

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



Mémoire de Master

Domaine : Sciences de la matière

Filière : Physique

Option : Physique des matériaux

Par : ZITOUT SALMA IMANE

THEME

Etude par la méthode ab-initio des propriétés structurales, électroniques optiques et mécaniques de matériau chalcopyrite $CuAlS_2$

Soutenu publiquement devant le jury composé de :

Mr. HALIT Mohamed

M.C.A

Président

Mr. MAABED Saïd

M.A.A

Examineur

Mr. ARAR Rabie

M.C.B

Examineur

Mr. BOUCHENAFI Mohamed

M.A.A

Promoteur

Année Universitaire 2018/2019

DEDICACE

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

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

A tous mon unique frère et mes sœurs : DJOUDI, WAFI, AMIRA, HALIMA, FERDOUSE, AISHA et SARAH. A toute ma famille ZITOUT et ROUANE.

Mes amies de par le monde qui n'ont cessé de m'encourager SIHAM, HADJER, FELLA, ZOULIKHA, AMINA, SARA,

A tous ceux qui ont sacrifié leur temps pour la science. Et à tous ceux qui ont utilisé la science pour le bien. Et la prospérité de l'humanité.



SELMA IMANE

Remerciements

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

*J'aimerais tout d'abord exprimer mes remerciements les plus vifs à mon encadreur de mémoire **BOUCHENAF** Mohamed Maître*

Assistant-A à l'Université de Laghouat Je lui exprime particulièrement toute ma reconnaissance pour m'avoir fait bénéficier de ses compétences scientifiques, de ses qualités humaines et de sa constante disponibilité.

*J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur **HALIT Mohamed**, Maître de Conférences-A à l'Université de Laghouat, d'avoir accepté de présider le jury de ce mémoire. Mes vifs remerciements vont également aux Mr **MAABED Saïd** et Mr **ARAR Rabie** pour l'intérêt qui 'ils ont porté à mon initiation à la recherche en acceptant d'examiner ce travail et de l'enrichir par leurs propositions.*

*Mes plus sincères remerciements vont également à tous mes enseignants du département **DES SCIENCES DE LA MATIERE** qui ont fortement enrichi ma formation. Sans oublier mes amis de la section 2ème année Master physique des matériaux.*

*Je remercie également tous mes collègues et mes amis surtout **Ben Ziane Siham** pour leur soutien, leur présence, et leur encouragement.*

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

Liste des figures

Figure	Titre	Page
Chapitre I		
I-1	Schéma décrivant le processus itératif de résolution des équations de Kohn-Sham.	13
I-2	Illustration schématisée le potentiel de tout électron et pseudo-électron et leurs fonctions d'ondes correspondantes	14
I-3	Structure de bande d'énergie du : gap indirect et gap direct	17
Chapitre II		
II-1	Portion du tableau périodique montrant les deux familles de semi-conducteur en phase chalcopyrite.	27
II-2	Structure Zinc-blende Sphères : bleues = zinc, vertes = soufre.	28
II-3	Structure Chalcopyrite I-III-VI ₂	28
II-4	Structure de bande de CuAlS ₂	29
Chapitre III		
III-1	Convergence de l'énergie totale en fonction de E_{cut} pour le composé CuAlS ₂	34
III-2	Convergence de l'énergie totale en fonction de nkpt pour le composé CuAlS ₂	35
III-3	La structure de CuAlS ₂ tracée avec le code VESTA	36
III-4	La première zone de Brillouin	37
III-5	Structures des bandes d'énergie du CuAlS ₂ calculé par GGA-PBE	38
III-6	Structures des bandes d'énergie du CuAlS ₂ calculé par HSE06	38
III-7	Densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS) pour le composé CuAlS ₂ calculées en employant la GGA-PBE	39
III-8	La partie $\epsilon_1(\omega)$ de fonction diélectrique pour CuAlS ₂	43
III-9	La partie $\epsilon_2(\omega)$ de fonction diélectrique pour CuAlS ₂	43
III-10	Le spectre d'absorption de CuAlS ₂ pour l'approximation GGA-PBE	44
III-11	Le spectre d'indice de réfraction $n(\omega)$ de CuAlS ₂	45
III-12	Spectre de la réflexion $R(\omega)$ CuAlS ₂	46
III-13	Graphiques montrant l'évolution des paramètres de mailles a et c et le volume V en fonction de la pression pour la structure CuAlS ₂	47
III-14	Variation des constantes élastiques C_{ij} avec la pression pour le CuAlS ₂	48
III-15	Variation des modules d'élasticité avec la pression pour CuAlS ₂	49
III-16	Variation du rapport B/G des modules d'élasticité avec la pression pour CuAlS ₂	50
III-17	Evolution des conditions de stabilité mécanique en fonction de la pression pour le composé CuAlS ₂	51
III-18	Variation de l'énergie de gap CuAlS ₂ en fonction de la pression	52

Liste des tableaux

tableau	Titre	Page
Chapitre I		
I-1	Unité atomiques utilisée en DFT et leurs équivalant dans le système international (SI).	06
I-2	Le nombre des constantes élastiques indépendant pour différente structure cristalline.	19
I-3	La signification physique de chaque module d'élasticité et son équation en fonction des C_{ij} (méthodes de Voigt et Reuss).	20
Chapitre II		
II-1	Valeurs expérimentales et calculés de l'énergie de gap	30
Chapitre III		
III-1	Les propriétés structurales de CuAlS_2	36
III-2	Distances interatomiques et la Population de Millikan de composé CuAlS_2	37
III-3	Les constants élastiques C_{ij} du CuAlS_2	40
III-4	Modules d'élasticités calculés par GGA-PBE en GPa	41
III-5	Les valeurs la partie réelle de $\epsilon(0)$ et les indices de réfraction n_0 pour le composé CuAlS_2	45
III-6	Les valeurs des coefficients linéaires et quadratiques de pression des paramètres de maille $a(p)$ et $c(p)$ et de volume $V(p)$ de la structure chalcopyrite CuAlS_2	47
III-7	Valeurs des coefficients résultants du fit linéaire de la fonction $C_{ij}(P) = \beta_0 + \beta_1 P$ Pour CuAlS_2	48
III-8	Les coefficients de l'équation de variation B,G et E en fonction de pression P	49
III-9	Conditions de stabilité mécanique	51

TABLE DES MATIERES

liste des figures.....	VI
liste des tableaux.....	VII
Introduction générale.....	01
Chapitre I: Cadre théorique	
I.Introduction.....	05
I.2.L'équation de Schrödinger.....	05
I.2.1 L'approximation de BornOppenheimer.....	06
I.2.2 L'approximation de Hartree	07
I.2.3 Approximation de Hartree-Fock	09
I.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité(DFT)	09
I.3.1 Théorème de Hohenberg et kohn.....	10
I.3.2 Les équations de Kohn et Sham.....	10
I.4 Approximations pour le terme d'échange et de corrélation.....	11
I.4.1 L'Approximation de la densité locale (LDA).....	11
I.4.2 L'Approximation du gradient généralisé (GGA).....	11
I.4.3 Les fonctionnels hybrides.....	12
I.5 Solution de l'équation de Kohn et Sham.....	12
I.6 Méthodes de calculs.....	14
I.6.1 Les pseudo-potentiels.....	14
I.6.1.1 Pseudo-potentiels de Vanderbilt Ultrasoft (USP).....	14
I.6.2 Méthodes des ondes planes.....	15
I.7 Techniques de calcul.....	15
I.7.1 Les systèmes périodiques et théorème de Bloch.....	15
I.7.2 Echantillonnage de la zone de Brillouin.....	16
I.8. Le code CASTEP.....	16
I.9 Propriétés électroniques.....	16
I.10 Les propriétés élastiques.....	17
I.10.1 Tenseur de contrainte et de formation.....	17
I.10.2 Les conditions de stabilité mécanique de Born....	19
I.10.3 Les grandeurs élastiques des solides.....	19
I.10.4 Anisotropie élastique.....	21
I.11 Les propriétés optiques.....	21
I.11.1 La fonction diélectrique.....	21

I.11.2. L'indice de réfraction.....	21
I.11.3 Le coefficient d'absorption.....	22
I.11.4 La réflectivité.....	22
Références bibliographiques.....	23
Chapitre II : Généralités sur les matériaux chalcopyrites	
II.1 Introduction.....	26
II.2 Les matériaux chalcopyrites.....	26
II.3 Propriétés physiques des matériaux chalcopyrites.....	27
II.3.1 Propriétés structurales.....	27
II.3.2 Propriétés électroniques et optiques de CuAlS ₂	29
II.4 Importance des composés chalcopyrites.....	30
Références bibliographiques.....	31
Chapitre III : Résultats et discussion	
III.1 Introduction.....	33
III.2 Détail de calcul.....	33
III.2.1 Optimisation de la taille de base des d'ondes planes.....	33
III.2.2 Échantillonnage de la zone de Brillouin (ZB).....	34
III.3. Propriétés physiques du composé CuAlS ₂ à pression nul.....	35
III.3.1 Propriétés structurales.....	35
III.3.2 Propriétés électroniques.....	37
III.3.2.1 Structure de bande de compose CuAlS ₂	37
III.3.2.2. Densité d'état électronique.....	38
III.3.3 Propriétés élastiques.....	40
III.3.3.1. Constantes élastiques C _{ij}	40
III.3.3.2 Les grandeurs élastiques des solides.....	40
III.3.3.3 Température de Debye.....	41
III.3.4 Les propriétés optiques.....	42
III.3.4.1 La fonction diélectrique.....	42
III.3.4.2 Le coefficient d'absorption.....	43
III.3.4.3 L'indice de réfraction.....	44
III.3.4.4 La réflectivité.....	45
III.4.Effet de Pression sur les Propriétés physiques du composé CuAlS ₂	46
III.4.1. Introduction.....	46
III.4.2. Effet de pression sur les propriétés structural du CuAlS ₂	46
III.4.3. L'effet de pression sur les propriétés élastiques du CuAlS ₂	47

III.4.3.1. Les module d'élasticité sous pression.....	49
III.4.3.2 L'effet de pression sur la stabilité mécanique de la structure CuAlS ₂ ...	50
III.4. 4. Effet de pression sur les Propriétés électroniques du CuAlS ₂	51
Références bibliographiques.....	53
Conclusion générale.....	55

***INTRODICTON
GENERALE***



Introduction générale

La politique actuelle à l'échelle mondiale en matière énergétique est de s'orienter vers les énergies vertes/renouvelables, non polluantes, parmi lesquelles figure le photovoltaïque. Le domaine du photovoltaïque attire l'attention des scientifiques depuis de nombreuses années sur le plan fondamental, et les progrès technologiques réalisés ces dernières années permettent d'envisager à court/moyen terme une valorisation industrielle avantageuse du point de vue économique. Parmi les matériaux photovoltaïques les plus prometteurs figurent les semi-conducteurs.

Les composés ternaires de type chalcopyrites, qui sont définis, généralement, comme des semi-conducteurs., ils attirent beaucoup d'attention ces dernières années à cause de l'intérêt technologiques remarquables et vu l'importance de leurs propriétés électroniques et optiques dans les applications optique non linéaire, photovoltaïques, diodes électroluminescentes, conversion de fréquence [1]. Ces composés sont structurellement corrélés aux semi-conducteurs à base de zinc-blende. CuAlQ_2 ($Q = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) appartient à la famille des chalcopyrites. Plusieurs études ont été expérimentées [2,3] sur les propriétés électroniques, et électro-optique de CuAlX_2 ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) à pressions ambiantes, cristallisent dans la structure $\bar{I}4_2d$ avec un gap énergétique direct. Cependant, des études à haute pression de ces semi-conducteurs de chalcopyrite ont attiré une attention considérable en raison de leur transition de phase et de leurs propriétés électroniques.

Des expériences précédentes à haute pression réalisées sur des composés similaires tels que CuInSe_2 et CuInS_2 ont montré que les chalcopyrites subissent des transitions de phase structurales [4]. Parmi ces types des matériaux chalcopyrites traités dans ce travail le composé CuAlS_2 qui appartient au groupe I-III-VI₂.

Grâce à l'accroissement rapide et continue de l'outil informatique et le développement de nouveaux algorithmes plus performants, contribuant à l'évolution des techniques de modélisation numérique des matériaux à l'échelle atomique, il devient possible aujourd'hui de caractériser avec une grande précision différentes propriétés de nombreux matériaux en appliquant des méthodes basées sur les lois fondamentales de la mécanique quantique et de l'électrostatique. En particulier, les simulations quantiques de premiers principes « ab-initio » employant le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, Density Functional Theory) développée par Hohenberg-Kohn[5] et Kohn-Sham[6] permettent d'explorer et modéliser avec des précisions croissantes une large gamme de propriétés physico-chimiques.

Le but de ce travail est de calculer les propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques de composé CuAlS_2 à température et pression nuls. L'effet de pression hydrostatique jusqu'à 18 GPa sur ces propriétés physiques est pris en compte. L'étude sera menée dans un cadre théorique en se basant sur la théorie fonctionnelle de la densité et le concept du pseudo potentiel (PP) et des ondes planes (PW) implémentés dans le code CASTEP [7].

La suite du présent manuscrit est devisée en trois chapitres :

- Le premier chapitre décrit le cadre théorique dans lequel a été effectuée cette étude. Nous présentons dans ce chapitre les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et les approximations employées pour résoudre les équations mono électroniques de Kohn-Sham.
- Le deuxième chapitre, nous exposons des généralités sur les matériaux chalcopyrites et le matériau CuAlS_2 .
- Le troisième chapitre de ce manuscrit porte sur la présentation des différents résultats obtenus en utilisant les méthodes décrites dans le premier chapitre.

Le manuscrit est complété par une conclusion générale qui donne un sommaire des principaux résultats obtenus de la présente étude.

Références Bibliographiques

- [1] Panda, B. (2011). Structural and electronic properties of chalcopyrite semiconductor.
- [2] Abdellaoui, A., et al., Structural phase transition, elastic properties and electronic properties of chalcopyrite CuAlX_2 (X= S, Se, Te). *Journal of Alloys and Compounds*, 2009. 487(2): p. 206-213.
- [3] Reshak, A., M. Brik, et al. (2014). "Dispersion of the linear and nonlinear optical susceptibilities of the $\text{CuAl}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ mixed chalcopyrite compounds." *Journal of Applied Physics* 116(10): 103501.
- [4] Ravhi S. Kumara et al, Structural studies of CuAlSe_2 and CuAlS_2 chalcopyrites at high pressures. *Journal of Alloys and Compounds* 2000 .312:p. 4–8.
- [5] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B*, 136, 864, 1964.
- [6] W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev. A* 140, 1133. 1965.
- [7] M.D. Segall, P.J.D Lindan, M.J. Probert, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, S.J. Clark and M. C.Payne, *J. Phys. Cond. Matter.* 14 (2002) 2717.

Chapitre I



CADRE THEORIQUE

I. Introduction

Dans un solide, les interactions entre leurs électrons déterminent la plupart des propriétés physiques, cela nous amène à une étude de ces interactions afin de comprendre la relation entre la plupart de ces propriétés physiques. En suite, nous pouvons prédire théoriquement ces propriétés sans faire appel à l'expérience.

En 1926, Erwin Schrödinger a écrit une équation décrivant le mouvement de l'électron et aussi la possibilité de sa présence dans une zone limitée. L'application et la résolution de cette équation sur un solide peut nous donner une idée de ses propriétés physiques (électrique, optique, mécanique..).

I.2.L'équation de Schrödinger

Tout corps cristallin peut être considéré comme un système unique composé de particules légères (électrons) et lourds (noyaux). L'état stationnaire des particules est décrit par l'équation de Schrödinger [1]:

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

Où : \mathbf{E} est l'énergie totale du système, ψ sa fonction d'onde et \mathbf{H} est l'opérateur hamiltonien. Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentes dans le cristal. L'hamiltonien exact du cristal (non relativiste) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : Répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons) [2].

$$H_{tot} = T_N + T_e + V_{ee} + V_{Ne} + V_{NN} \quad (\text{I.2})$$

Avec:

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

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

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

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

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

e : La charge de l'électron.

m : Masse de l'électron.

M : Masse du noyau.

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

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

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

Δ_i : est le Laplacien de $I^{ème}$ particule (électron ou noyau).

Dans ce qui suit, on utilisera les unités atomiques qui sont résumées dans le Tableau (I-1).

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

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

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

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

Cette équation contient $3(N)$ variables, et puisque on trouve dans un cm^3 d'un solide cristallin près de 10^{22} atomes, il est plus qu'évident que l'on ne saurait obtenir une solution car il s'agit d'un problème à N corps qui n'est résolu moyennant un certain nombre d'approximations. A l'ordre zéro on trouve l'approximation de Born Oppenheimer ou Approximation adiabatique [3].

I.2.1 L'approximation de Born-Oppenheimer

En 1927 Born et Oppenheimer [3] ont proposé une simplification de la résolution de l'équation (I.1) en séparant la partie électronique de la partie nucléaire dans la fonction d'onde ψ .

Cette approximation est basée sur le fait que l'électron se déplace beaucoup plus rapide que les noyaux, ceci étant due à la masse beaucoup plus faible des électrons, alors on peut écrire la fonction d'onde du système sous forme de produit de deux fonctions d'ondes ; une pour les noyaux et l'autre pour les électrons qui est la fonction d'onde électronique. Ainsi, V_{NN} l'énergie potentielle devient une constante, L'Hamiltonien H de **(I.3)** devient ainsi :

$$H_{tot} = H_e + V_{NN} \quad \text{(I.4)}$$

Tel que :

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

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

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

Les fonctions propres ainsi obtenues conduisent directement à celles du système.

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

Où $\chi(R)$ est la fonction d'onde nucléaire et $\Phi(r, R)$ la fonction d'onde électronique. Avec les noyaux fixes dans la position R , la position des noyaux deviennent un paramètre et l'équation de Schrödinger est résolue pour l'ensemble de positions fixes des noyaux [4]. L'énergie du système sera:

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

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

I.2.2 L'approximation de Hartree

L'approximation de Hartree consiste à remplacer l'interaction de chaque électron de l'atome avec tous les autres par l'interaction avec un champ moyen créé par les noyaux et la totalité des autres électrons, c'est-à dire que l'électron se déplace indépendamment dans un

champ moyen crée par les autres électrons et noyaux. Ce la permet de remplacer le potentiel du type $\frac{1}{r_{ij}}$ qui dépend des coordonnées de chaque électron isolé. Alors on peut écrire :

$$H = \sum_i H_i \tag{I.9}$$

Avec : $H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i)$ (I.10)

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

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

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

L'équation(I.10)s'écrit:

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

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

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

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

$$E = E_e = E_1 + E_2 + E_3 + \dots + E_n \tag{I.13}$$

Avec :

$$H_i \varphi_i = E_i \varphi_i \tag{I.14}$$

$$H_e \varphi_e = E_e \varphi_e \tag{I.15}$$

Le champ de Hartree permet de ramener l'équation multiple à un système d'équation d'un seul électron : $\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i)\right] \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r)$ (I.16)

Mais tant que l'électron est un fermion donc la fonction d'onde totale doit être antisymétrique par rapport à l'énergie de deux particules quelconques qui est négligé par Hartree, Pour corriger ce défaut, Fock a proposé d'appliquer le principe d'exclusion de Pauli, en utilisant une autre Approximation dite Hartree-fock [5].

I.2.3 Approximation de Hartree-Fock

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

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

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

Le système d'équation (I.17) se résolu de manière auto-cohérente dans la mesure où le potentiel dépend des fonctions d'onde. Cette approximation conduit à de bons résultats notamment en physique moléculaire, mais dans le cas des systèmes étendus comme les solides restes difficiles [6].

I.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité(DFT)

En 1964 Walter Kohn et Pierre Hohenberg [5] ont proposé une nouvelle idée qui consiste à remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique, fonction plus simple et plus maniable. Le concept de cette idée nommée DFT (density functional theory) est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de la densité de probabilité électronique qui minimise l'énergie du système. C'est en fait une idée ancienne datant principalement aux travaux de Thomas [4] et de Fermi [7] exprimant toute les contributions d'énergie totale en termes de la densité électronique.

I.3.1 Théorème de Hohenberg et kohn

Les théorèmes de Hohenberg-Kohn[8] sont relatifs à tout système d'électrons (fermions) dans un champ externe $V_{ext}(r)$ tel que celui induit par les noyaux. Ces théorèmes sont les suivants :

Théorème 1:

Pour un système d'électrons en interaction, le potentiel externe est uniquement déterminé, à une constante près, par la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(r)$. Toutes les propriétés du système sont déterminées par la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(r)$.

Théorème 2 :

L'énergie totale du système peut alors s'écrire comme une fonctionnelle de la densité électronique $[\rho]$, et le minimum de l'énergie totale du système correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho(r) = \rho_0(r)$ (principe variationnel). Les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonction de cette densité électronique de l'état fondamental.

I.3.2 Les équations de Kohn et Sham

D'après Kohn et Sham la résolution de l'équation de Schrödinger pour une seule particule' écrit comme suit:
$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_{eff}(r_i)\right]\varphi_i(r) = \varepsilon_i\varphi_i(r) \quad (\text{I.18})$$

Tel que :

$$V_{eff}(r_i) = V_H[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] \quad (\text{I.19})$$

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

$$\rho(r) = \sum_{occup} \varphi_i^*(r)\varphi_i(r) \quad (\text{I.20})$$

Les φ_i sont les états d'une seule particule.

$$V_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{e^2\rho(r)}{4\pi\varepsilon_0} d(r) : (\text{est le potentiel de Hartree d'électrons}).$$

L'équation de Schrödinger d'une seule particule ou le potentiel externe, potentiel d'échange-corrélation, et le potentiel de Hartree ont été remplacés par le potentiel effectif défini en (I.19). Les fonctions d'ondes alors obtenues n'ont pas de signification physique. Le problème de départ revient donc à la résolution de N équations de ce type. Jusqu'ici la DFT est une méthode exacte, mais pour que la DFT et les équations de Kohn- Sham deviennent utilisables dans la pratique, on

a besoin de proposer une formulation de $E_{XC}[\rho(r)]$ et pour cela, on est obligé de passer par une approximation [9].

I.4 Approximations pour le terme d'échange et de corrélation

La théorie de la fonctionnelle de la densité appliquée dans le cadre de l'approche de Kohn-Sham demeure exacte dans son formalisme. Progressivement, la partie inconnue dans la fonctionnelle $E[\rho]$ a été réduite à une fonctionnelle universelle $F_{HK}[\rho]$ et finalement à une énergie d'échange et corrélation $E_{XC}[\rho]$. A ce stade, il est nécessaire d'approcher l'expression de cette fonctionnelle d'échange et corrélation qui repose sur un certain nombre d'approximations.

I.4.1 L'Approximation de la densité locale (LDA)

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

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)] dr^3 \quad (\text{I.21})$$

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

$$V_{xc}^{LDA}(r) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} = \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)] + \rho(r) \frac{\delta \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{I.22})$$

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

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho \downarrow, \rho \uparrow] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)] dr^3 \quad (\text{I.23})$$

I.4.2 L'Approximation du gradient généralisé (GGA)

Malgré la simplicité de la LDA, elle a donné des résultats fiables dans plusieurs cas, mais ils y avaient des cas où elle était en contradiction avec l'expérience. Pour cette raison le gradient de la densité d'électron a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé GGA ou l'énergie E_{XC} est en fonction de la densité d'électron et de son gradient :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho \downarrow, \rho \uparrow] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r), \nabla_p(r)] dr^3 \quad (\text{I.24})$$

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

I.4.3 Les fonctionnels hybrides

Le traitement LDA ou GGA conduit à une trop forte délocalisation des électrons du fait entre autres des effets liés aux phénomènes de corrélation non locale et à l'erreur de self interaction qui ne sont pas introduites dans ces approximations. Il s'ensuit que la LDA et la GGA donnent en général de mauvais résultats pour des oxydes de métaux de transition expérimentalement isolants comme l'oxyde de nickel NiO qui sont prédits comme conducteurs [12].

La partie d'échange pesant le plus fort poids dans la fonctionnelle d'échange-corrélation, donc au lieu d'utiliser une fonctionnelle d'échange approchée dans les approximations LDA et GGA), nous utilisons la fonctionnelle exacte de Hartree-Fock. Ceci est l'idée de départ des fonctionnels hybrides.

Actuellement, les fonctionnels hybrides les plus courantes sont PBE0, HSE03, HSE06 et B3LYP. L'emploi de telles fonctionnelles permet de se rapprocher mieux des données expérimentales connues, tels que les paramètres de maille ou encore le gap énergétique de certains systèmes. Les fonctionnels hybrides sont particulièrement efficaces pour la description de molécules et des matériaux isolants, semi-conducteurs et les oxydes des métaux de transitions. Malheureusement, l'emploi de ces méthodes hybrides augmente fortement le cout des calculs.

I.5 Solution de l'équation de Kohn et Sham

La résolution des équations de Kohn et Sham (I.18) nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de Kohn-Sham écrites sous la forme :

$$\psi_i(r) = \sum C_{ij} \Phi_j(r) \quad (\text{I.25})$$

Où les $\Phi_i(r)$ sont les fonctions de base et les C_{ij} les coefficients de développement. La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients C_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette résolution se

fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto cohérent illustré par l'organigramme de la Figure (I-1). On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H_{\epsilon_i} S) C_i = 0 \quad (\text{I.26})$$

Où H représente la matrice hamiltonienne et S la matrice de recouvrement. Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (I.18).

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

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{I.27})$$

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 [10].

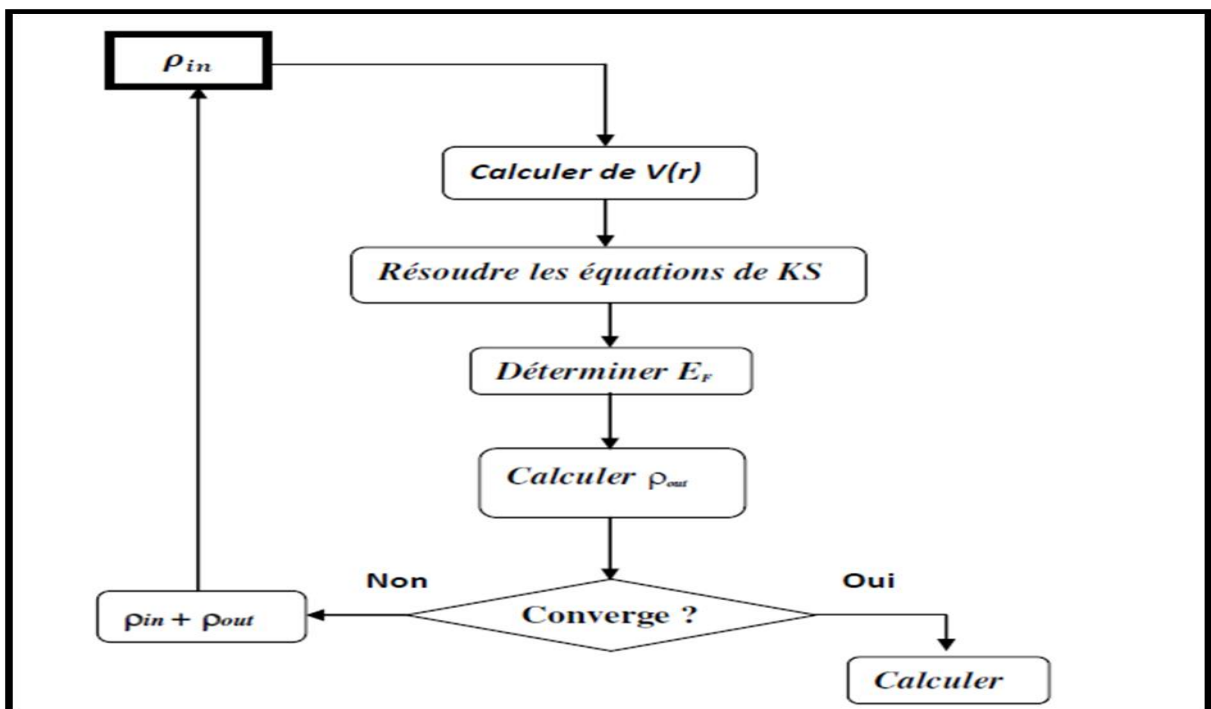


Figure I-1: Schéma décrivant le processus itératif de résolution des équations de Kohn-Sham.

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

I.6 Méthodes de calculs

I.6.1 Les pseudo-potentiels

L'approche des pseudo-potentiels repose sur l'hypothèse que la plus part des propriétés physiques des systèmes électroniques dépendent beaucoup plus des électrons de valence que des électrons de cœur, la liaison des atomes est due essentiellement aux électrons de valence tandis que les électrons de cœur peuvent être considérés comme étant gelés et ainsi ils peuvent être ignorés dans la plus part des cas. Pratiquement, les pseudo-potentiels sont construits de telle sorte qu'au-delà d'un certain rayon de coupure r_c définissant une sphère à l'intérieur de laquelle sont localisés les électrons de cœur, le pseudo-potential et les pseudo-fonctions d'onde de valence doivent être identiques au vrai potentiel et les vraies fonctions d'onde de valence : pour $|r| > r_c$, $V_{PP}(r) = V_{ext}(r)$ et $\psi^{PP}(r) = \psi^{AE}(r)$.

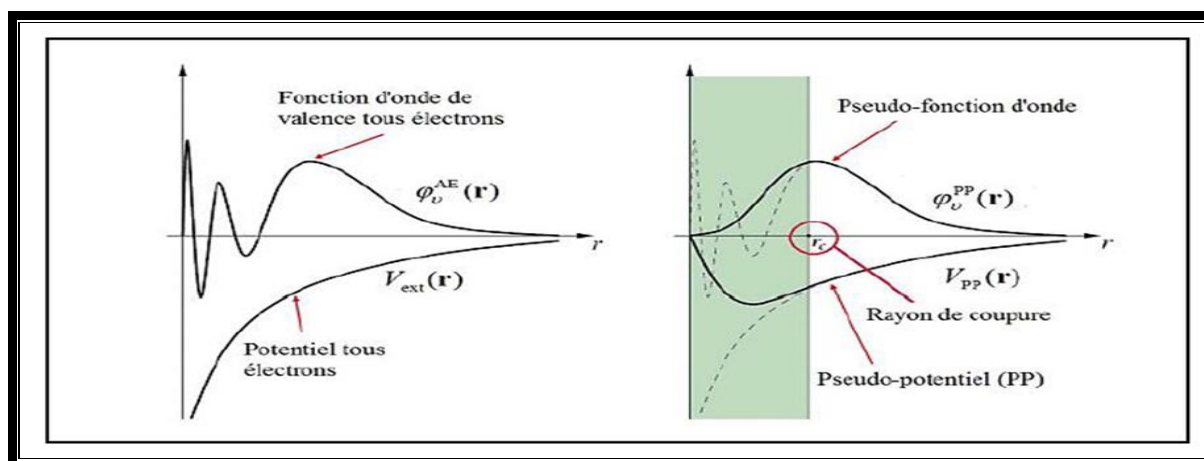


Figure I-2: illustration schématise le potentiel de tout électron et pseudo-électron et leurs fonctions d'ondes correspondantes

Le pseudo-potential permet donc de réduire le nombre d'électrons à prendre en compte dans le calcul et aussi de réduire le nombre d'ondes planes nécessaire à la description des fonctions d'ondes du solide. Ceci conduit à réduire le volume de calcul et d'abrégé le temps d'exécution.

I.6.1.1 Pseudo-potentiels de Vanderbilt Ultrasoft (USP)

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

Les pseudo-potentiels d'Ultra-Soft (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'autre pseudo-potential. Mais le pseudo-potential ultrasoft demande moins énergie de coupure et plus nombre de K points par rapport à norme conservé, Les potentiels d'Ultra-Soft (US-PP) traitent habituellement les états peu profonds de cœur comme valences. Ceci s'ajoute également à l'exactitude et à la transférabilité élevée des potentiels [9].

I.6.2 Méthodes des ondes planes

Les ondes planes sont les fonctions propres exactes d'un système de gaz d'électrons homogène. C'est le choix naturel de la base dans le cas des métaux simples [14]. Les ondes planes sont orthonormées et indépendantes de l'énergie, alors l'équation de Schrödinger se transforme en un simple problème de matrice à valeurs propres et puisque les ondes planes ne dépendent pas des positions atomiques, alors on peut appliquer le théorème d'Hellman- Feynman directement pour calculer les forces qui s'exercent sur les atomes. D'autre part, la convergence est simple, puisque l'augmentation du nombre d'ondes augmente la précision. Le choix de nombre des ondes planes utiliser est tronquer par une énergie de coupure dite cut-off energy E_{cut} tell que :

$$\frac{1}{2}|K + G|^2 \leq E_{cut} \quad (\text{I.28})$$

Pour déterminer ce paramètre de calcul très important on doit toujours faire une étude de convergence.

I.7 Techniques de calcul

I.7.1 Les systèmes périodiques et théorème de Bloch

Le théorème de Bloch est une conséquence de la périodicité du potentiel cristallin, il illustre l'invariance du système par symétrie de translation. La fonction d'onde est alors écrite comme le produit d'une fonction périodique, u_j^k propre au réseau, et d'une onde plane, qui traduit la translation de réseau.

$$\psi_j^k(\vec{r}) = u_j^k(\vec{r}) e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r})} \quad (\text{I.29})$$

$$u_k^j(\vec{r}) = \sum_G \vec{u}(\vec{G}) e^{i(\vec{G} \cdot \vec{r})} \quad (\text{I.30})$$

Les vecteurs \vec{G} et \vec{k} sont définis dans l'espace réciproque au sein de la première zone de Brillouin. Le vecteur d'onde \vec{k} est un nombre quantique, propre aux orbitales de Bloch. La résolution des équations de Kohn- Sham au sein d'un système périodique se fait nécessairement pour un nombre fini de points K obtenu par un échantillonnage représentatif et convenable de la ZB qui permet de reproduire fidèlement sa symétrie.

I.7.2 Echantillonnage de la zone de Brillouin

Plusieurs termes dans l'énergie totale qu'on calcule peuvent être exprimés en intégrales sur la zone de Brillouin (ZB). Sur un ordinateur, l'intégrale va être approchée par une somme pondérée. La grille des k-points utilisés pour cette sommation doit convergée et suffisamment dense pour bien représenter les variations de l'intégrale. Différentes méthodes d'échantillonnage de la ZB ont été proposées, mais la plus utilisée reste celle de Monkhorst et Pack [15].

I.8. Le code CASTEP

CASTEP (Cambridge Serial Total Ennery Package Software) [16] est un logiciel initialement développé par le professeur M. C Payne [17]. Il a été réécrit en fortran 90 par les membres du groupe de développement du CASTEP et commercialisé par Accelrys. Son programme est basé sur la mécanique quantique. Ce code utilise la théorie de la fonctionnelle de densité. Il peut calculer les propriétés structurale, électronique, élastique et optique d'un solide. L'expansion des fonctions d'ondes, la tâche d'optimisation de la géométrie avec CASTEP, nous permet de raffiner la géométrie d'une structure pour obtenir une structure ou un polymorphe stable. Ceci est fait en exécutant un processus itératif dans lequel les coordonnées des atomes et les paramètres de cellules sont ajustés de sorte que toute l'énergie de la structure soit réduite au minimum. La méthode du pseudo-potential et d'ondes planes (PP-PW) est utilisée pour la résolution de l'équation Kohn- Sham, en utilisant l'approximation de densité locale (LDA ; Local Density Approximation) et l'approximation généralisée de gradient (GGA ; Generalized Gradient Approximation).

I.9 Propriétés électroniques

Selon les propriétés électriques des semi-conducteurs, le gap est la largeur de la bande interdite, c'est-à-dire la différence entre le minimum absolu de la bande de conduction (BC) et le maximum absolu de la bande de valence (BV). Les semi-conducteurs à gap indirect, dont lesquels le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont

situés en des points différents de haute symétrie de la zone de Brillouin(BZ) et les semi-conducteurs à gap direct pour lesquels ces extrema sont situés au même point de haut symétrie de BZ. La transition d'énergie minimale entre ces deux bandes peut avoir lieu sans changement de vecteur d'onde dans les semi-conducteurs à gap direct, ce qui permet l'absorption et l'émission de lumière de façon beaucoup plus efficace que dans les matériaux à gap indirect. Cette différence oriente le choix des matériaux pour les applications photovoltaïques [10].

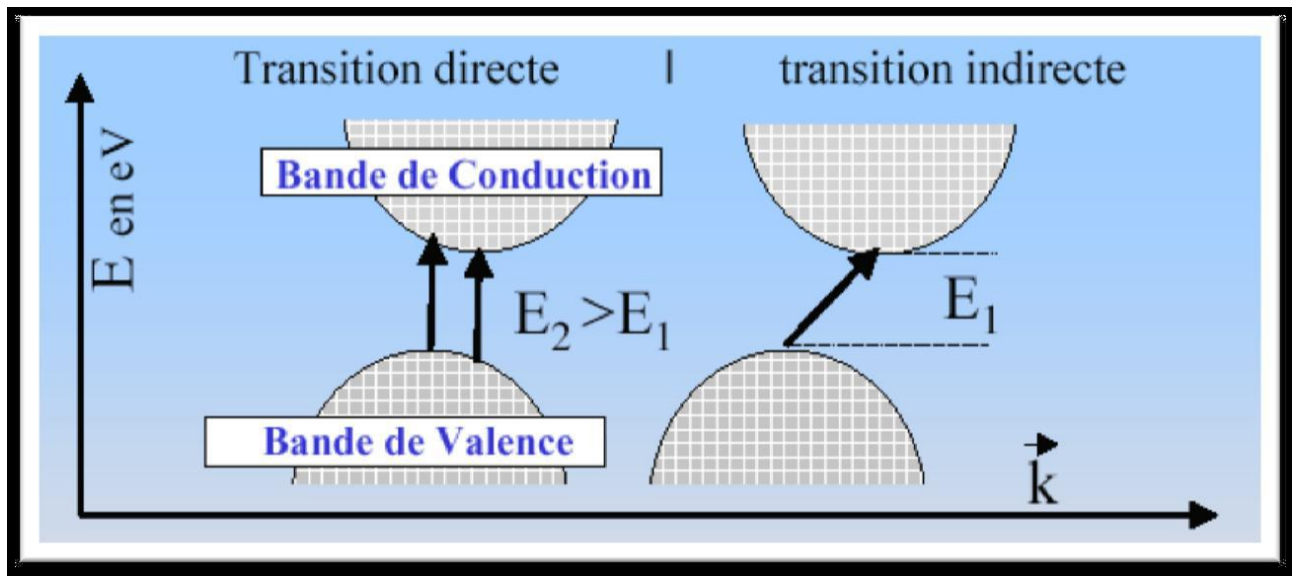


Figure I-3 : Structure de bande d'énergie du : gap indirect et gap direct

I.10 Les propriétés élastiques

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

I.10.1 Tenseur de contrainte et de formation

Soumettre un cristal idéal (cas du calcul ab-initio) à des contraintes externes afin d'estimer sa résistance à la déformation (dureté). Dans le cas de la déformation élastique : déformation réversible montrant une relation linéaire entre le tenseur de contraintes σ_{ij} appliquée et le tenseur de déformation ε_{kl} de forme [18]:

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \cdot \varepsilon_{kl} \quad (\text{I.31})$$

C_{ijkl} : est un tenseur d'ordre 4 appelé tenseur de rigidité élastique et il définit les constants élastiques du matériau. Le nombre de combinaisons possibles de quatre indices ijkl est de $3^4 = 81$ éléments. Pour des raisons de symétrie de σ_{ij} et ε_{ij} en appliquant la relation de Maxwell $C_{ijkl} = C_{klij}$ [18].

Les éléments se réduisent à 21 éléments indépendants. En outre, la symétrie du solide cristallin réduit notablement ce nombre. Les constantes C_{ijkl} sont notées par une nouvelle notation, à savoir $C_{\alpha\beta}$ [18,19], tel que les indices ij ou kl sont abrégés en remplaçant chaque paire d'indices par un seul indice α ou β . Ainsi, les abréviations seront comme suit :

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

La loi de Hooke généralisée peut écrire sous la forme matricielle :

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

La variation de l'énergie potentielle du système à faible déformation est quadratique, ce qui rend la matrice symétrique par rapport à la diagonal, le nombre des constantes élastiques indépendantes devient donc 21 au lieu de 36. Ce nombre dépend aussi de la symétrie du réseau cristallin (réseaux de Bravais et le groupe d'espace), il croit si la symétrie est réduite. Le nombre de C_{ij} reste 21 pour le triclinique, car le dernier contient seulement une seule opération de symétrie ($\bar{1}$), et devient 3 pour le système cubique car il contient 48 opérations de symétrie (le plus grand nombre des opérations par rapport aux les autres systèmes). Le nombre des constantes élastiques indépendantes pour les différents réseaux cristallins est montré dans le Tableau suivant.

Tableau I-2: Le nombre des constantes élastiques indépendant pour différente structure cristalline.

Réseau cristallin	Côtés de la maille	Angles	Nombre de C_{ij}
Triclinique	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	21
Monoclinique	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$	13
Orthorhombique	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	9
Rhomboédrique	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	7-6
Tétraгонаle	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	7-6
Hexagonale	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	5
Cubique	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	3

I.10.2 Les conditions de stabilité mécanique de Born

D'après Born et al [17], Les conditions de stabilité mécanique pour le système tétraгонаle sont indiquées suivant :

$$*C_{11} > 0, C_{33} > 0, C_{44} > 0, C_{66} > 0, (C_{11} - C_{12}) > 0 \quad (\text{I.33})$$

$$* C_{11} + C_{33} - 2 C_{13} > 0, [2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13}] > 0 \quad (\text{I.34})$$

I.10.3 Les grandeurs élastiques des solides

Les modules d'élasticités (compressibilité B, cisaillement G, module de Young E et coefficient de Poisson ν) sont des grandeurs élastiques qui décrivent les propriétés mécaniques du corps solide. Ils sont tous exprimés en termes des C_{ij} ou S_{ij} . Les modules d'élasticité sont calculés par trois approches, celui de Voigt qui donne la limite supérieure, celui de Reuss qui donne la limite inférieure et en fin l'approche de Hill qui est la moyenne des deux.

Tableau I-3: la signification physique de chaque module d'élasticité et son équation en fonction des C_{ij} (méthodes de Voigt et Reuss).

Module	Signification physique	Equation
Compressibilité	Résistance au changement de volume sous pression hydrostatique	$B = \frac{1}{2}(B_V + B_R)$
Cisaillement	Résistance au mouvement de glissement des plans à l'intérieur du solide	$G = \frac{1}{2}(G_V + G_R)$
Young	Résistance à la déformation uni-axiale	$E = \frac{9BG}{3B + G}$
Poisson	Caractérise la traction et la compression du solide perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué	$\nu = \frac{3B + 2G}{2(B + G)}$

$$B_V = \left(\frac{1}{9}\right) + [2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13}] \quad \text{(I.35)} \quad \text{et} \quad B_R = \frac{K^2}{M} \quad \text{(I.36)}$$

$$G_V = \left(\frac{1}{30}\right)(M + 3C_{11} - 3C_{12} + 12C_{44} + 6C_{66}) \quad \text{(I.37)}$$

$$G_R = 15 \left\{ \left(18 \frac{B_V}{K^2}\right) + \left[\frac{6}{C_{11}-C_{12}}\right] + \frac{6}{C_{44}} + \frac{3}{C_{66}} \right\}^{-1} \quad \text{(I.38)}$$

Avec :

$$k^2 = (C_{11} + C_{12})C_{33} - C_{13}^2 \quad \text{(I.39)} \quad \text{et} \quad M = C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - C_{12} \quad \text{(I.40)}$$

I.10.4 Anisotropie élastique

L'anisotropie élastique A^U représente la dépendance de la réponse élastique d'un matériau cristallin vis-à-vis de la direction de sollicitation. Elle est définie par le facteur d'anisotropie universel qui s'exprime en fonction des modules B_V, B_R, G_V, G_R comme suite :

$$A^U = 5 \frac{G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6 \quad (\text{I.41})$$

I.11 Les propriétés optiques

L'optique est le domaine de la physique qui décrit les phénomènes lumineux. Il est d'un grand intérêt de connaître les différentes manières dont la lumière interagit avec la matière dans la physique de l'état solide, par exemple l'absorption, la transmission, la réflexion, la diffusion et l'émission. L'étude des propriétés optiques des solides s'est avérée être un puissant outil dans notre compréhension des propriétés électroniques des matériaux.

I.11.1 La fonction diélectrique

La fonction diélectrique d'un matériau $\varepsilon(\omega, k)$ décrit sa réponse optique lorsqu'il est soumis au champ électrique oscillant d'une onde électromagnétique. Cette grandeur physique dépend sensiblement de la structure des bandes d'énergie du matériau considéré et elle est déterminée par les transitions électroniques entre les bandes de valence et les bandes de conduction. Elle est constituée d'une partie réelle et d'une autre imaginaire, et elle est donnée par [20]:

$$\varepsilon(\omega, k) = \varepsilon_1(\omega) + i \varepsilon_2(\omega) \quad (\text{I.42})$$

I.11.2. L'indice de réfraction

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

$$n = \frac{c}{v} \quad (\text{I.43})$$

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 \tilde{n} défini par l'équation :

$$\tilde{n} = n + ik \quad (\text{I.44})$$

La partie réelle de \tilde{n} à savoir n est la même que l'indice de réfraction en incidence normal. La partie imaginaire de \tilde{n} , à savoir k est appelé le coefficient d'extinction. Les deux grandeurs sont liées à la fonction diélectrique par les deux relations suivantes [21] :

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} + \varepsilon_1(\omega) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{I.45})$$

$$k(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{I.46})$$

I.11.3 Le coefficient d'absorption

Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ indique la fraction de l'énergie perdue par l'onde quand elle traverse le matériau. Il peut être défini en fonction du coefficient d'extinction $k(\omega)$ par la relation suivante [22]:

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi}{\lambda} k(\omega) \quad (\text{I.47})$$

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

I.11.4 La réflectivité

La réflexion d'un rayonnement sur une surface est décrite par le coefficient de réflexion ou de la réflectivité. Ceci est habituellement désigné par le symbole $R(\omega)$ et est définie comme le rapport de l'intensité réfléchie à l'intensité incidente sur la surface [23], ou cette propriété définit les couleurs des métaux. La réflectivité est calculée à partir de l'indice de réfraction et du coefficient d'extinction par la relation suivante [20].

$$R(\omega) = \frac{n + ik - 1}{n + ik + 1} \quad (\text{I.48})$$

Références bibliographiques

- [1] P. Kireev, La physique des semiconducteurs, 2e édition, édition Mir. Moscou, (1975).
- [2] D. R. Hartree. Proc: Combridge Philos. Soc 24, (1928) 89.
- [3] M. Born, J.R- Oppenheimer, Ann.Phys. 87,457 (1927).
- [4] L. H. Thomas. Proc. Combridge Phil. Soc 23, (1927) 542.
- [5] P. Hohenberg, W. Kohn. Phys. Rev B, 136, (1964) 864.
- [6] A. bechiri, thèse doctorat d'état "effets du désordre et du substrat sur la structure électronique dans les alliages semi-conducteurs iii-v". Université Mentouri-Constantine. 2006.
- [7] E. Fermi. Rend. Accad. Naz. Lincei 6, (1927) 602.
- [8] P. Hohenberg, W. Kohn, In homogenous Electron Gas, Phys. Rev. 136 (1964) B864.
- [9] Peter Y.YU. Manuel Cardona. Fundamentals of semiconductors Physics and materials properties. Springer (2001).
- [10] M. D. segall, p. j. d. lindan, m. j. probert, c. j .pickard, p. j. hasnip, s. j. clark, and m. c. payne, "first-principles simulation: ideas, illustrations and the castep code," journal of physics: condensed matter, vol. 14, p. 2717, 2002.
- [11] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. Arias, and J. Joannopoulos, "Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients," Reviews of Modern Physics, vol. 64, p. 1045, 1992.
- [12] C. COMBELLES, thèse de doctorat, Modélisation ab-initio Appliquée à la Conception de Nouvelles Batteries Li-Ion, université Montpellier II, 2009.
- [13] M. Ahmed Nassim : « étude ab-initio des défauts intrinsèques dans les matériaux Chalcopyrites Cu-III-S₂ », Mémoire de magister, Université de Laghouat, 2012.
- [14] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin. Solid State Physics. Saunders College Publishing. 1976.
- [15] H .J. Monkhorst and J .D. Pack, Phys. Rev. B. 1976, 13 (12), 5188.

[16] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2K, an augmented plane wave+local orbitals program for calculating crystal properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria), 2001.

[17] Zhi-jian Wu et al, PHYSICAL REVIEW B 76, 054115 2007.

[18] E. Dieulesaint, D. Royer. Ondes élastiques dans les solides. Application au traitement du signal. Ed. Masson, Paris 6, 1974, 407 p.

[19] P. Pavlov, A. Khokhlov. Physique du solide. Ed. Mir, Moscou, 1989, 416 p.

[20] M. Hosseini, T. Movlaroooy and A. Kompany, Eur. Phys. J. B. 2005, 46, 463–469.

[21] S. Saha, T. P. Sinha and A. Mookerjee, J. Phys. Cond. Matter. 2000, 12, 3328.

[22] Fabrice GOUBIN, Relation entre fonction diélectrique et propriétés optiques : application à la recherche d'absorbants UV inorganiques de deuxième génération, université de Nantes, septembre 2003.

[23] Michel Dupeux, aide-mémoire science des matériaux, ISBN 2100054589, Dunod, Paris, 2004.

Chapitre II

GENERALITES SUR LES MATERIAUX CHALCOPYRITES

II.1 Introduction

Au cours de ces dernières années, une recherche intensive a été menée sur les composés ternaires du groupe $A^I B^{III} Q_2^{VI}$ (A: Cu, Ag ; B: Al, Ga ; Q: S, Se, Te) représentent des éléments dans les colonnes correspondantes du tableau périodique **Figure(II-1)**, qui se cristallisent dans la structure tétragonale de type chalcopyrite. Notant que la notion chalcopyrite est un dérivé du mot grec (Chalkos) cuivre et (pyrite) frapper le feu elle est également connue sous le nom de cuivre pyrite (Szymanowski, 1996), il s'agit d'un minérale couleur cuivrée à jaune d'or qui a été découvert en 1847[1].

Un premier travail fondamental sur la croissance et la caractérisation structurale composée de chalcopyrite a été publié par Hahn et al en 1953[2]. Les travaux sur les chalcopyrites ont été principalement motivés par leur potentiel des applications (les cellules solaires, diodes électroluminescentes, Détecteurs[3]. Au début des années soixante-dix, le premier compréhensive article sur les composés de chalcopyrites a été donnée dans le livre de Shay et Wernick [4].

Plus tard, Pamplin a publié plusieurs revues sur les règles de formation de phase, les relations de phase thermodynamiques et les résultats expérimentaux de composés ternaires d'adamantine, parmi lesquelles : eux les Cu-chalcopyrites. Alors que les travaux antérieurs concernaient presque exclusivement des échantillons monocristallins. Des études expérimentales plus récentes ont été consacrées aux films minces, en raison du potentiel élevé de ces matériaux pour les modules photovoltaïques de grande surface[5].

Les cellules solaires à base de ces matériaux comme (Cu-III-VI₂) ont une faible bande interdite, grande stabilité, grand coefficient d'absorption optique [6]. Les composés ternaires chalcopyrites qui peuvent jouer le même rôle sont principalement le CuInS₂, CuGaSe₂, CuAlSe₂ et le CuInTe₂. Ces cellules sont actuellement considérées comme la prochaine génération des cellules photovoltaïques.

Parmi ces types des matériaux chalcopyrites que on va traiter dans ce travail, le composé CuAlS₂ qui appartient au groupe I-III-VI₂ dans le tableau périodique. Il est considéré comme un matériau utilisé dans la couche absorbante pour les cellules.

II.2 Les matériaux chalcopyrites

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

Il existe 36 composés ternaires chalcopyrite connus, qui sont des combinaisons de : (A =Cu, Ag ; B = Al, Ga, Ti ; Q = S, Se, Te), en raison de la variété d'éléments impliqués, des différents résultats sont obtenus. En outre ces semi-conducteurs couvrent une large gamme de mobilités des porteurs et des gaps optiques directe.

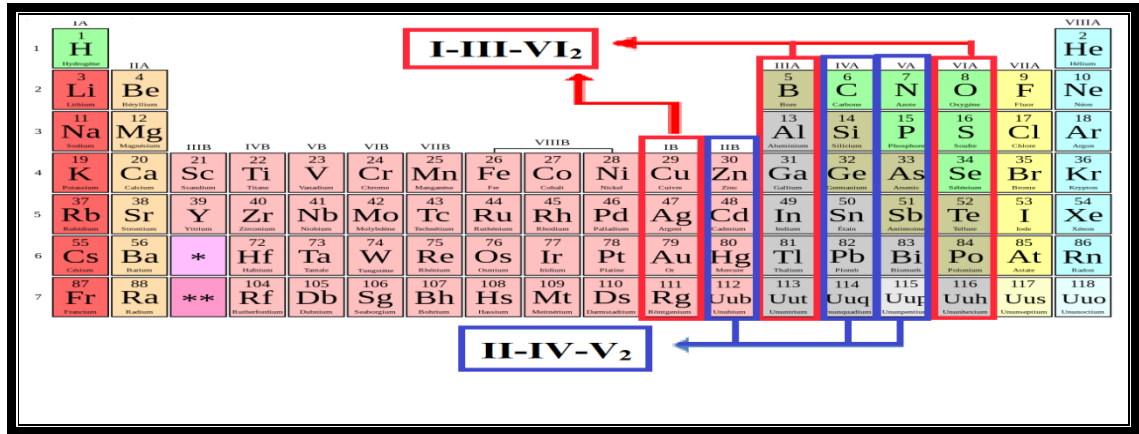


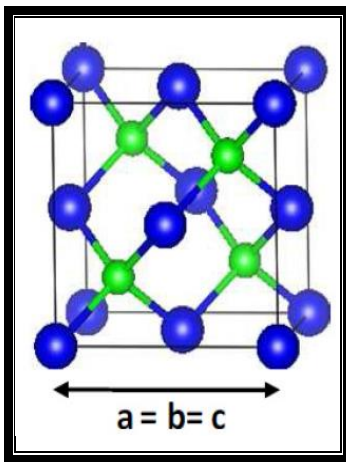
Figure II-1: Portion du tableau périodique montrant les deux familles de semi-conducteur en phase chalcopyrite.

II.3 Propriétés physiques des matériaux chalcopyrites

II.3.1 Propriétés structurales

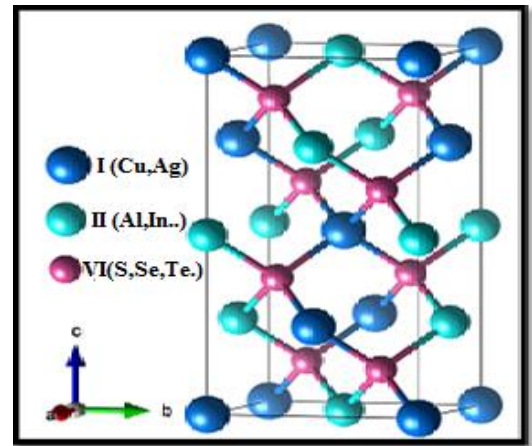
Les semi-conducteurs ternaires de type Chalcopyrite (I-III-VI₂) cristallisent dans le système cristallin tétragonal, de groupe d'espace $I\bar{4}2d$ où chaque atome est associé à 4 atomes proches voisins formant un tétraèdre (de coordination 4) plus au moins régulier (N° : 122). Généralement, les composés chalcopyrites sont composés d'un mélange entre deux structures Zinc-Blende (ZnS), où le zinc occupe les sites d'un cube à face centré, et les atomes de soufre placés dans un réseau similaire translaté d'un quart de la diagonale du cube, ce qui est introduit un changement de groupe de symétrie du ($F\bar{4}3m$) au ($I\bar{4}2d$) caractérisant ainsi une structure quadratique. Pour ces types de cristaux, où on remplace un des deux atomes de Zn par un cation de plus basse valence (A^{+}), et l'autre par un cation de valence supérieure (B^{3+}). En doublant son cube unitaire le long de l'axe z qui devient l'axe c de la structure de type chalcopyrite. Chaque anion S est lié à 2 cations Cu et 2 cations Al, alors que chaque cation est lié tétraédriquement par 4 anions, en formant un tétraèdre. Dans les cristaux chalcopyrites les plus réels, le rapport c/a est approximativement égal à 2.

La coordination tétraédrique implique que la liaison covalente est la principale avec **SP³** obligations hybrides répandue, bien qu'il y ait un certain caractère ionique parce que les atomes sont différents[7].



FigureII-2: Structure Zinc-blende

Sphères : bleues = zinc, vertes = soufre.



FigureII-3: Structure Chalcopyrite

I-III-VI₂

En réalité, une légère distorsion se produit due à la différence de la nature des interactions cation-cation (Cu-Al), cation-anion (Cu-Al), (Al-S). Le réseau est caractérisé par le rapport de distorsion $\tau = (c/2a)$ où c paramètre de maille selon l'axe (z) et a celui perpendiculaire à z (maille originale). De plus, les anions sont décalés d'une distance (u) par rapport à leur site idéale dans le tétraèdre [8] avec :

$$u = \frac{1}{4} + \frac{(d_{A-Q}^2 - d_{B-Q}^2)}{a^2} \quad (\text{II.1})$$

les deux distances entre proches voisins sont données par :

$$d_{A-Q} = a[u^2 + (1 + \tau^2)/16]^{1/2} \quad (\text{II.2})$$

$$d_{B-Q} = a[(u - \frac{1}{2})^2 + (1 + \tau^2)/16]^{1/2} \quad (\text{II.3})$$

Dans le composé CuAlS_2 la participation de l'orbitale de couche (d) du métal noble (cuivre) par le biais de la liaison Cu-S confère une extraordinaire stabilité à la liaison Al-S [8].

Le désaccord pouvant être exprimé par :

$$\alpha = (d_{Al-S}^2 - d_{Cu-S}^2) = (u - \frac{1}{4})^2 a^2 \quad (\text{II.4})$$

Il disparaît naturellement dans le cas de la structure zinc blende où ($u = \frac{1}{4}$). L'influence de (u) sur la valeur de gap des membres de la famille est essentielle [8]. Le rapport $c/2a$ est liée à (u) par :

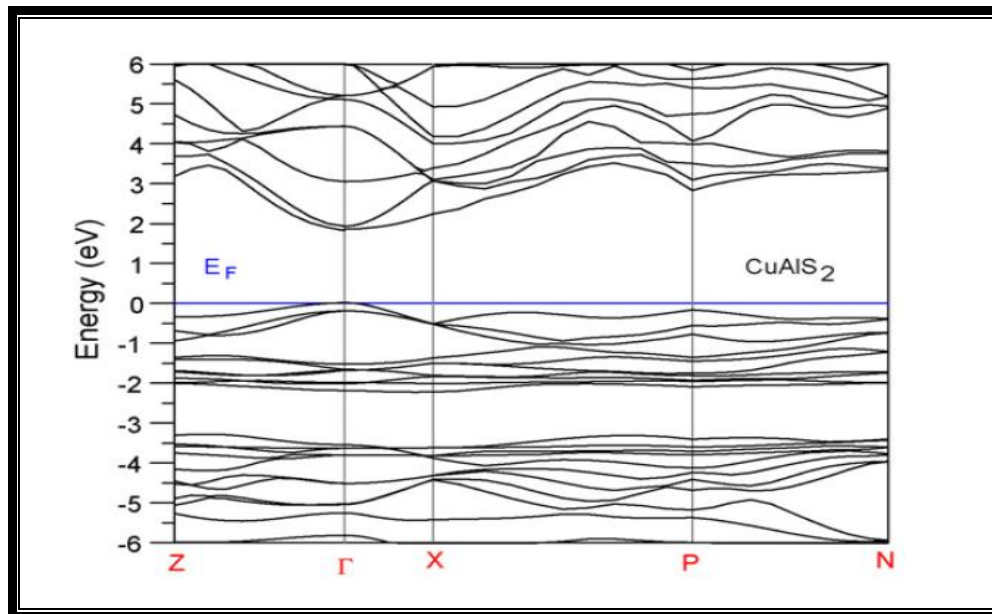
$$c/2a = \left[\frac{1}{2} + 8(\frac{1}{2} - u)^2 \right]^{1/2} \quad (\text{II.5})$$

Dans notre cas, les longueurs des liaisons cation–anion rapporté au réf[7] sont: $d_{Al-S}=2.239(\text{Å}^\circ)$ et $d_{Cu-S}=2.351(\text{Å}^\circ)$.

II.3.2 Propriétés électroniques et optiques de CuAlS_2

Jaffe et Zunger[8] étaient les premiers chercheurs à utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour calculer les structures électroniques et les propriétés optiques de plusieurs matériaux ternaires chalcopyrites Cu-III-VI₂. Leurs résultats ont fournis un fondement théorique profond pour de nombreux travaux ultérieurs sur les applications de semi-conductrices chalcopyrites comme des couches absorbantes dans les cellules solaires.

Les matériaux ternaires I-III-VI₂ sont profondément influencés par l'existence des niveaux d du métal (Cu ou Ag) à proximité de la bande de valence. L'état de valence des atomes de composé CuAlS_2 est Cu : $3d^{10}4s^1$, Al : $3s^2 3p^1$, S : $3s^2 3p^4$. Suite au calcul de A. Abdellaoui et al[9] par la méthode de FP-LMTO (the full potentiel linear muffin-tin orbital) ont montré que le composé CuAlS_2 est un semi-conducteur avec un gap direct de valeur est égale $E_g=1.835\text{eV}$ (Figure II-4).



FigureII-4: Structure de bande de CuAlS_2

Les chalcopyrites de la famille Cu-III-VI₂ montrent que les énergies de gap sont imposées essentiellement par deux facteurs[10]. Le premier est un facteur structural pour provoquer par la déformation tétragonale $\tau = (c/2a)$ et le deuxième est un déplacement d'anion de l'emplacement tétraédrique idéal $u=1/4$, produisant dans la structure chalcopyrite. Ces paramètres, en particulier u , déterminent l'énergie de gap dans le système. Même une petite

augmentation de u de sa valeur idéale de zinc blende, résulte une augmentation remarquable de l'énergie de gap[11]. Concernons le composé CuAlS_2 est un semi-conducteur I-III-VI₂ à bande interdite de nature directe et sa conductivité électrique qui est de type (p) de valeur est égale $\sigma = 247.5 \text{ (S.cm}^{-1}\text{)}$ [12]. Le Tableau suivant montre quelques valeurs expérimentales et calculés de l'énergie de gap pour quelques matériaux chalcopyrites.

Tableau II-1 : Valeurs expérimentales et calculés de l'énergie de gap.

	CuAlS_2	CuGaS_2	CuInS_2	CuAlSe_2	CuGaSe_2	CuInSe_2
$E_g^{cal} \text{ eV}$	2.2 ^[13] , 2.05 ^[8]	1.25 ^[8]	-0.14 ^[8]	1.65 ^[8]	0.48 ^[8]	-0.2 ^[8]
$E_g^{exp} \text{ eV}$	3.5 ^[13] , 3.49 ^[8]	2.43 ^[8]	1.53 ^[8]	2.71 ^[8]	1.68 ^[8]	0.68 ^[8]

II.4 Importance des composés chalcopyrites

Parmi les avantages des chalcopyrites on cite :

- ❖ Ils sont fabriqués en couches minces, soit de type p soit de type n, ce qui permet une production à faible coût d'une variété de composants en homojonction et hétérojonction.
- ❖ Ce sont des semi-conducteurs à gap direct, facteur qui minimise la longueur de diffusion des porteurs de charge minoritaires.
- ❖ Ils ont une énergie de gap située dans l'intervalle optimal pour la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique à la surface de la terre (AM1.5).
- ❖ Leurs paramètres de maille, et l'affinité électronique sont en bon coordinance avec ceux du CdS, qui est un semi-conducteur à grand gap direct, et qui a déjà prouvé son efficacité dans les cellules solaires. On peut dire que l'importance de ces matériaux réside dans leurs applications optoélectroniques, en particulier dans le visible, et l'infrarouge par l'intermédiaire des cellules solaires, les diodes électroluminescentes, ou les détecteurs infrarouges.
- ❖ Les composés CuInSe_2 de type chalcopyrite et alliages de système CuInS_2 - CuGaS_2 ont été utilisés comme couches absorbeur pour couche mince des cellules solaire.
- ❖ La possibilité d'élaboration de ce semi-conducteur par plusieurs techniques et sur différents types de substrat [14].

Références bibliographiques

- [1] Baba, A. A., K. I. Ayinla, et al. (2012). "A review on novel techniques for chalcopyrite ore processing." International Journal of Mining Engineering and Mineral Processing 1(1): 1-16.
- [2] H. Hahn, G. Frank, W. Klingler, A. Meyer, and G. Stroger, Z. Anorg. Chem. 271, 153 (1953).
- [3] Panda, B. (2011). Structural and electronic properties of chalcopyrite semiconductor.
- [4] J.L. Shay et J.H. Wernick, Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties and Applications (Pergamon Press, Oxford, 1975).
- [5] L. L. Kazmerski, Nuovo Cimento, D2, 2013 (1983).
- [6] M.A. Conterras, B. Egaas, 353 (1991) 737.
- [7] W. Spiess, U. Harberlen, G. Brend (A. Rauber, and J. Schneider. Phys. Status solid B 62. 183 (1974).
- [8] J.E. JAFFE, and A. ZUNGER: Electronic-Structure of the Ternary Chalcopyrite Semiconductors CuAlS_2 , CuGaS_2 , CuInS_2 , CuAlSe_2 , CuGaSe_2 , AND CuInSe_2 ." Physical Review B 28(10): 5822-5847. (1983).
- [9] Abdellaoui, A., et al., Structural phase transition, elastic properties and electronic properties of chalcopyrite CuAlX_2 (X= S, Se, Te). Journal of Alloys and Compounds, 2009. 487(2): p.206-213.
- [10] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. A 1133, 140 (1965).
- [11] Welker, H. (1952) Z. Naturforsch. 11, 744.
- [12] Huang, D., et al., Understanding the high p-type conductivity in Cu-excess CuAlS_2 : A first principles study. Applied Physics Express, 2016. 9(3): p. 031202.
- [13] Reshak, A., M. Brik, et al. (2014). "Dispersion of the linear and nonlinear optical susceptibilities of the $\text{CuAl}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ mixed chalcopyrite compounds." Journal of Applied Physics 116(10): 103501
- [14] Assia Bouraiou, Thèse de magister, Université Mantouri-Constantine (2009), et références citées.

Chapitre III



Résultats et discussions

III.1 Introduction

Dans ce troisième chapitre, et en première partie, nous allons présenter et discuter les résultats de nos calculs sur les propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques du composé ternaire CuAlS_2 dans sa phase tétragonale à température et à pression nuls. L'effet de pression de 0GPa à 18GPa sur les propriétés physiques indiquées ci-dessus, sera l'objectif de la deuxième partie de ce chapitre.

Les calculs de premier principe effectués dans cette étude sur les propriétés structurales, et électroniques, élastiques et optiques sont basés sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et l'approche du pseudo-potential (PP) associé à celui des ondes planes (PW) implémentés dans le code CASTEP[1]. L'interaction électrons ions a été traité dans l'approximation du cœur gelé avec un pseudo potentiel Ultra-Soft (US-PP) pour lequel les états de valences considérées sont : pour le Cu : $3d^{10} 4s^1$, Al : $3s^2 3p^1$ et S : $3s^2 3p^4$.

Nous avons choisi l'approximation du gradient généralisé dans sa version paramétrée par Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE)[2]. Cependant, étant donnée l'horrible tendance des calculs GGA à sous-estimée le gap des semi-conducteurs et l'erreur introduite par ces calculs dans la prédiction des propriétés électroniques, nous avons adoptée l'approximation des fonctionnelles hybrides formulée par Heyd, Scuseria, et Ernzerhof (HSE06)[3]. Cela permet d'inclure la contribution exacte de l'échange de Hartree-Fock et une meilleure prédiction des propriétés électroniques. Tous nos résultats seront comparés avec les valeurs expérimentales disponibles dans la littérature.

III.2 Détail de calcul

Dans un calcul DFT, les propriétés physiques d'un système sont des fonctionnelles de la densité électronique de l'état fondamentale. Cette densité est celle qui minimise l'énergie totale du système. Il est donc impératif d'exprimer cette énergie avec la plus grande précision possible.

III.2.1 Optimisation de la taille de base des d'ondes planes

L'énergie totale du système prend la valeur exacte (réel) si la base des fonctions d'ondes contient une infinité de fonction, ceci est pratiquement impossible, par conséquent, il nous faut tronquées cette base par la valeur de l'énergie cinétique de l'onde plane dont la fréquence est la plus élevée. Cette énergie est appelée cut-off (pour coupure) E_{cut} . Pour cette valeur, l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure E_{cut} atteint un plateau. L'énergie totale pour le CuAlS_2 convergée est obtenue pour une énergie de coupure E_{cut} de 600 eV. Ceci est représenté sur la **figure III-1** avec une variation relative de l'énergie $\Delta E_{tot}/E_{tot}$ est de l'ordre de 10^{-6} .

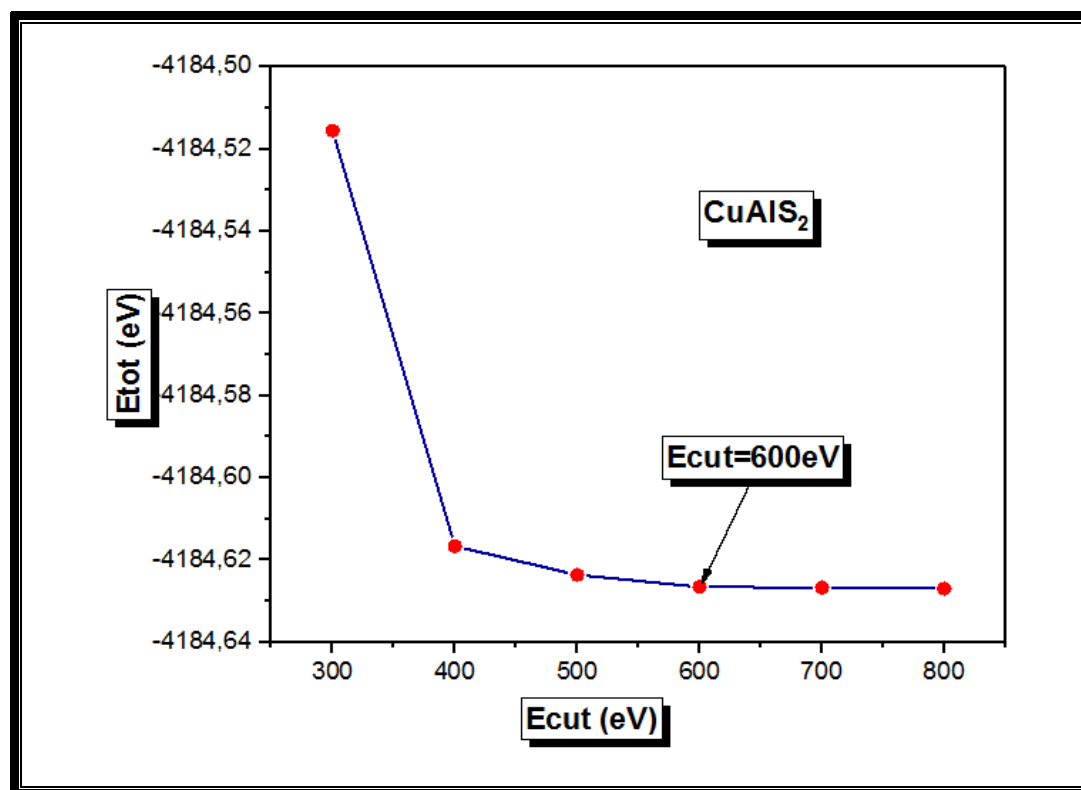


Figure III-1 : Convergence de l'énergie totale en fonction de E_{cut} pour le composé CuAlS_2

III.2.2 Échantillonnage de la zone de Brillouin (ZB)

Dans un solide périodique, le nombre d'orbitales mono électroniques ψ_{nk} est infini dont l'indice k prend toutes les valeurs dans la zone de Brillouin (ZB). En pratiques le calcul est nécessairement réalisé avec un nombre fini de point k que l'on choisit le plus faible possible tout en réalisant un échantillonnage représentatif de la zone de Brillouin (ZB). Dans ce travail une bonne convergence est atteinte pour une grille d'échantillonnage de $8 \times 8 \times 4$ ce qui correspond à 20 points k dans la zone irréductible de Brillouin (**Figure III.2**). L'erreur relative sur l'énergie $\Delta E_{\text{tot}}/E_{\text{tot}}$ est de l'ordre de 10^{-6} .

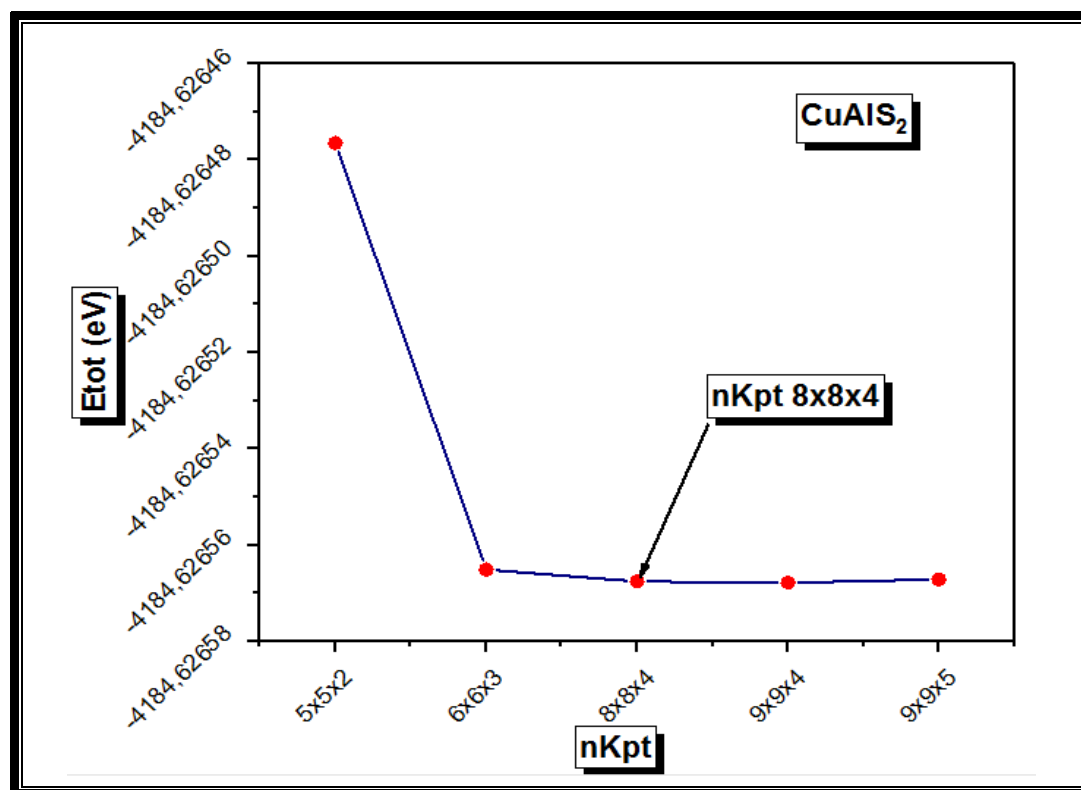


Figure III-2 : Convergence de l'énergie totale en fonction de nkpt pour le composé CuAlS₂

III.3 Propriétés physiques du composé CuAlS₂ à pression nul

III.3.1 Propriétés structurales

Dans une étude DFT, l'analyse et l'exploration des propriétés physiques d'un matériau passe nécessairement par une optimisation de sa structure cristalline. Une procédure dans laquelle les positions atomiques et les paramètres de maille sont relaxées afin de minimiser l'énergie totale du système et les forces exercées sur ces atomes. Dans le code CASTEP, l'algorithme Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno(BFGS)[4] permet une détermination rapide de la géométrie d'équilibre. La structure initiale est celle déterminée expérimentalement par S. Schorr et al[5]. Dans le processus de minimisation, la structure est considérée relaxée si les critères suivant sont remplis :

- Tolérance en énergie 10^{-6} (eV/atome).
- Forces maximales 0.005 (eV/Å°).
- Stress maximum 0.01 GPa.
- Déplacement maximal 10^{-4} (Å°).

Le composé ternaire CuAlS₂ appartient à la famille des chalcopyrites cristallise dans la phase tétragonale (groupe d'espace $\bar{I}42d$ N° :122) (Figure III-3). Cette structure est caractérisée par des paramètres de réseau $a = b = 5,3329$, $c = 10,5508$ (Å°) et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. La maille

conventionnel contient quatre formules chimiques de la stœchiométrie CuAlS_2 sachant que chaque anion S est liée à 2 cations Cu et 2 cations Al, alors que chaque cation est liée à 4 anions, en formant un tétraèdre (CuS_4) et (AlS_4) comme représenter sur la **figure (III-3)**.

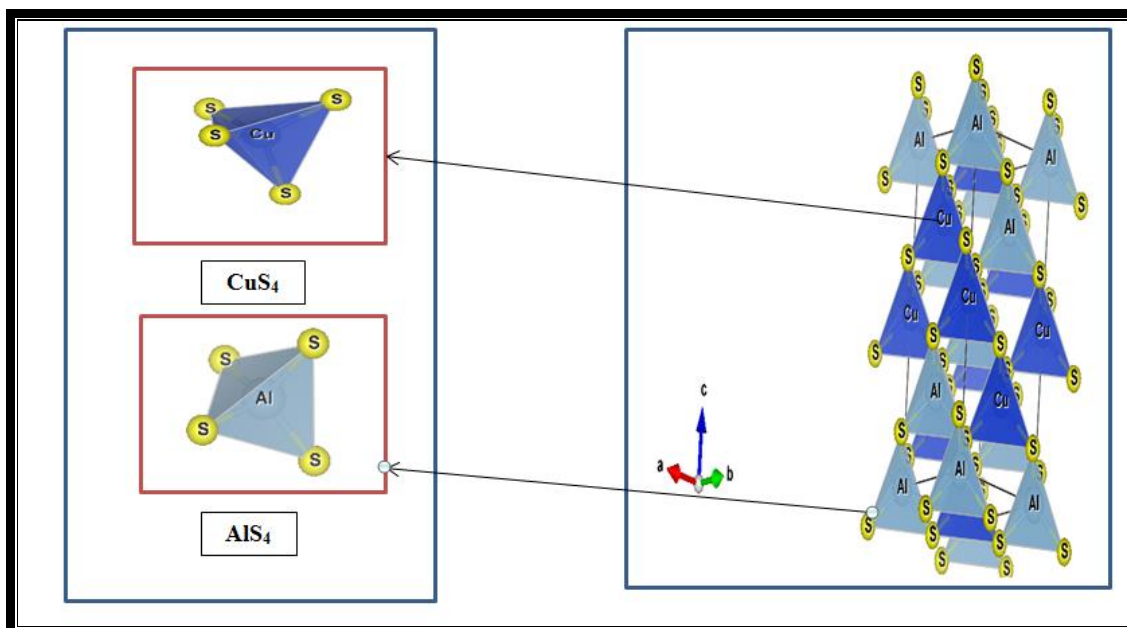


Figure III-3 : La structure de CuAlS_2 tracée avec le code VESTA

Les paramètres de maille obtenues dans cette étude et ceux qui ont été déterminées expérimentalement sont enregistrés dans le tableau suivant :

Tableau III-1: Les propriétés structurales de CuAlS_2

	a (Å°)	c (Å°)	V(Å°³)
Nos calcul	5,3329	10,5508	300.062
Exp[5]	5.334	10.435	296.892
d %	0.02 %,	1.1%	1.06%

On remarque que ces résultats concordent bien avec l'expérience avec une erreur relative égale à 0.02 %, 1.1 % concernons les paramètres a et c respectivement et 1.06% par port au volume. Témoignent de la validité de l'approche adoptée dans cette étude.

Le Tableau (III-2) regroupe les distances interatomiques entre Cu-S et Al-S et la population de Millikan du matériau étudié. Ces résultats sont regroupés avec les résultats expérimentaux disponibles dans la littérature. Nos résultats sont très proches de celle donnée par l'expérience. Avec une marge d'erreur de 0.18% ,0.85% pour Cu-S et Al-S respectivement. Selon la valeur de la population de Millikan, une liaison est dite covalente si la population se trouve entre [0.5 et 1], elle est ionique si la population se situe dans l'intervalle [0, 0.5]. Par conséquent, on souligne un caractère covalent faible pour la liaison Al-S et ionique faible pour la liaison Cu-S de notre structure.

Tableau III-2 : Distances interatomiques et la Population de Millikan de composé CuAlS_2

CuAlS_2	Cu-S		Al-S	
	Population	Longueur (Å°)	Population	Longueur (Å°)
Cal	0.31	2.32181	0.57	2.28044
Exp[5]	-	2.326	-	2.261

III.3.2 Propriétés électroniques

Nous allons présenter les résultats de calcul des propriétés électroniques qui comprennent la structure des bandes d'énergie et la densité d'état électronique de matériau CuAlS_2 cristallise dans la phase tétragonale.

III.3.2.1 Structure de bande de composé CuAlS_2

Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées, avec les coordonnées des points de haute symétrie sont $Z(0.5,0.5,0.5), G(0,0,0), X(0,0,0.5), P(0.25,0.25,0.25), N(0,0.5,0)$ **Figure(III-4)**.

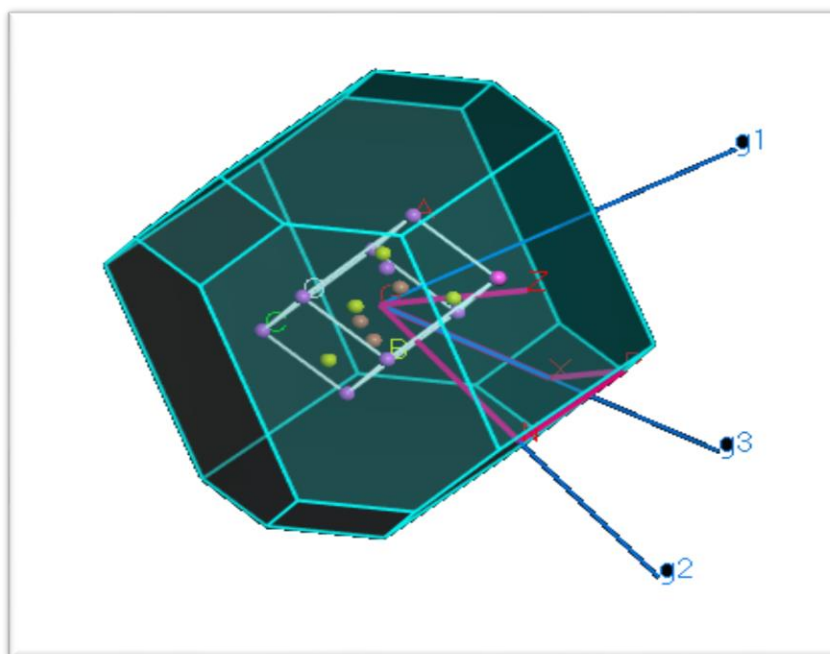


Figure III-4 : La première zone de Brillouin dans la phase Tétragonale.

La figure (III-5) représente la structure de bande d'énergie de composé CuAlS_2 en utilisant l'approche GGA-PBE.

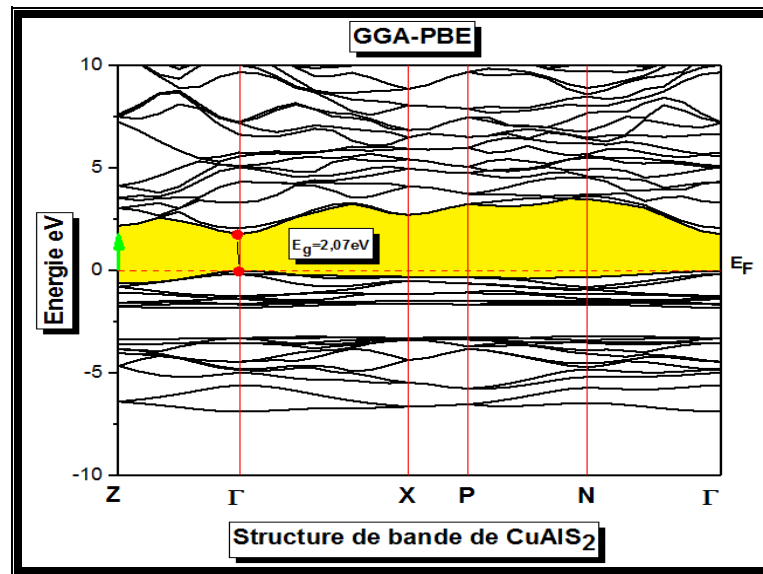


Figure III-5 : Structures des bandes d'énergie du CuAlS_2 calculé par GGA-PBE

Cette figure montre que le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction est situé au même point Γ , donnant un gap direct de valeur 2.07eV . Pour améliorer le gap de ce matériau, 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, et la valeur de gap qu'on a obtenu est égale à 2.93 eV (voir La figure III-6). Notre résultat est convenable en comparaison avec la valeur expérimental $E_g=3.5\text{eV}$ [6] avec une erreur d'environ de 16.28% .

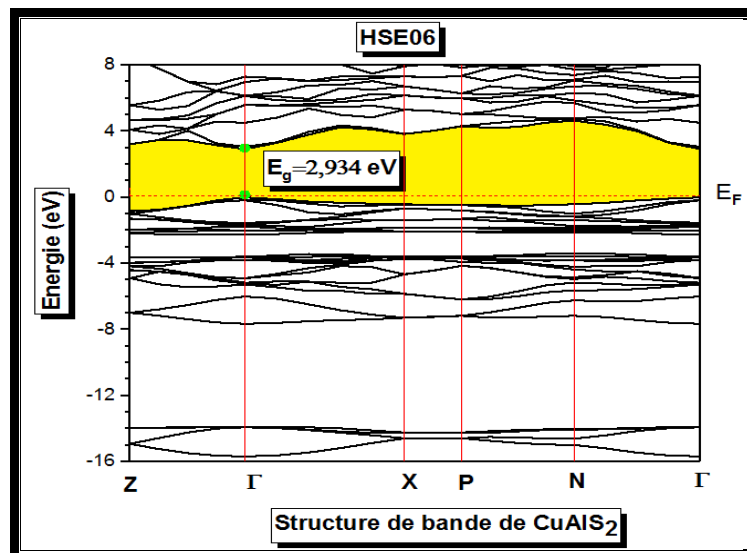


Figure III-6 : Structures des bandes d'énergie du CuAlS_2 calculé par HSE06

III.3.2.2 Densité d'état électronique

La densité d'états (DOS) est une grandeur physique importante pour comprendre les états électroniques dans le matériau et leur influence sur ses propriétés physiques. La majeure partie, des propriétés de transport électronique sont déterminées sur la base de la connaissance de la

densité d'états. Elle permet aussi de connaître la nature des liaisons chimiques dans un matériau (calculant le taux d'occupation de chaque orbitale) et par conséquent le transfert de charge entre les orbitales et les atomes.

Les densités d'état total (TDOS) et partiels (PDOS) pour le composé CuAlS_2 projetées dans la l'intervalle d'énergie $[-8\text{eV}- 12\text{eV}]$, calculées à pression nulle en utilisant l'approche GGA-PBE sont illustrées sur la **Figure (III-7)**, ou le niveau de fermi est pris comme origine des énergies.

D'après la **Figure (III-7)**, on peut observer la présence de deux structures.

- La première $[-7,-3]$ eV au-dessous de E_F est dominée par un pic intense des états p de soufre (S) et des états d de cuivre (Cu) avec une faible contribution des états s-p de l'Aluminium (Al).
- La deuxième $[-2,0]$ eV est dominée par les états 3d de cuivre (Cu) et 3p de Soufre (S) avec une très faible contribution des états s-p d'Aluminium(Al).

La bande de conduction $[2\text{eV},12\text{eV}]$ au-dessus de E_F est dominée par les états s et p des atomes constituant le composé CuAlS_2 . L'énergie de gap est due aux états 3d du Cu et 3p du S.

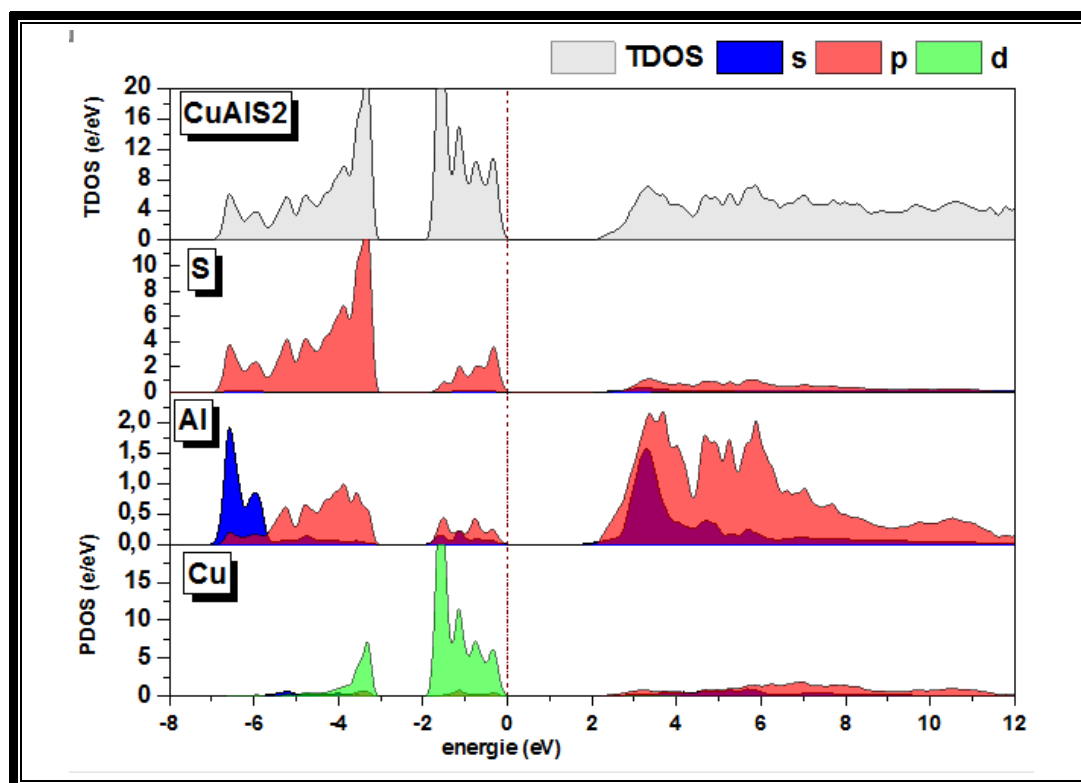


Figure III-7 : Densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS) pour le composé CuAlS_2 calculées en employant la GGA-PBE

III.3.3 Propriétés élastiques

III.3.3.1 Constantes élastiques C_{ij}

Les constantes élastiques des solides fournissent un lien entre la mécanique et le comportement dynamique des cristaux et fournit des informations importantes à propos de la nature des forces opérer dans les solides.

La structure tétragonale possède six constants élastiques indépendants qui sont C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} , C_{66} . Dans le présent travail, les constantes élastiques calculées du matériau en question sont résumées dans le **tableau (III-3)**.

Tableau III-3 : Les constants élastiques C_{ij} du CuAlS_2

GPa	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}	Réf
CuAlS_2	112.50	64.83	67.40	113.48	78.34	74.87	Notre calcul
	133.00	80.76	84.55	135.06	56.54	53.76	cal[7]

On remarque que cette structure est stable mécaniquement vue les six conditions de stabilité mécanique pour un système tétragonale (Sec 13.2 Chapitre I) que doivent être vérifiés. Les constantes C_{11} et C_{33} représentent la résistance à la compression unidirectionnelle respectivement le long des directions principales $[100]$ et $[001]$. On trouve que la valeur de la constante C_{33} est presque la même avec la valeur de C_{11} , cela veut dire qu'ils ont la même rigidité suivant ces directions. On note aussi que les constantes élastiques C_{44} et C_{66} , qui mesurent la résistance aux déformations de cisaillement, sont moins que les constantes élastiques C_{11} et C_{33} , qui indique que la résistance de composé considéré aux déformations de compression est plus élevée que leur résistance à la déformation de cisaillement. Notre résultat est diffère au résultat théorique de réf[7], qui due de la méthode de FP-LMTO (the full potentiel linear muffin-tin orbital) utilisé dans le calcul du terme d'échange-corrélation.

III.3.3.2 Les grandeurs élastiques des solides

Les propriétés élastiques macroscopiques d'un polycristal sont décrites par le module de compression B et le module de cisaillement G . Ces deux grandeurs sont calculés dans l'approximation de Voigt-Reuss-Hill [8]. Dans cette approche, les modules de Voigt (notées V en indice) et Reuss (notés R) sont les limites inférieur et supérieur de B et G , tandis que Hill donne la moyen entre les deux limites. A partir de ces modules on peut définir d'autres grandeurs élastiques telles que le module de Young E , le rapport de Poisson ν . Le **Tableau (III-4)** suivant donne un aperçu sur les modules d'élasticités calculés par GGA-PBE. On note qu'il n y a pas de résultats expérimentales pour une étude comparative.

Tableau III-4 : Modules d'élasticités calculés par GGA-PBE en GPa.

B_V	B_R	B_H	G_V	G_R	G_H	E	ν	B_H/G_H	
-	-	100.03	-	-	40.44	106.91	0.321	2.47	cal[7]
81.97	81.95	81.96	55.56	39.87	47.71	133.78	0.227	1.717	Nos cal

Les valeurs de B et G pour notre matériau indique une résistance à l'usure et au stress. Le module de Young E qui est défini comme le rapport entre la contrainte et la déformation (traction ou compression) uni axiale, habituellement utilisé pour fournir une mesure de la rigidité du solide. La valeur trouvée pour notre matériau est ($E= 133.7845$ GPa), indique une rigidité de celui-ci. Concernons le coefficient de Poisson la plupart des matériaux tomberont dans la gamme, $0 \leq \nu \leq 1/2$ [9]. En pratique, il est très proche de la valeur 0,25 pour les matériaux qui ont des liaisons ioniques, et étant donné que la valeur du coefficient de Poisson ν pour des matériaux qui ont des liaisons covalentes est faible ($\nu = 0,1$). Comme on peut le constater dans nos résultats, qui suggère que la contribution ionique à la liaison interatomique est dominante. Le rapport B/G donnent une idée sur la ductilité (fragilité) d'un matériau, on a calculé le rapport B/G, avec la valeur critique qui sépare les comportements ductile (fragile) égale à 1.75 (fragile $<1.75 <$ ductile). Le composé $CuAlS_2$ se trouve dans le cas limite entre les deux caractères fragile et ductile.

Pour décrire l'anisotropie d'un composé, le paramètre d'anisotropie universel A^u est important. Pour un monocristal isotrope, A^u est égal à zéro. Le facteur d'anisotropie pour le composé $CuAlS_2$ calculé ($A^u = 1.97$), montre la présence d'une anisotropie élastique élevé dans notre composé.

III.3.3.3 Température de Deby

Par définition, la température de Deby θ_D est la température dont laquelle les vibrations des atomes dans le solide atteignent leur maximum de modes possibles. La valeur de θ_D peut évoluer fortement d'un matériau à l'autre, principalement en fonction du type de liaison. La valeur de θ_D calculée par GGA-PBE en basant sur l'équation indiquée au dessous est de $451.85K^\circ$. Cette valeur est élevée par rapport à la valeur trouvé dans le cas de composé $CuAlSe_2$ en utilisant la même approche.

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

$$V_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{1}{v_t^3} + \frac{1}{v_L^3} \right) \right]^{-\frac{1}{3}} \quad (\text{III.2}) \quad v_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}}, \quad v_L = \sqrt{\frac{B + \frac{4}{3}G}{\rho}} \quad (\text{III.3})$$

III.3.4 Les propriétés optiques

Lorsqu'une onde électromagnétique de puissance suffisante éclaire un matériau, elle induit des transitions d'électrons entre les états occupés (au-dessous E_F) et les états inoccupés (au-dessus E_F). Il est clair que l'étude de ces transitions devait fournir une certaine compréhension des propriétés électroniques des matériaux comme la structure de bandes d'énergie. Les spectres de la réflectivité $R(\omega)$, de l'absorption $\alpha(\omega)$, de l'indice de réfraction $n(\omega)$ et la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$, décrivant la réponse optique de CuAlS_2 a été calculée dans une large gamme spectrale pour les trois directions de propagations des ondes électromagnétiques [100], [010] et [001].

III.3.4.1 La fonction diélectrique

La fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ qui décrit la réponse optique d'un matériau est déterminée par les transitions électroniques entre les bandes de conduction et les bandes de valence. Elle met en contribution une partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et une autre imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$. **Les Figures III (8-9)** donnent l'évolution des parties réelle et imaginaire pour le composé CuAlS_2 dans la gamme d'énergie [0 eV-18 eV]. Pour les ondes polarisées parallèlement aux axes [100], [010] et [001], on observe que les courbes sont identiques suivant les directions [100] et [010], qui indiquent que les propriétés optiques sont isotropes le long des directions [100] et [010]. Le spectre optique pour les rayonnements incidents selon la direction [001] est différent de celui polarisé suivant la direction [100], indique la présence d'une anisotropie optique. La partie imaginaire de la fonction diélectrique est liée au coefficient d'absorption. Il est donc possible d'expliquer les pics observés dans $\varepsilon_2(\omega)$ à partir des spectres DOS calculés. Le pic le plus intense est situé à 6.57 eV et 6.87 eV correspond à une énergie de 12.83 eV, 11.41 eV suivant les directions cristallographiques [001] et [010] respectivement. Ces derniers sont dus à des transitions entre les états occupés de la structure de la bande de valence (BV) aux états inoccupés de la bande de conduction (BC). La constante statique de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(0)$ est un paramètre important. La valeur calculée est environ de 6.76 selon la direction [100] et 6.85 selon les directions [100] et [010].

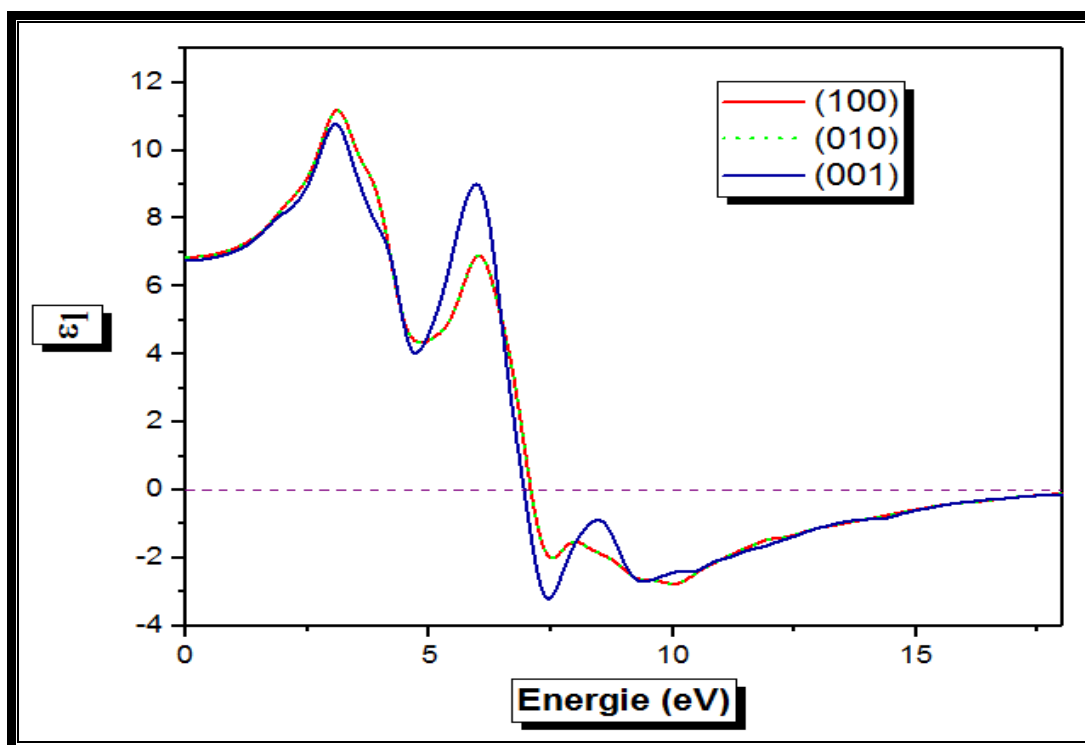


Figure III-8 : La partie $\epsilon_1(\omega)$ de fonction diélectrique pour CuAlS_2

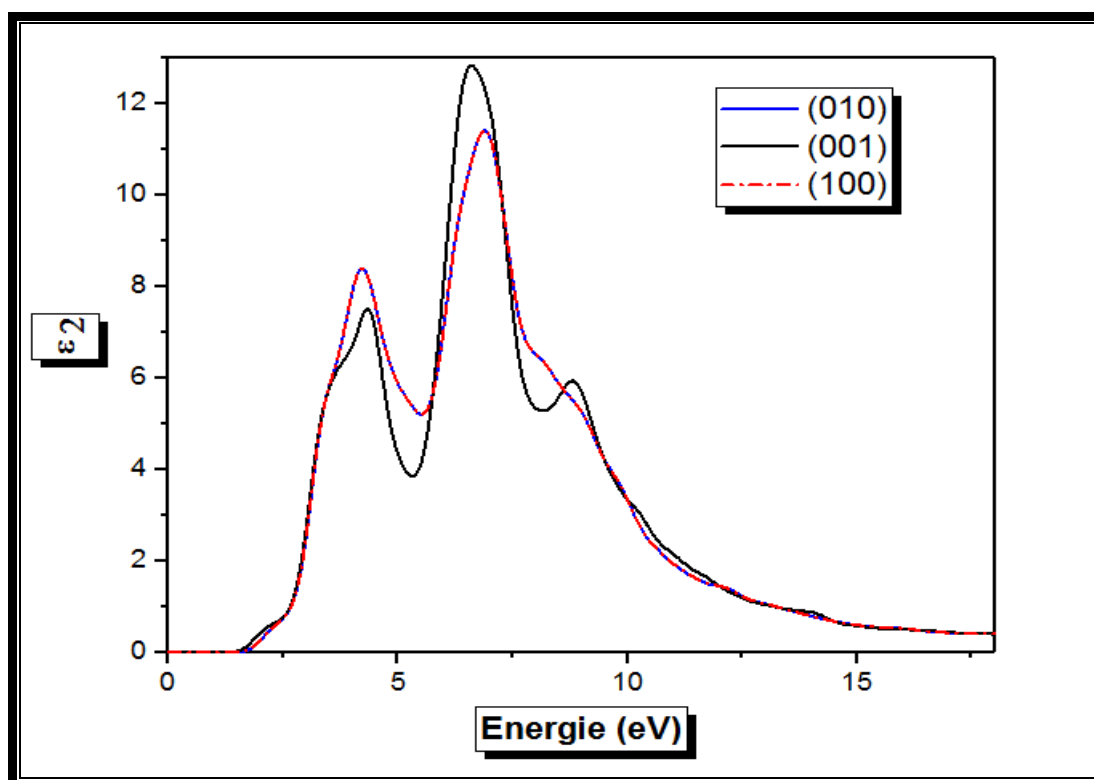


Figure III-9 : La partie $\epsilon_2(\omega)$ de fonction diélectrique pour CuAlS_2

III.3.4.2 Le coefficient d'absorption

L'absorption de la lumière par un milieu optique est quantifiée par son coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$. Le spectre d'absorption est représenté dans la **Figure (III.10)**. La valeur de seuil d'absorption correspond une énergie d'environ de 1.77eV, il augment jusqu'à atteindre une

valeur maximale est égale approximativement $2.8 \cdot 10^5 \text{cm}^{-1}$ qui correspond une énergie de 7.23eV suivant la direction [100] et $3 \cdot 10^5 \text{cm}^{-1}$ suivant la direction [001] avec une valeur d'énergie d'environ de 9.78 eV. On note que le composé CuAlS_2 est caractérisé par un grand coefficient d'absorption dans le domaine de ultra-violet.

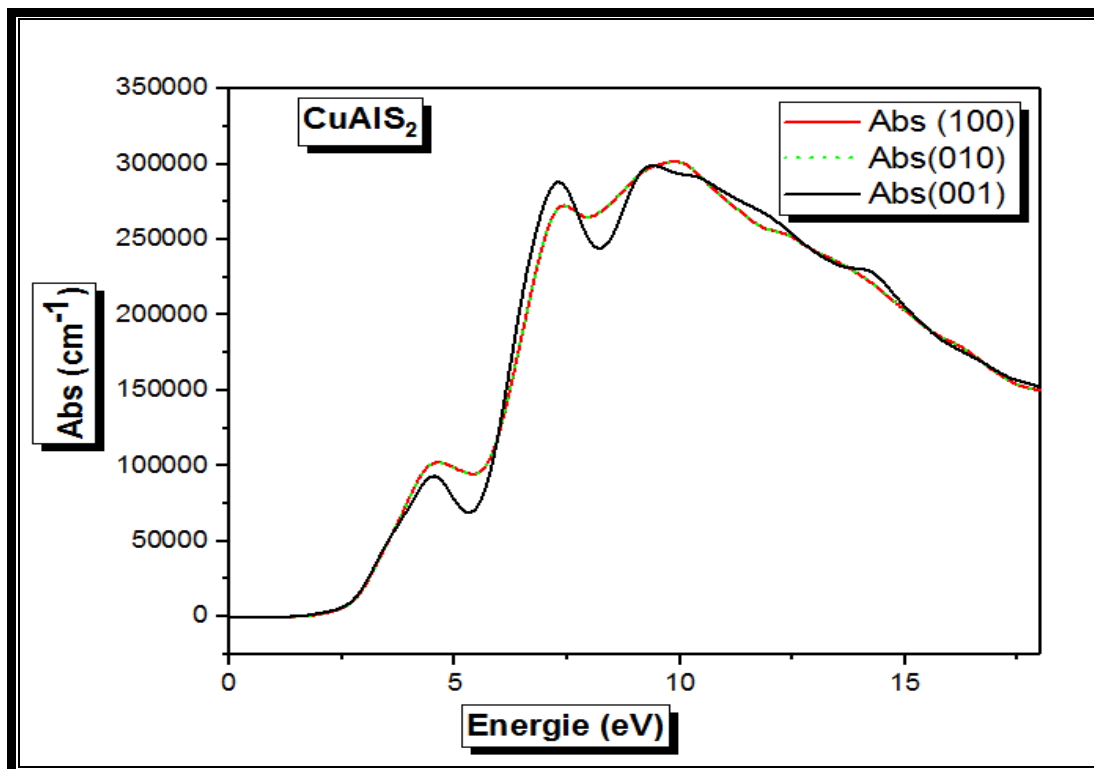


Figure III-10 : Le spectre d'absorption de CuAlS_2 pour l'approximation GGA-PBE

III.3.4.3 L'indice de réfraction

L'indice de réfraction complexe qui est obtenu par la fonction diélectrique explique l'interaction de la lumière avec le milieu. Cette grandeur est calculée pour des propagations parallèles à la direction cristallographique [100], [010] et [001]. La variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour le CuAlS_2 est représentée sur la Figure (III-11). L'indice de réfraction statique ordinaire $n_{\perp}(0)$ et extraordinaire $n_{//}(0)$ s'avère avoir une valeur de 2.62 suivant les directions [100] et [001].

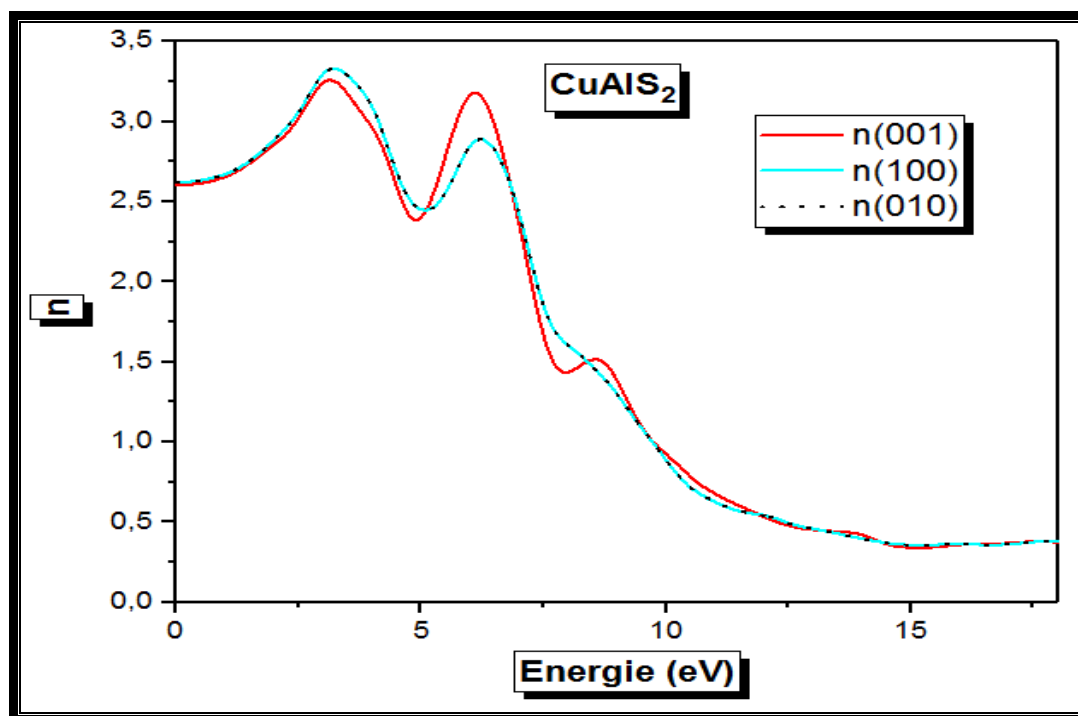


Figure III-11:Le spectre d'indice de réfraction $n(\omega)$ de CuAlS_2

Les valeurs de l'indice de réfraction statique ordinaire $\varepsilon_1^{zz}(0)$ extraordinaire $\varepsilon_1^{xx}(0)$ et la partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(0)$ pour le composé CuAlS_2 suivant les trois directions principaux sont enregistrées dans le **tableau (III-5)** comparé avec d'autres résultats théoriques disponibles dans la littérature, où elles sont concordes bien avec ces derniers.

Tableau III-5 : Les valeurs la partie réelle de $\varepsilon(0)$ et les indices de réfraction n_0 pour le composé CuAlS_2

	Notre calcul	Réf [6]
$\varepsilon_1^{xx}(0)$	6.85635 eV	7.13
$\varepsilon_1^{zz}(0)$	6.76007 eV	7.07
$n^{xx}(0)$	2.62084 eV	2.670
$n^{zz}(0)$	2.62087 eV	2.660

III.3.4.4 La réflectivité

On peut définir un autre paramètre très important qui est celui du coefficient de réflexion $R(\omega)$, qui caractérise la partie d'énergie réfléchie à l'interface du solide. Nous avons calculé le spectre de la réflectivité de notre composé CuAlS_2 représenté dans la **figure (III-12)**. La réflectivité calculée a une valeur maximale d'environ 51,28% (10,46eV) suivant les deux directions polarisation [100] et [010] et 47,16%(7,34 eV) selon la direction [001].

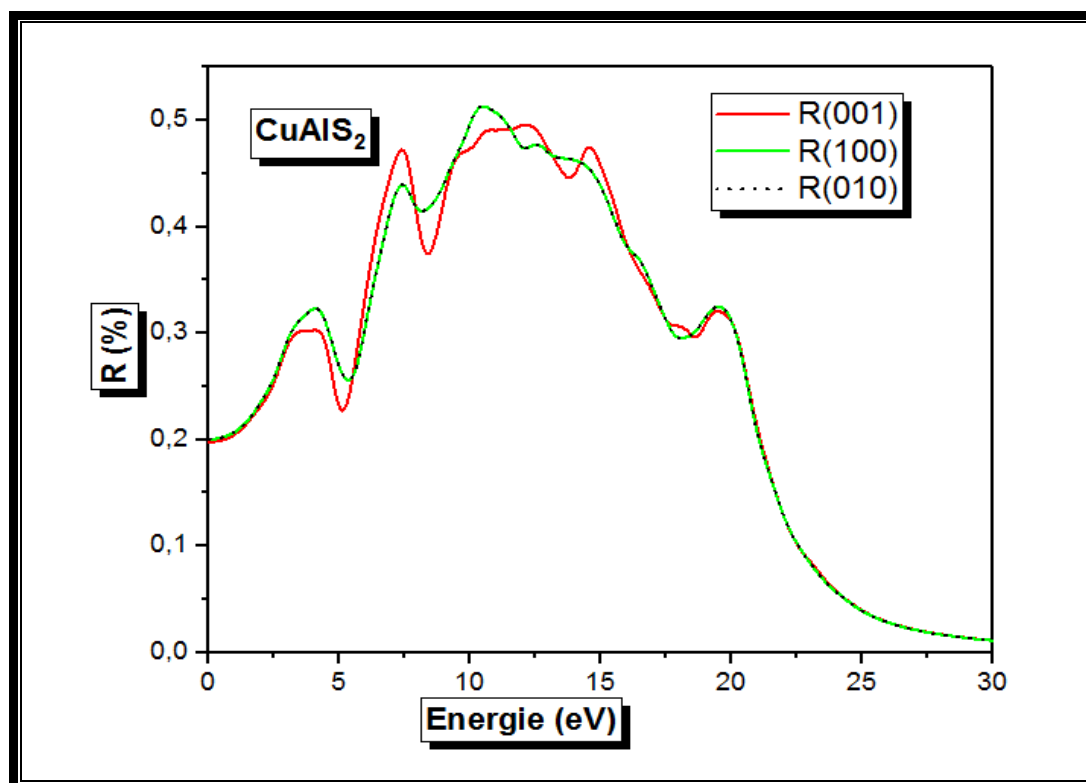


Figure III-12 : Spectre de la réflexion $R(w)$ CuAlS_2

III.4 Effet de Pression sur les Propriétés physiques du composé CuAlS_2

III.4.1 Introduction

Dans cette partie nous allons étudier le comportement de quelques propriétés physiques calculées, sous l'effet de pression de 0 GPa à 18 GPa du matériau CuAlS_2 . Lors de cette étude, on a essayé d'établir une description mathématique du comportement de ces paramètres.

III.4.2 Effet de pression sur les propriétés structural du CuAlS_2

Afin de montrer comment se comportent les paramètres de maille de la structure sous pression, la géométrie de la maille élémentaire à l'équilibre a été calculée à des valeurs fixes de la pression allant de 0 à 18 GPa avec un pas de 2 GPa de la phase tétragonale du composé CuAlS_2 . Où à chaque pression, une optimisation complète des constantes du réseau est effectuée. Les résultats de calcul de l'effet de pression sur la variation des paramètres de maille a , b et de volume V sont illustrés dans la figure (III-13). Il est clair que l'augmentation de la pression appliquée provoque une décroissance de la valeur des paramètres de maille a et c et comme conséquence une diminution du volume V .

Les courbes de la figure (III-13) présentent le fit de la fonction quadratique selon l'équation :

$$F(p) = \alpha_0 + \alpha_1 p + \alpha_2 p^2 \quad (\text{III.4})$$

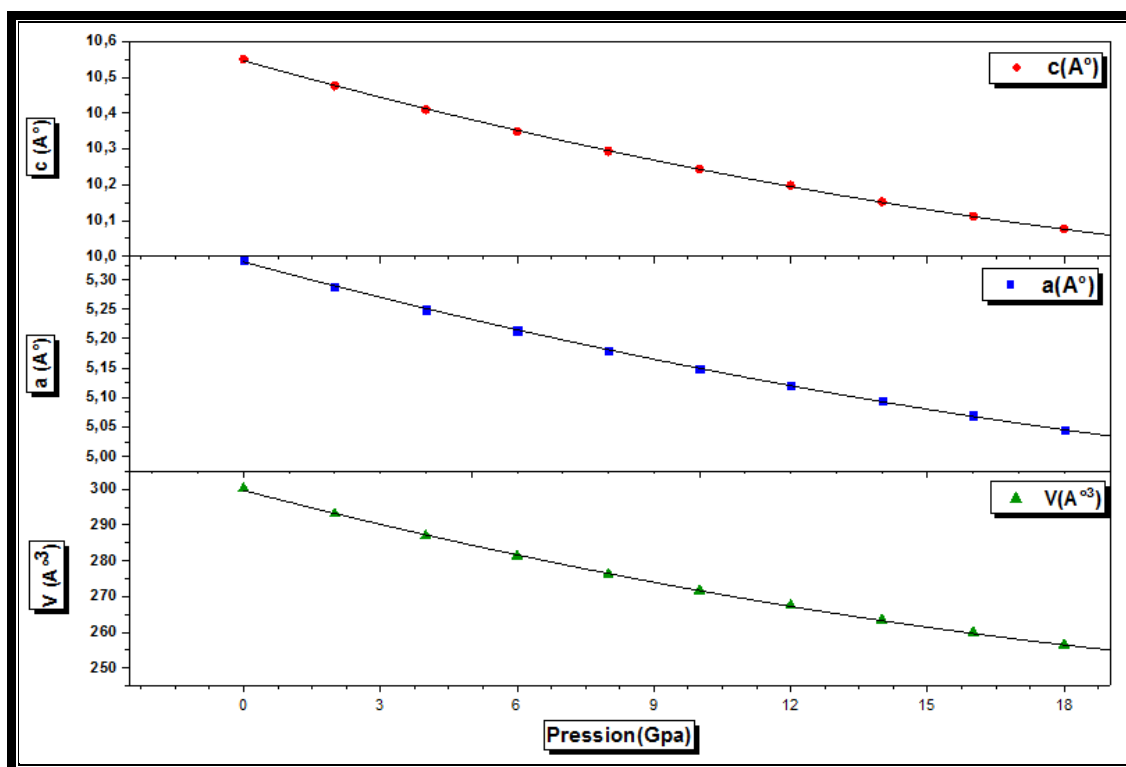


Figure III-13 : Graphiques montrant l'évolution des paramètres de mailles a et c et le volume V en fonction de la pression pour la structure CuAlS₂

Les paramètres calculés présentent clairement une dépendance quadratique à l'égard de toutes les courbes de ce composé dans la plage de pression considérée. Les valeurs des coefficients quadratiques pour les paramètres de maille en fonction de la pression de la structure tétragonale de composé CuAlS₂ sont présentées dans le **Tableau (III-6)**. Les paramètres structuraux sont sensibles à l'effet de pression.

Tableau III-6: Les valeurs des coefficients linéaires et quadratiques de pression des paramètres de maille a(p) et c(p) et de volume V(p) de la structure chalcopyrite CuAlS₂

	α_0	α_1	α_2
a	5.33051	-0.02089	2.79905E ⁻⁴
c	10.54644	-0.03555	5.21569 E ⁻⁴
V	299.6034	-3.30018	0.05016

III.4.3 L'effet de pression sur les propriétés élastiques du CuAlS₂

Afin d'analyser le comportement élastique de CuAlS₂ dans sa phase tétragonale sous l'effet de la pression hydrostatique, nous calculons la variation des différentes paramètres, présentés précédemment à pression nul.

La figure (III-14), présente la variation des six constantes élastique indépendantes C_{11} , C_{12} et C_{44} ...etc. sous l'effet de pression. Les valeurs obtenues des différentes constantes élastiques sous l'effet de pression affichent généralement un comportement linéaire.

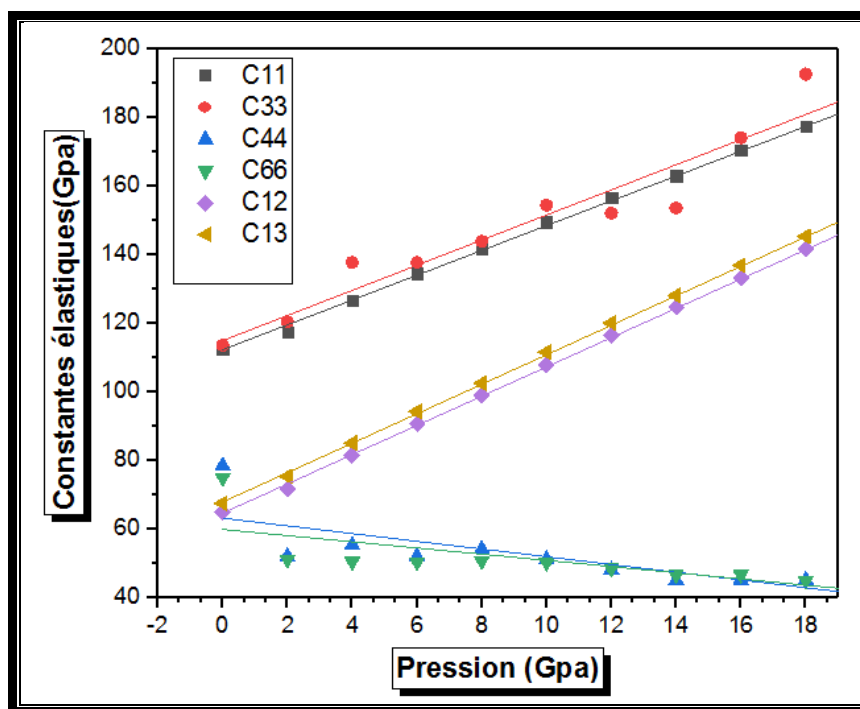


Figure III-14 : Variation des constantes élastiques C_{ij} avec la pression pour le CuAlS_2 .

Les lignes continue présente le fit linéaire des fonctions selon l'équation suivant :

$$C_{ij}(P) = \beta_0 + \beta_1 P \tag{III.5}$$

Les valeurs de ces paramètres sont rassemblées dans le tableau (III-7). On peut remarquer que C_{11} , C_{33} , C_{12} et C_{13} augmente plus rapidement avec la pression comparée à C_{44} , C_{66} . On note que toujours le même comportement de résistance à la compression que cisaillement pour notre composé soit sous l'effet de pression ou non.

Tableau III-7 : Valeurs des coefficients résultants du fit linéaire de la fonction

$$C_{ij}(P) = \beta_0 + \beta_1 P \text{ Pour } \text{CuAlS}_2$$

C_{ij}	C_{11}	C_{33}	C_{44}	C_{66}	C_{12}	C_{13}
β_0	112.25	114.89	63.06	59.75	64.51	67.75
β_1	3.62	3.66	-1.12	-0.90	4.27	4.33

La variation de la réponse des C_{ij} du cristal sous l'effet de pression d'une constante à une autre est la conséquence de la distribution des tétraèdres CuS_4 et AlS_4 qui varie dans les différentes directions x, y et z. Les directions qui contiennent plus de tétraèdres sont les directions les plus dures par rapport aux autres.

III.4.3.1 Les modules d'élasticités sous pression

La variation des valeurs des modules d'élasticité (B, E et G) pour le composé CuAlS₂ en fonction de la pression est présentée sur la **Figure (III-15)**. Selon l'illustration, on observe clairement une dépendance linéaire dans les trois courbes des modules d'élasticité.

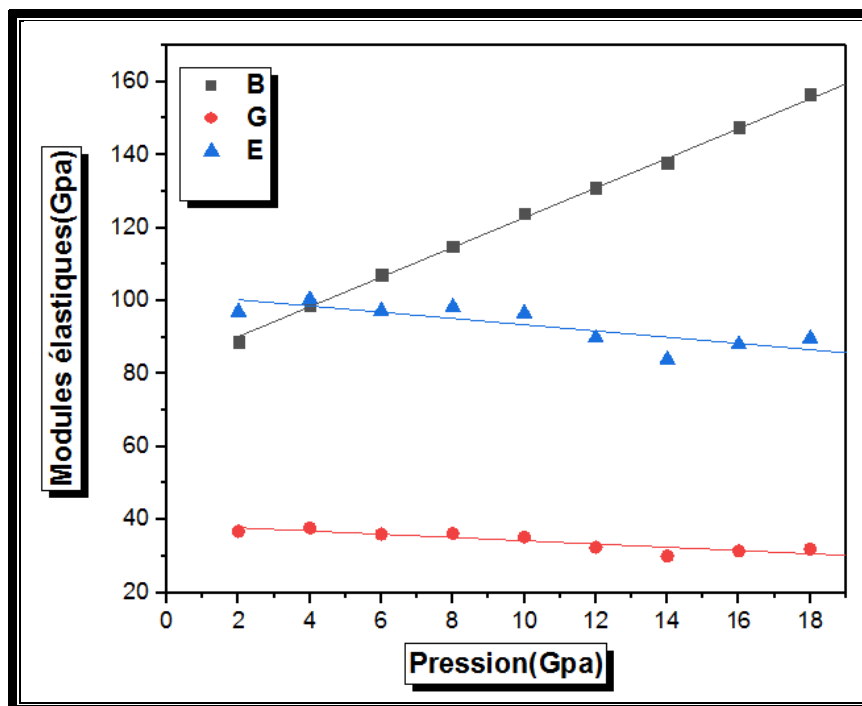


Figure III-15 : Variation des modules d'élasticité avec la pression pour CuAlS₂

La dépendance des modules B, E et G en fonction de la pression selon l'équation(III.6) et leurs paramètres sont donnés dans le **tableau (III-8)**.

$$B(P) = B_0 + B'P \tag{III.6}$$

Le module B est caractérisé par une augmentation linéaire plus rapide par rapport à G sous l'effet de pression appliquée. La variation de B en fonction de pression est très importante que G qui reste presque constante. On note que notre composé est plus rigide que la pression hydrostatique augmente avec une dépendance presque constante que le module de cisaillement G.

Tableau III-8 : Les coefficients de l'équation de variation B,G et E en fonction de pression P .

Le coefficient	B_0	B'
B	82.05	4.07
G	38.68	-0.44
E	101.99	-0.85

La variation du rapport B/G en fonction de la pression pour CuAlS₂ est schématisée sur la **Figure (III-16)**. On constate une augmentation quasi linéaire de B/G avec la pression hydrostatique. Autrement dit, la pression provoque l'augmentation de la ductilité de la structure

tétragonale de CuAlS_2 . Pour une pression 0 Gpa, le matériau se trouve à la limite entre le comportement ductile et fragile. Au fur et en mesure que la pression augmente, le composé devient de plus en plus ductile.

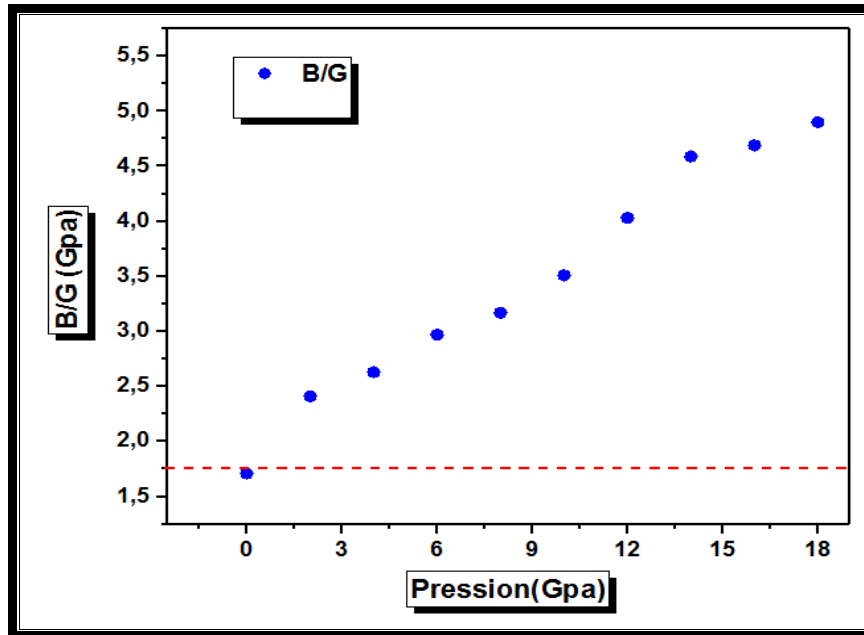


Figure III-16 : Variation du rapport B/G des modules d'élasticité avec la pression pour CuAlS_2 .

III.4.3.2 L'effet de pression sur la stabilité mécanique de la structure CuAlS_2

La stabilité mécanique de la structure tétragonale sous l'effet de la pression nécessite que six constantes élastiques indépendantes $C_{11}, C_{33}, C_{44}, C_{66}, C_{12}, C_{13}$ et [10] réalisent les conditions de stabilité suivantes qui sont différentes par rapport aux conditions à 0 GPa :

$$\begin{aligned}
 M_1 &= C_{11} - P > 0 \\
 M_2 &= C_{11} - P - |C_{12} + P| > 0 \\
 M_3 &= (C_{33} - P)(C_{11} + C_{12}) - 2(C_{13} + P)^2 > 0 \\
 M_4 &= C_{44} - P > 0 \\
 M_5 &= C_{66} - P > 0
 \end{aligned}$$

Les critères de stabilité mécanique M_1, M_2, M_3, M_4, M_5 , et sont positives dans l'intervalle de pression [0,14 GPa]. En conséquence, le composé CuAlS_2 est stable dans la phase tétragonale au cours de cette gamme de pression. Par contre concernons l'intervalle [14,18 GPa] il peut devenir instable **Tableau III-9**, ce qui est indiqué peut être un changement de phase existe. Ce

résultat confirme d'autres résultats expérimentaux et théoriques réalisés par Kumar, R.S, et al, Jayalakshmi, V, et al [11,12].

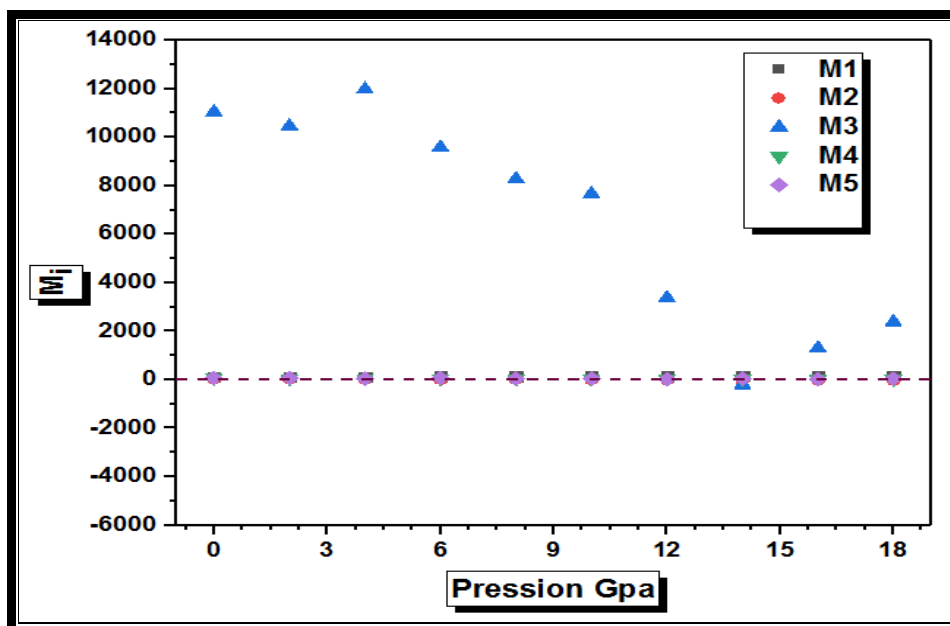


Figure III-17 : Evolution des conditions de stabilité mécanique en fonction de la pression pour le composé CuAlS₂

Tableau III-9 : Conditions de stabilité mécanique.

Pression(Gpa)	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18
M ₁	112.5	115.4	122.6	128.5	133.7	139.5	144.5	149.0	154.6	159.5
M ₂	47.6	39.8	33.2	25.9	18.9	11.7	4.1	-3.6	-10.5	-18.0
M ₃	11038	10455	11980	9583	8278	7664	3373	-216	1300	2386
M ₄	78.3	49.9	51.2	45.8	41.0	35.9	30.8	29.0	27.0	24.3
M ₅	74.8	49.0	46.3	44.2	44.6	40.1	36.4	32.4	30.0	26.8

III.4.4 Effet de pression sur les propriétés électroniques du CuAlS₂

La dépendance à la pression des valeurs de l'énergie du gap du composé CuAlS₂ dans la phase tétragonale est présentée sur la Figure (III-18).

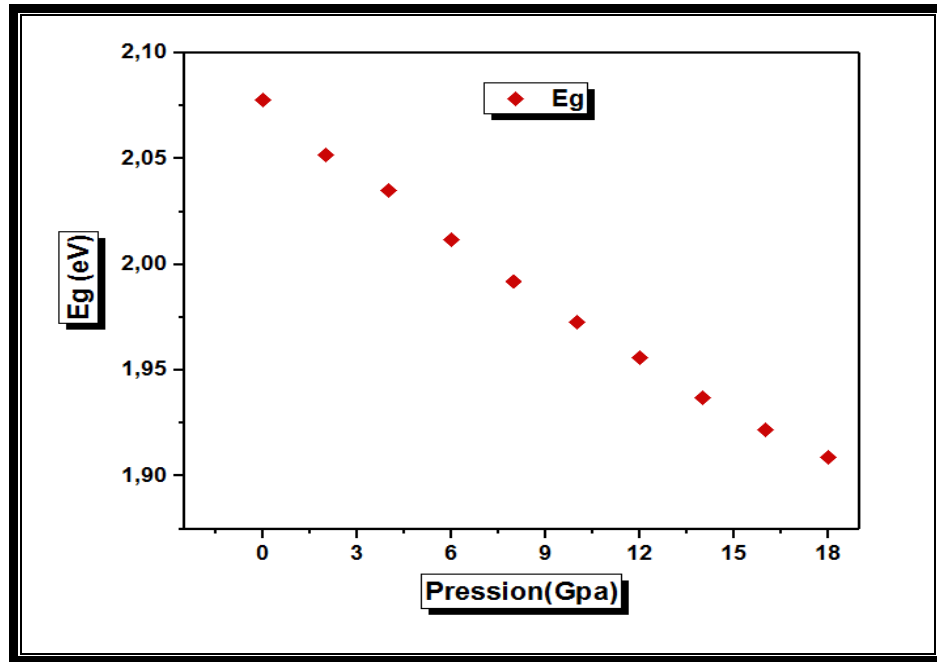


Figure III-18 : Variation de l'énergie de gap CuAlS_2 en fonction de la pression

La forme linéaire de la variation de l'énergie de gap en fonction de la pression hydrostatique est décrite par l'équation (III-6) :

$$E_g(p) = E_{g0} + E_{g1}(p) \quad (\text{III.6})$$

Il est clair que les valeurs de l'énergie de gap diminuent avec la pression. On note que cette diminution est due à la diminution des valeurs du paramètre de désordre (u) d'après Welker, H et al [13].

Références bibliographiques

- [1] M. D. Segall, P. J. D Lindan, M. J. Probert, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, S. J. Clark and M. C. Payne, *J. Phys. Cond. Matter.* 2002, 14, 2717.
- [2] N.Ashoft and N.Mermin, *Physique des solides* (EDP Sciences, 2002).
- [3] J. Heyd, G. E. Scuseria, and M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.* 118, 8207 2003.
- [4] T. H. Fischer and J. Almlöf, *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 96, pp. 9768-9774, 1992.
- [5] Schorr, S., et al., Magnetic properties investigations of Mn substituted ABX_2 chalcopyrites. *physica status solidi (a)*, 2006. 203(11): p. 2783-2787.
- [6] Reshak, A., M. Brik, et al. (2014). "Dispersion of the linear and nonlinear optical susceptibilities of the $CuAl(S_{1-x}Se_x)_2$ mixed chalcopyrite compounds." *Journal of Applied Physics* 116(10): 103501.
- [7] *Journal of Alloys and Compounds* 487 (2009) 206-213.
- [8] HADDADI Khelifa, thèse de doctorat, Etude des propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés antiperovskites *de type $XNCa_3$* , Université Ferhat Abbas de Sétif.
- [9] Haines, J., J. Leger, and G. Bocquillon, Synthesis and design of superhard materials. *Annual Review of Materials Research*, 2001. 31(1): p. 1-23.
- [10] Popescu, C., et al., Pressure-induced phase transformation in zircon-type orthovanadate $SmVO_4$ from experiment and theory. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2016. 28(3): p. 035402.
- [11] Kumar, R.S., et al., Structural studies of $CuAlSe_2$ and $CuAlS_2$ chalcopyrites at high pressures. *Journal of alloys and compounds*, 2000. 312(1-2): p. 4-8.
- [12] Jayalakshmi, V., et al., Electronic structure and structural phase stability of $CuAlX_2$ (X= S, Se, Te) under pressure. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2006. 67(4): p. 669-674.
- [13] Welker, H. (1952) *Z. Naturforsch.* 11, 744.

CONCLUSION GENERALE



Conclusion générale

Dans le présent travail, nous avons présenté une étude ab-initio de l'effet de pression sur les propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques du composé ternaire CuAlS_2 dans sa phase tétragonale. Nous avons adopté dans cette étude la technique des pseudo-potentielle couplée avec la méthode des ondes planes implémentés dans le code CASTEP. Pour le traitement du terme d'échange et de corrélation, nous avons utilisé deux approches. Le premier est basé sur l'approximation du gradient généralisé GGA paramétrées par Perdew-Burk-Ernzerhof(GGA-PBE). La seconde, nous avons adopté la fonctionnelle Hybride HSE06 qui donne une meilleure estimation des propriétés électroniques et de l'énergie du gap.

Dans cette conclusion, nous tenons, à souligner les points essentiels suivants :

- Nos résultats concernant les propriétés structurales, calculés à pression nulle, sont en bon accord avec les résultats expérimentaux. Sous l'effet de pression les paramètres de mailles a , c et V diminuent et montre une dépendance quadratique avec la pression.
- L'étude des propriétés électronique montre que CuAlS_2 est un semi-conducteur avec un gap direct. L'analyse de la densité d'états montre que le gap de **2.07eV** vient des états Cu-d et S-p. On remarque que l'énergie de gap décroît avec la pression, cette décroissance due à la diminution des valeurs du paramètre de désordre u .
- Nous avons calculé les propriétés optiques de composé CuAlS_2 telles que : la fonction diélectrique, la réflectivité, le coefficient d'absorption, indice de réfraction, Où on a montré que notre composé est réfringent et caractérise un coefficient d'absorption élevé de l'ordre de 10^5 dans le domaine ultra-violet.
- Les constants élastiques obtenus à 0GPa avec la GGA, obéissent aux conditions de stabilité mécaniques de Born. Ils ont montré que le composé CuAlS_2 est résistif aux déformations de compression plus élevées que leur résistance à la déformation de cisaillement. Le comportement élastique de ce matériau indique que le CuAlS_2 est pratiquement anisotrope. On a calculé aussi les coefficients de poisson, module de Young, le module de cisaillement et la température de Debye de notre composé. Le rapport B/G montre que CuAlS_2 doivent être classé comme matériau de cas limite fragiles/ou ductile.
- Sous pression, les C_{ij} décroissent linéairement. La structure CuAlS_2 reste stable mécaniquement dans la gamme [0.14 GPa[concernons l'intervalle [14 ,18 GPa] il devenir instable ce qui indique un changement de phase existe.

Les résultats obtenus dans toutes les parties de ce travail sont cohérents et en bon accord avec ceux rapportés dans la littérature, ce qui encourage la poursuite de ce travail à l'avenir sur cet axe de recherche qui on a entamé.

À la fin j'espère que le travail réalisé dans ce mémoire de master permettra d'ouvrir de nouvelles perspectives dans l'étude ab-initio des matériaux chalcopyrites.

ملخص

يهدف هذا العمل الى حساب الخصائص البلورية الالكترونية المرنة الضوئية و للمركب البلوري الرباعي CuAlS_2 عند ضغط معدوم وسلوك هذه الخصائص حتى ضغط يصل الى 18 جيجا. يتم حساب جل الخصائص اعتمادا على نظرية دالية الكثافة الالكترونية (DFT) اضافة الى نظرية اشباه الكمونات (PP) والامواج المستوية (PW) المدرجة في برنامج CASTEP. تم ايضا ادراج تقريب التدرج المعمم (GGA-PBE) لطاقة التبادل والارتباط . ولإعطاء احسن تقدير لفجوة الطاقة وظفنا تقريبا غير موضعي هجين موصوف بدالية من نوع HSE06. النتائج المحصل عليها على توافق جيد مع النتائج التجريبية.

الكلمات المفتاحية : نظرية دالية الكثافة الالكترونية , التدرج المعمم , الامواج المستوية, نظرية اشباه الكمونات.

Résumé

L'objectif de ce travail est de calculer les propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques de composé CuAlS_2 dans la phase tétragonale à pression nulle et le comportement de ces propriétés avec la pression jusqu'à 18 GPa. Les calculs sont effectués dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et l'approche des pseudo-potentiels (PP) avec les ondes planes (PW) implémenté dans le code CASTEP. L'approximation du gradient généralisé paramétré par Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) pour l'énergie d'échange-corrélation a été adoptée. Pour donner une meilleure estimation l'énergie de gap, un fonctionnel hybride du type HSE06 a été utilisé. Les résultats obtenus sont en bon accord avec les résultats expérimentaux.

Mots Clés : DFT, (GGA-PBE), ondes planes, pseudo potentiels.

Abstract

The aims of this work is the calculation of structural, electronic ,elastic and optical of the tetragonal ternary structure CuAlS_2 at zéro pressure and their behavior with pressure up to 18GPa. We have used the CASTEP code which is based on the density functional theory (DFT), pseudo-potentials formalism and plane wave method. The calculations where performed within the generalized gradient approximation of Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) for exchange correlation energy. To get an accurate estimate of the energy band gaps, additional calculations have been performed using a non-local approximation fonctional HSE06. Our résultats are in good agreement with the available experimental.

Key Word : DFT, (GGA-PBE), planes waves, pseudopotentials.