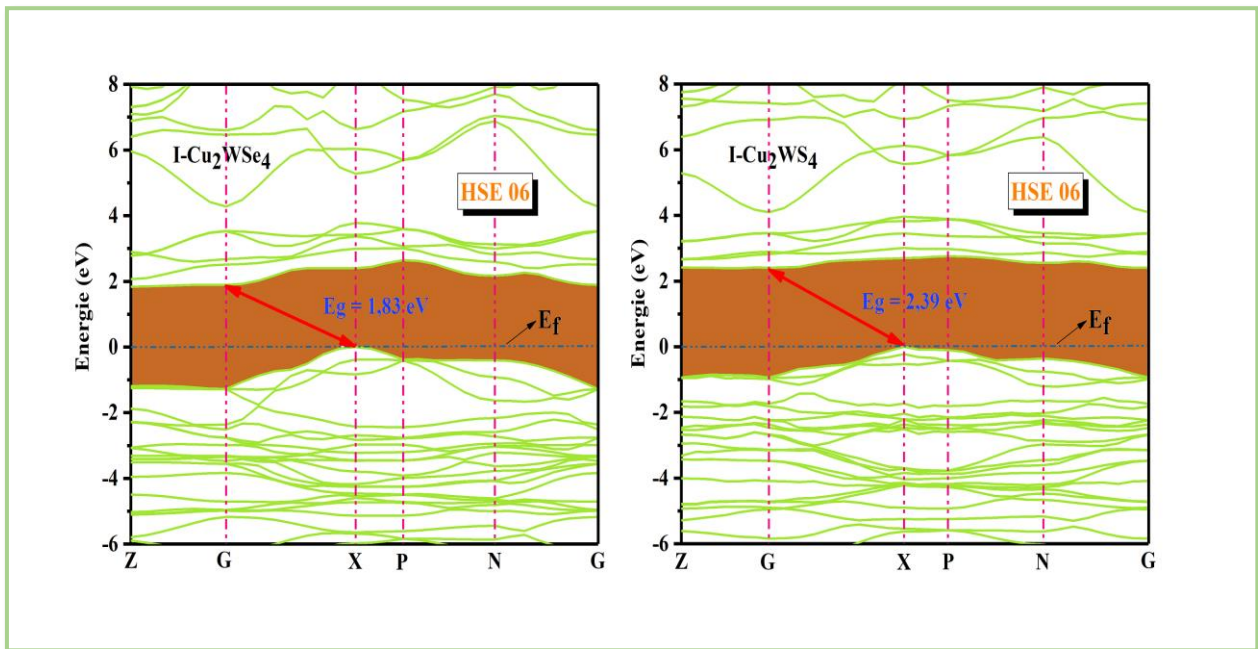


Figure 3.4 : Structure des bandes d'énergie du composé I-Cu₂WS₄ et I-Cu₂WSe₄ calculée par la fonctionnelle hybride HSE06.

Les valeurs du gap sont trouvées 2.39 eV et 1.83 eV pour les deux matériaux I-Cu₂WS₄ et I-Cu₂WSe₄, respectivement. Les valeurs du gap d'énergies calculées sont reportées dans le tableau (3.4) et sont comparées à d'autre étude expérimentale.

Tableau 3.4 : Valeurs de Gap d'énergie calculé par l'approche GGA-PBE et HSE06, et comparé avec les résultats expérimentaux disponibles.

Composé	Gap (eV)	Nos calculs		Exp	Autre calcul [6]	
I-Cu₂WS₄	Indirect	GGA-PBE	1.56	1.74 [5]	GGA-PBE	1.56
		HSE06	2.39		HSE06	2.26
I-Cu₂WSe₄	Indirect	GGA-PBE	1.30	/	GGA-PBE	1.23
		HSE06	1.83		HSE06	1.87

Nous observons que nos valeurs de gaps d'énergie électroniques calculés sont en excellent accord avec les résultats théoriques [6], par contre pour les résultats expérimentales [5] on remarque que les gaps calculés par l'approche GGA-PBE sont mieux que celle calculés par la fonctionnelle HSE06 avec un écart de l'ordre de 10.34% pour le composé I-Cu₂WS₄. Selon notre connaissance, il n'y pas des résultats de mesure sur la valeur du gap pour le composé I-Cu₂WSe₄, il est aussi remarquable que le gap diminue lorsqu'on remplace l'atome S par l'atome Se.

3.4.2 Densité d'états électronique (DOS) et (PDOS)

La densité d'états (DOS) est un outil très important pour comprendre les différentes propriétés physiques d'un matériau. Une connaissance de cette densité permet de déterminer les propriétés de transport. En physique du solide, la densité d'états électroniques quantifie le nombre d'état quantique possédant une énergie donnée dans le matériau considéré. Elle est égale à l'intégrale de la fonction spectrale sur la Zone de Brillouin. Elle représente une grandeur physique importante à cause des informations qu'elle peut nous fournir comme l'énergie de gap, le transport électronique, la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments, le taux d'occupation de chaque état électronique et le transfert de charge entre les orbitales et les atomes...etc. [7].

Nous avons utilisé l'approche (GGA-PBE) pour calculer les densités d'états partielles (PDOS) et totale (TDOS). Pour comprendre la contribution de la densité électronique de chaque atome pour les deux composés I-Cu₂WS₄ et I-Cu₂WSe₄. Nous avons calculé donc les densités partielles PDOS et totales TDOS. Les figures (3.5) et (3.6) illustrent successivement les contributions atomiques (les PDOS) et la densité d'états totale (TDOS) des composés étudiés dans l'intervalle d'énergie [-10 ; 10].

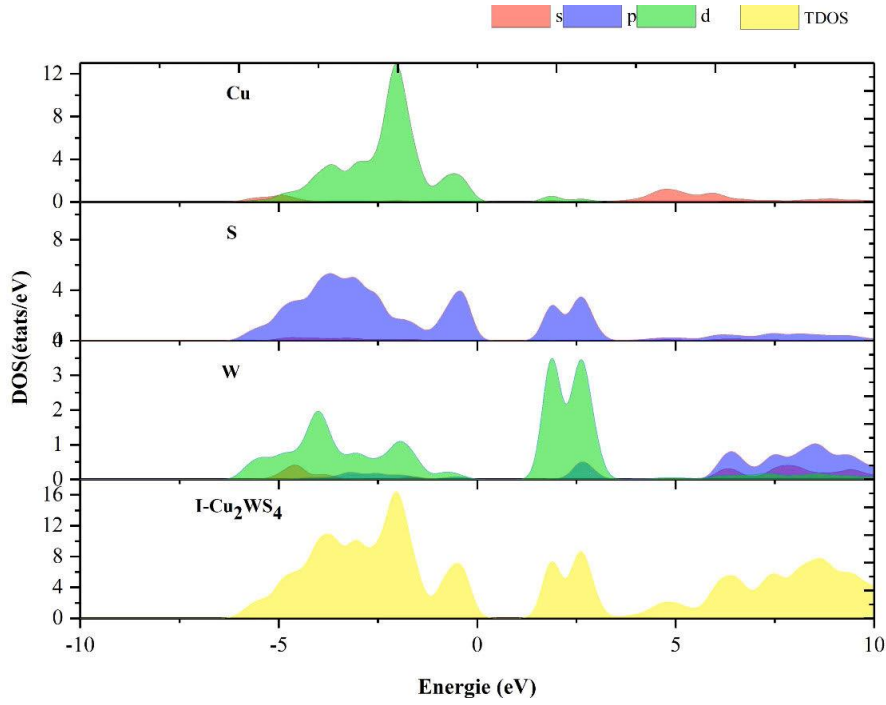


Figure 3.5 : La densité d'états électroniques totale et partielle du composé I-Cu₂WS₄.

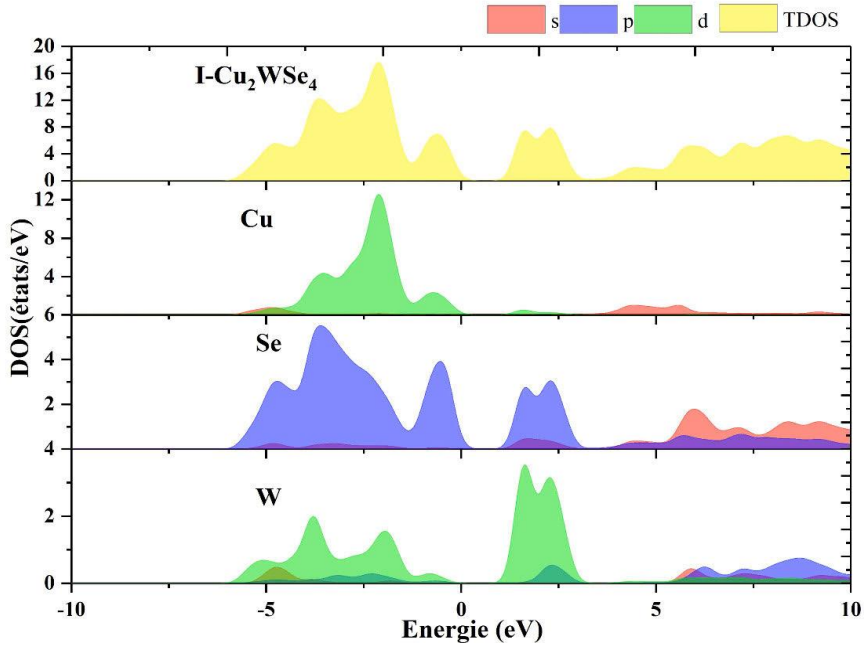


Figure 3.6 : La densité d'états électroniques totale et partielle du composé I-Cu₂WSe₄.

En observant que les diagrammes DOS des composés étudiés sont similaires, ce qui implique une similitude des liaisons chimiques. La bande de valence est dominée par la contribution des états (d-Cu-W) et (p-S-Se). Une hybridation existante entre (d-W) et (p-S-Se) indique le transport d'électrons d'atomes W à S et Se atomes et leur participation à la liaison entre

les atomes W et S et Se. Tandis que la bande de conduction est formée des états (p-S-Se) et (d-W). Avec une faible contribution de l'état s pour tous les éléments constituant les deux composés. À partir de ce résultat, on peut s'attendre à ce que les polyèdres WS_4 et WSe_4 jouent un rôle important dans les propriétés électroniques des structures étudiées.

3.5 Les propriétés élastiques

Les propriétés élastiques des solides permettent de savoir des diverses informations très importantes sur la mécanique et les propriétés dynamiques des matériaux. Elles donnent des informations à propos de la nature des forces opérées dans les solides, le caractère d'anisotropie des liaisons interatomiques et la stabilité structurale. Ils sont déterminés à partir d'ajustement linéaire effort-contrainte selon la loi de Hook après optimisation de la géométrie.

3.5.1 Constantes élastiques

Le système tétragonale est caractérisé complètement par un tenseur d'élasticité qui comporte six composantes de constante d'élasticité qui sont : C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} et C_{66} .

Nous avons calculé les constantes élastiques anisotropes des composés ternaires chalcogénures étudiés I-Cu₂WS₄ et I-Cu₂WSe₄ en GPa.

A notre connaissance, il n'y a pas de résultats expérimentaux et théoriques concernant les propriétés élastiques de ces deux chalcogénures. Alors, les valeurs des C_{ij} calculés et illustrés dans le tableau (3.5).

Tableau 3.5 : Constantes élastiques C_{ij} calculées en GPa.

	C_{11}	C_{33}	C_{44}	C_{66}	C_{12}	C_{13}
I-Cu ₂ WS ₄	90.36565	2.87855	2.27305	17.66175	8.94490	0.28170
I-Cu ₂ WSe ₄	70.39538	12.15649	1.91554	18.73515	4.34081	1.02116

D'après nos connaissances, La constante élastique responsable à déterminer la résistance à la compression linaires dans les directions (a-, b-) et c- axe, respectivement est C_{11} et C_{33} . D'après les résultats obtenus, on remarque que la valeur de la constante C_{33} est inférieure à C_{11} . On peut noter donc que l'axe c- est plus compressible que les axes a et b. La constante C_{44} décrit la résistance à la contrainte de cisaillement appliquée sur le plan (100) suivant la direction [010] et C_{66}

décrit la résistance à la contrainte de cisaillement appliquée sur le plan (010) suivant la direction [100] [8]. Concernant les valeurs de C_{44} et C_{66} on observe qu'elles sont très faibles par rapport à celle de C_{11} . Ces valeurs basses nous permettent à conclure que nos composés I-Cu₂WS₄ et I-Cu₂WSe₄ représentent une faible résistance au cisaillement.

La stabilité mécanique représente une propriété très importante et nécessaire pour déclarer qu'une telle structure est stable ou non. La stabilité mécanique d'un système tétragonale exige que les six constantes élastiques indépendantes C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} et C_{66} obéissent aux conditions de Born déclarées dans le chapitre I. Les valeurs trouvées de C_{ij} obéissent à ces conditions, indiquant ainsi la stabilité mécanique de la structure tétragonale des composés étudiés I-Cu₂WS₄ et I-Cu₂WSe₄.

3.5.2 Modules d'élasticité

Le calcul des modules d'élasticité permet de calculer d'autres grandeurs liées aux ces derniers (Grandeurs Mécaniques) tels que le module de compressibilité, le module de Yong, cisaillement et coefficient de poisson sont calculés à partir des constants élastiques par moyennant des formules présentées au chapitre 1.

Pour établir les modules d'élasticité des poly-cristaux à partir des calculs ab-initio, il faut tout d'abord de calculer les constantes élastiques monocristallines C_{ij} puis les transformer à des quantités macroscopiques en utilisant des méthodes permettant de calculer la moyenne basant sur la mécanique statique [9]. D'après nos connaissances, Les méthodes les plus souvent utilisées pour calculer ces modules sont la méthode de Voigt [10], méthode de Reuss [11] et méthode de Hill [12].

Le tableau suivant présente le factor d'anisotropie (A^m), le module de young (E), le module de cisaillement (G), le module de compressibilité (B) et le coefficient de Poisson (ν) des composés étudiés I-Cu₂WS₄ et I-Cu₂WSe₄.

Tableau 3.6 : Modules d'élasticité (facteur d'anisotropie (A^m), le module de Young (E), le module de cisaillement (G), le module de compressibilité (B) et coefficient de Poisson (ν)) calculées en GPa.

	B_V	B_R	B_H	G_V	G_R
I-Cu₂WS₄	22.514	2.748	12.631	16.048	3.4871
I-Cu₂WSe₄	18.41261	9.54508	13.9788	14.28419	4.00120
	G_H	E_H	ν_H	B_H/G_H	A^m
I-Cu₂WS₄	9.767	23.29784	0.19259	1.5289	25.20156
I-Cu₂WSe₄	9.14269	22.51871	0.23151	1.5289	13.77889

D'après nos résultats enregistrés dans le tableau (3.6) et pour déterminer si un matériau est fragile ou dure, il faut qu'on utilise la relation empirique proposée par Pugh [13], reliant le module de compressibilité B au module de cisaillement G . on dit qu'un matériau est dure si $B/G > 1.75$, autrement, le matériau est fragile si $B/G < 1.75$. D'après nos valeurs obtenues du rapport B/G , on observe qu'elles sont inférieures à 1.75 pour les deux composés. Par conséquent on peut donc classer les composés I-Cu₂WS₄ et I-Cu₂WSe₄ comme matériaux fragiles.

La valeur trouvée de module de Young E est de 23.29784 et 22.51871 pour les deux composés I-Cu₂WS₄ et I-Cu₂WSe₄, respectivement. Ces valeurs définissent le rapport entre la contrainte et la déformation (traction ou compression) uni-axiale, habituellement utilisé pour fournir une mesure de la rigidité du solide. On peut remarquer donc que nos valeurs sont faibles ce qui traduit la fragilité des composés I-Cu₂WS₄ et I-Cu₂WSe₄.

Le coefficient de Poisson ν joue un rôle primordial à la mesure de la stabilité du cristal contre le cisaillement, en prenant des valeurs entre -1 et 0.5 , qui correspondent, respectivement, à la limite inférieure où le matériau ne change pas sa forme et à la limite supérieure quand le volume ne change pas. Pour des matériaux ioniques c'est-à-dire avec une interaction interatomique principalement centrale, la valeur du ν est habituellement près de 0.25 avec une différence entre B et G : $G=0.6B$. Autrement, Pour les matériaux covalents ν est petit ($\nu= 0.1$) et la différence entre B et G : $G=1.1B$, tandis que pour les matériaux métalliques $\nu= 0.33$ la différence entre B et G : $G=0.4B$ [14]. D'après nos résultats, La valeur trouvée de coefficient de Poisson ν est de 0.19259

et 0.23151 pour les deux composés $I-Cu_2WS_4$ et $I-Cu_2WSe_4$, respectivement. Ces valeurs nous permet à signaler que la nature ionique des liaisons dans les composés $I-Cu_2WS_4$ et $I-Cu_2WSe_4$ est dominante.

Pour un cristal isotrope, le facteur d'anisotropie A^m doit être nulle. Nos valeurs obtenues sont de 25.20156 et de 13.77889 pour les deux composés $I-Cu_2WS_4$ et $I-Cu_2WSe_4$ respectivement, ce qui confirme que les deux composés admettent un degré d'anisotropie très important.

3.6 Les propriétés optiques

Les propriétés optique représentent les différentes manières de l'interaction de la lumière avec la matière dans la physique de l'état solide tel que la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$, le coefficient d'absorption α , l'indice de réfraction $n(\omega)$ et le coefficient de réflectivité $R(\omega)$. Comme on a indiqué au chapitre I, La base de calcul direct des propriétés optiques sont les résultats de structure de bande en reliés avec une profonde compréhension de la structure électronique. En effet, le calcul direct des propriétés optiques nécessite une grille dense de points k . Dans des structures particulières, la dépendance énergétique de propriétés mentionnées ci-dessus à la structure de bande est très grande. Une information cruciale sur les valeurs propres et les fonctions propres est très importante pour calculer la fréquence (énergie) dépendante des propriétés optiques. Ces dernières sont automatiquement générées par le code de calcul ab-initio basé sur la méthode DFT et utilisés pour calculés les propriétés optiques des cristaux.

Les propriétés optiques des solides sont dues aux transitions électroniques, elles sont calculées à l'aide du code CASTEP en utilisant des différentes approximations. Concernant notre calcul on a utilisé l'approche GGA-PBE pour calculer les propriétés optiques des composés ternaires chalcogénures $I-Cu_2WS_4$ et $I-Cu_2WSe_4$ suivant les trois directions de propagations des ondes électromagnétiques [100], [010] et [001].

3.6.1 La fonction diélectrique

La fonction diélectrique $\epsilon_1(\omega)$ définit l'absorption d'un rayonnement électromagnétique, elle peut être représentée par un élément matriciel des transitions entre les bandes de valence occupées et les bandes de conduction inoccupées. Elle est aussi nécessaire pour définir le comportement des semi-conducteurs soumis à l'effet d'une excitation lumineuse extérieure.

L'évolution de la partie réelle et imaginaire pour les composés I-Cu₂WS₄ et I-Cu₂WSe₄ dans les trois directions de propagations des ondes électromagnétiques [100], [010] et [001] est illustrée dans la figure (3.7), cette évaluation est dans une gamme d'énergie [0 ; 15 eV].

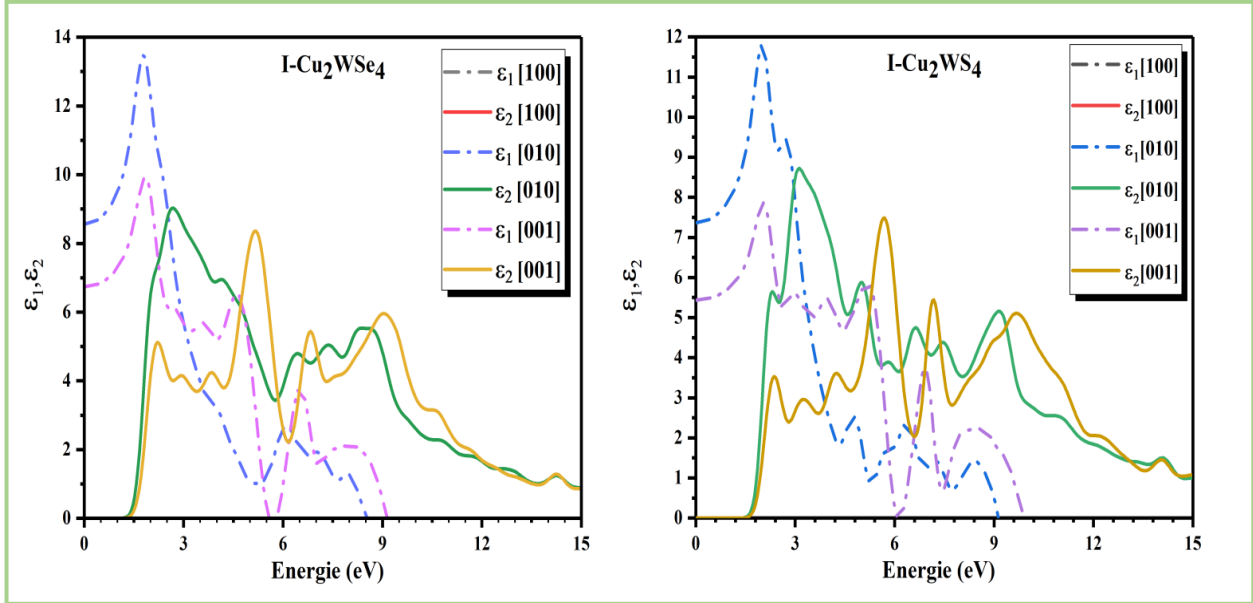


Figure 3.7 : L'évaluation de la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique des composés I-Cu₂WS₄ et I-Cu₂WSe₄.

D'après les résultats trouvés, On observe la coïncidence des spectres optiques pour les rayonnements incidents suivant les directions [100] et [010], en signalant donc l'isotropie des propriétés optiques pour les deux composés étudiés le long de ces directions. Par contre ces spectres optiques pour les rayonnements incidents dans la direction [001] sont nettement différents de celle polarisée suivant la direction [100], ce qui nous permet à noter la présence d'une anisotropie optique. La fonction diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ est un paramètre très important qu'est décrit par la limite à basse énergie. Les pics observés sont produits essentiellement de la transition des électrons de la bande de valence vers les états formant les orbitaux de la bande de conduction.

Concernant la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique, On peut noter les valeurs des gaps optiques qui sont à environ de 1.56eV et 1.30eV pour le I-Cu₂WS₄ et I-Cu₂WSe₄, respectivement. Qui correspond au fractionnement ($X_v - G_c$) qui donne le seuil des transitions

indirectes optiques entre le plus haut de la bande de valence vers l'état le plus faible de la bande de conduction. Ceci est connu sous le nom de seuil d'absorption fondamentale.

La représentation des valeurs des pics les plus élevés et statique de la fonction diélectrique de la partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ des composés étudiés I-Cu₂WS₄ et I-Cu₂WSe₄, selon la direction [100] et [001] sont données dans le tableau (3.7). On remarque que les pics de composé I-Cu₂WS₄ selon la direction [100] et [001] sont plus élevés que celles de I-Cu₂WSe₄.

Tableau 3.7 : Valeurs des pics les plus élevés et statique de la fonction diélectrique $\epsilon_1(\omega)$ des composés I-Cu₂WS₄ et I-Cu₂WSe₄.

$\epsilon_1(0)$		
Composé Direction	I-Cu ₂ WS ₄	I-Cu ₂ WSe ₄
[100]	7.36	8.56
[001]	5.43	6.73
$\epsilon_1(\omega)$		
Composé Direction	I-Cu ₂ WS ₄	I-Cu ₂ WSe ₄
[100]	11.82	13.46
[001]	7.85	9.91

3.6.2 Coefficient d'absorption

En optique, le coefficient d'absorption α est une quantité locale définie à partir de la dérivée de l'absorbance A par rapport au chemin optique parcouru un rayonnement électromagnétique dans un milieu donné .

La représentation des spectres de coefficient d'absorption calculés en utilisant l'approche GGA-PBE des composés I-Cu₂WS₄ et I-Cu₂WSe₄ est illustrée dans la figure (3.8), la première remarque qui attire l'attention c'est que le coefficient d'absorption augmente lorsqu'on remplace l'atome S par l'atome Se. L'absorption commence à croître dans le domaine UV-visible jusqu'à atteindre une valeur maximale approximativement égale à $2.613 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ et $2.628 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ qui correspond à une énergie de 9.443eV et 9.027eV liée à une longueur d'onde à environ de 131.31nm et 137.36nm dans la direction [100]. Suivant la direction [001] les valeurs de coefficient d'absorption sont $2.806 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ et $2.792 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ qui correspond à une énergie de 11.203eV

et 9.563eV liée à une longueur d'onde à environ de 110.68 nm et 129.66nm pour les composés I-Cu₂WS₄ et I-Cu₂WSe₄, respectivement. Notant que ces composés sont caractérisés par un grand coefficient d'absorption dans le domaine proche d'ultra-violet.

La tendance trouvée dans le coefficient d'absorption en fonction des énergies, peut être reliée à celle observée dans les densités d'état DOS et les structures de bande en comparant la plus haute bande de valence et la plus basse bande de conduction pour les deux composés I-Cu₂WS₄ et I-Cu₂WSe₄. Le spectre de coefficient d'absorption α présente 4 pics E_0, E_1, E_2 et E_3 suivant les directions de propagation [100] et [001] dans une intervalle à environ [2.26eV à 5.96eV] pour les deux composés étudiés. Pour le premier pic E_0 , il correspond au gap optique (gap indirect) le long de la direction [X-G]. L'apparition des pics E_0, E_1 et E_2 est due à la transition des états (p-S-Se) et (d-Cu-W) de la bande de valence vers les états (p-S-Se) et (d-W) de la bande de conduction. Concernant le pic E_3 il provient à la transition des états (p-S-Se) et (d-Cu-W) de la bande de valence vers les états (s-Cu) de la bande de conduction.

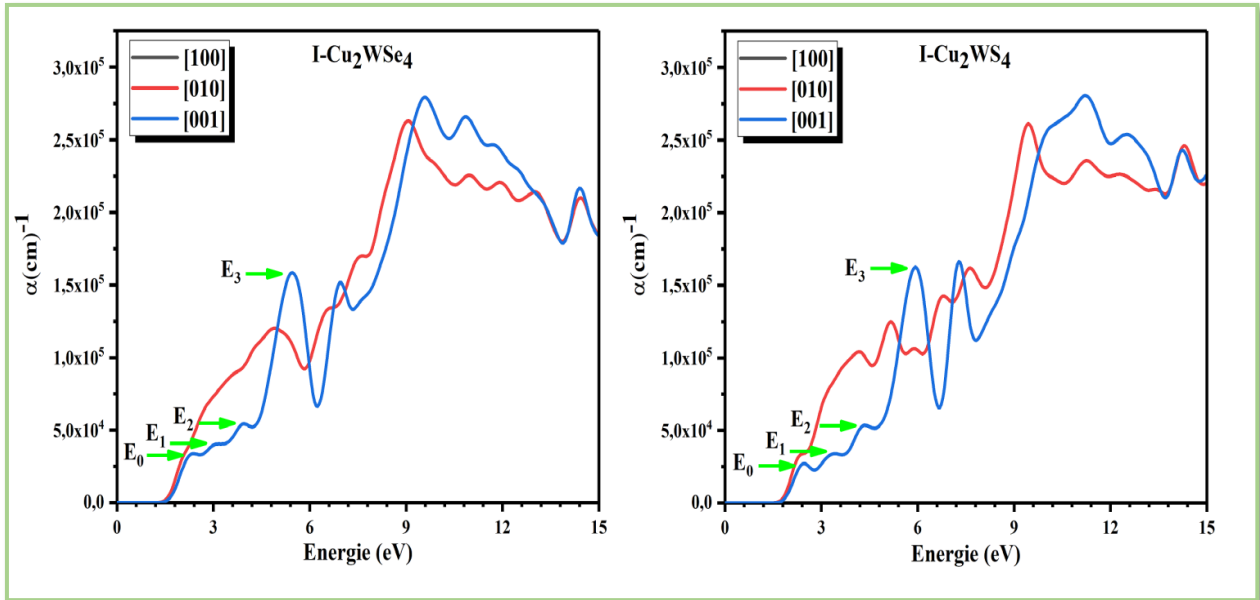


Figure 3.8 : Le Spectre d'absorption des composés I-Cu₂WS₄ et I-Cu₂WSe₄.

3.6.3 L'indice de réfraction

La propagation du faisceau lumineux à travers un milieu transparent est décrite par l'indice de réfraction $n(\omega)$. Il est une des constantes optiques les plus importantes. Il en général dépend de la longueur d'onde de l'onde électromagnétique. Les spectres d'indice de réfraction $n(\omega)$ obtenues en utilisant l'approche GGA-PBE sont schématisés sur la figure (3.9).

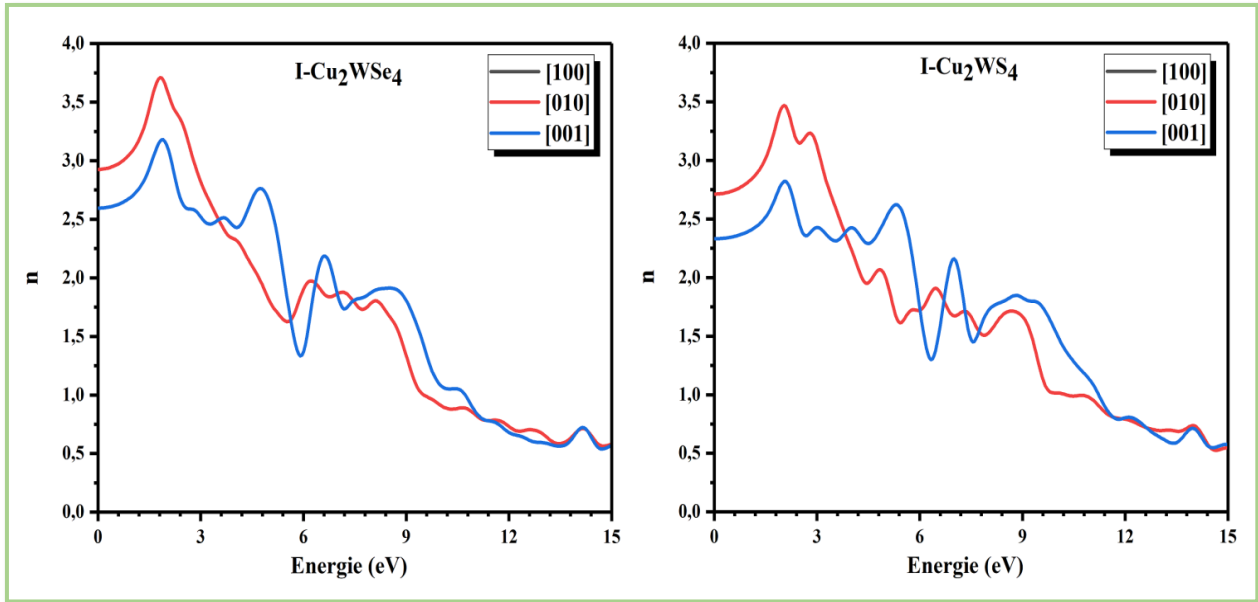


Figure 3.9 : Le spectre d'indice de réfraction $n(\omega)$ de $I-Cu_2WS_4$ et $I-Cu_2WSe_4$.

La figure (3.9) représente les variations de l'indice de réfraction $n(\omega)$ en fonction de l'énergie des photons incidents dans les trois directions principales de propagations [100], [010] et [001] des composés étudiés $I-Cu_2WS_4$ et $I-Cu_2WSe_4$. On remarque la présence d'une anisotropie optique de l'indice de réfraction $n(\omega)$ pour les deux composés étudiés. Ainsi que l'augmentation de l'indice de réfraction $n(\omega)$ avec l'accroissement de l'énergie des photons jusqu'à atteindre une valeur maximale égale approximativement à 3.469 et 3.709 qui correspondent à une énergie de 2.041eV et 1.813eV dans la direction [100]. Suivant la direction [001] les valeurs de l'indice de réfraction sont 2.820 et 3.179 qui correspondent à une énergie de 2.041eV et 1.862eV pour les composés $I-Cu_2WS_4$ et $I-Cu_2WSe_4$, respectivement. Les valeurs de l'indice de réfraction statique $n(0)$ de $n(\omega)$ sont données par la limite inférieure de $n(\omega)$. Elles sont calculées et représentées dans le tableau (3.8).

Tableau 3.8 : Les valeurs d'indice de réfraction statique de $n(0)$ de $n(\omega)$.

$n_1(0)$		
Composé Direction	I-Cu ₂ WS ₄	I-Cu ₂ WSe ₄
[100]	2.71	2.92
[001]	2.33	2.59
$n_1(\omega)$		
Composé Direction	I-Cu ₂ WS ₄	I-Cu ₂ WSe ₄
[100]	3.469	3.709
[001]	2.82	3.179

D'après ces résultats, on observe que les valeurs de l'indice de réfraction statique $n(0)$ de composé I-Cu₂WSe₄ sont plus élevées que celles de I-Cu₂WS₄. On peut donc noter que le composé I-Cu₂WSe₄ est le plus réfringent. Ainsi que les valeurs de l'indice de réfraction statique $n(0)$ de $n(\omega)$ sont plus proches des valeurs expérimentales 1.50 rapportées par M.Yıldırım et al [11] pour le composé I-Cu₂WS₄, respectivement. Selon notre connaissance, il n'y pas des résultats de mesure sur la valeur de l'indice de réfraction statique $n(0)$ de $n(\omega)$ pour le composé I-Cu₂WSe₄.

References

- [1]. M. D. Segall, P. J. D. Lindan, M. J. Probert, C. J. Pickard; P. J. Hasnip, S. J. Clark, M. C. Payne, "First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code", *J. Phys.: Condens. Matter*, 4, 2717-2743 (2002).
- [2]. Feynman, R. P. (1939). Forces in molecules. *Physical review*, 56(4), 340.
- [3]. T. H. Fischer and J. Almlof, "General methods for geometry and wave function optimization," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 96, pp. 9768-9774, 1992.
- [4]. Crossland, C. J., Hickey, P. J., & Evans, J. S. (2005). The synthesis and characterisation of Cu_2MX_4 (M=W or Mo ; X=S, Se or S/Se) materials prepared by a solvothermal method. *Journal of Materials Chemistry*, 15(34), 3452-3458.
- [5]. Yıldırım, M., Özel, F., Sarılmaz, A., Aljabour, A., & Patır, İ. H. (2017). Investigation of structural, optical and dielectrical properties of Cu_2WS_4 thin film. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28(9), 6712-6721.
- [6]. Gan, L. Y., & Schwingenschlögl, U. (2014). Two-dimensional square ternary Cu_2MX_4 (M= Mo, W; X=S, Se) monolayers and nanoribbons predicted from density functional theory. *Physical Review B*, 89(12), 125423.
- [7]. SAADA, S. (2020). Etude ab-initio des propriétés physiques des composés binaires et ternaires à base de Scandium (Doctoral dissertation, Université de mohamed kheider biskra).
- [8]. A. Benmakhlouf, A. Bentabet, and B. Deghfel, "First Principles Study of Structural and Elastic Properties of BaWO_4 Scheelite Phase Structure under Pressure," *Analysis*, vol. 2044, p. 10001143, 2015.
- [9]. H. KHELIFA, "Etude des propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés antiperovskites de type XNCa_3 ," Université Ferhat Abbas de Sétif 1, 2013.
- [10]. W. Voigt, "Lehrbuch der Kristallphysik (Teubner, Leipzig, 1928)," There is no corresponding record for this reference, 1908.
- [11]. A. Reuss, "Berechnung der fließgrenze von mischkristallen auf grund der plastizitätsbedingung für einkristalle," *ZAMM-Journal of Applied Mathematics and Mechanics/Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik*, vol. 9, pp. 49-58, 1929.
- [12]. R. Hill, "The elastic behaviour of a crystalline aggregate," *Proceedings of the Physical Society. Section A*, vol. 65, p. 349, 1952.
- [13]. S. F. Pugh, *Philos. Mag.* 45 (1954) 823.

[14]. A. Yildirim, H. Koc and E. Deligoz. Chin. Phys. B Vol. 21, No. 3 (2012) 037101.

Conclusion générale

L'objectif de ce mémoire était de déterminer les propriétés structurales, électroniques, optiques et élastiques des composés ternaires chalcogénures Cu_2WX_4 ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) de phase tétragonale et de groupe d'espace $I\bar{4}2m$. Nos calculs ont été effectués à l'aide de code CASTEP (Cambridge Sequential Total Energy Package) basé sur la méthode du pseudo-potential et des ondes planes (PP-PW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). L'approche GGA-PBE a été utilisée pour traiter l'énergie d'échange et de corrélation. Dans un premier temps, après des tests de convergence, une optimisation géométrique précise a été réalisée sur la structure cristalline dans un processus itératif de minimisation de l'énergie totale par relaxation des structures, puis les propriétés structurales, élastiques et électroniques des deux composés $\text{I-Cu}_2\text{WS}_4$ et $\text{I-Cu}_2\text{WSe}_4$, respectivement ont été calculées en détail. D'après les résultats obtenus de l'étude des propriétés précédentes de ces composés, nous avons mis en évidence les points suivants :

1. Propriétés structurales

- Les paramètres de mailles, le volume et la densité volumique de la structure tétragonale des composés $\text{I-Cu}_2\text{WS}_4$ et $\text{I-Cu}_2\text{WSe}_4$ sont en bon accord avec les résultats donnés par l'expérience.

2. Propriétés électroniques

- Nous avons calculé la structure de bandes électroniques et les densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS).
- Nos résultats montrent que les composés $\text{I-Cu}_2\text{WS}_4$ et $\text{I-Cu}_2\text{WSe}_4$ sont des semi-conducteurs caractérisés par un gap indirect sur le long de la direction $[X-G]$.

3. Propriétés élastiques

- Nous avons calculé et étudiés les constantes élastiques et d'autres grandeurs apparentées telles que le module de Young, le module de cisaillement, le coefficient de Poisson, le coefficient de compressibilité et le facteur d'anisotropie.
- Le calcul des constantes élastiques montre que nos composés sont fragiles.
- Ainsi que les critères de Born ont été vérifiés et ont montré que nos composés sont stables mécaniquement.

4. Propriétés optiques

- Les propriétés optiques nous ont aidés à déterminer la fonction diélectrique, le coefficient d'absorption et l'indice de réfraction des composés ternaires étudiés. Dans une large gamme de fréquences spectrales.
- Nos composés sont caractérisés par un grand coefficient d'absorption dans le domaine proche d'ultra-violet. Ainsi, les fonctions optiques dépendantes de la fréquence ont été prédites et discutées.

Nous souhaitons que ce modeste travail présente une explication du comportement des propriétés physiques des composés ternaire chalcogénures $I-Cu_2WX_4$ ($X=S ; Se$) en utilisant le code CASEP qu'on a trouvé très puissant et permet un calcul facile et direct des structures électroniques, élastiques et optiques des cristaux et sera un guide pour comprendre les futurs résultats expérimentaux.

المخلص

من خلال هذا البحث قمنا بدراسة الخصائص البنيوية، الإلكترونية، المرورية و الضوئية في إطار نظرية دالية الكثافة الإلكترونية (DFT) إضافة إلى نظرية اشباه الكمونات (PP) والأمواج المستوية (PW) للمركبات الثلاثية المعروفة باسم الكالكوجينات I-Cu₂WX₄ (X=S, Se). كما انه تم حساب هذه الخصائص بواسطة برنامج (CASTEP) باستخدام تقريب التدرج المعمم (GGA-PBE) من اجل طاقة التبادل-الارتباط، إضافة الى ذلك قمنا باستعمال التقريب HSE06 من اجل تحسين قيمة الفجوة الإلكترونية. ولقد تبين أن المركبات I-Cu₂WX₄ (X=S,Se) هي أنصاف نواقل ذات فجوات غير مباشرة.

الكلمات المفتاحية: نظرية الكثافة الإلكترونية (DFT)، اشباه الكمونات (PP)، الأمواج المستوية (PW)، الكالكوجينات.

Abstract

This work presents a theoretical study within the formalism of density functional theory (DFT) with pseudopotentials (PP) and plane waves (PW) approach. Of structural, electronic density, elastic and optical of ternary chalcogenide compounds I-Cu₂WX₄ (X= S,Se). The calculation of this properties was performed with the CASTEP code using the generalized gradient approximation (GGA) for energy of exchange- correlation. In addition to that, we have used the HSE06 approximation in order to improve the value of the electronic gap. The band structures and the state densities show that these ternary materials I-Cu₂WX₄ (X= S, Se) are a semiconductors with indirect band gap.

Key Word: Density functional theory (DFT), pseudo potentials (PP), planes wave (PW), chalcogenides.

Résumé

Ce manuscrit présente une étude modélisatrice, dans le cadre du formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant l'approche des pseudos potentiels (PP) avec les ondes planes (PW), des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des composés ternaires chalcogénures I-Cu₂WX₄ (X= S, Se). Le calcul de ces propriétés a été effectué avec le code CASTEP en utilisant l'approximation du gradient généralisé de Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) pour l'énergie d'échange-corrélation. Ainsi, nous avons utilisé l'approximation HSE06 afin d'améliorer la valeur de gap électronique. Les structures de bandes et les densités d'états montrent que ces matériaux ternaires I-Cu₂WX₄ (X= S, Se) sont des semi-conducteurs avec un gap indirect.

Mots clés : La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), Pseudo-potentiel (PP), Ondes planes (PW), Les chalcogénures.