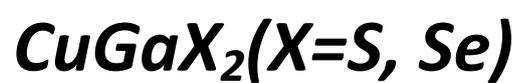


**1<sup>ère</sup> Partie :**

***Les propriétés structurales des semi-  
conducteurs chalcopyrites***



### Propriétés structurales des composés $\text{CuGaX}_2$ ( $\text{X}=\text{S}, \text{Se}$ ) :

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

Les matériaux  $\text{CuGaX}_2$  ( $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ ) se cristallisent dans la structure tétragonale de Chalcopyrite, avec le groupe d'espace I-42d (classé 122 dans le tableau international de la cristallographie).

Pour déterminer les propriétés structurales de l'équilibre statique tel que le paramètre du réseau  $a_0$ , le paramètre interne  $u$ , le module de compressibilité  $B_0$  et sa dérivée par rapport à la pression  $B'$ , nous avons suivi les étapes ci-dessous :

Nous avons relaxé les atomes de nos matériaux en donnant au paramètre du réseau la valeur expérimentale.

L'étape suivante consiste à déterminer  $a_0$ ,  $V_0$ ,  $E_0$ ,  $B_0$  et  $B'$ . Pour cela, nous avons calculé l'énergie totale  $E_{tot}$  pour différentes valeurs du volume, puis ajuster par l'équation d'état de Murnaghan [3] :

$$E = [(B_0 * V) / (B'_0 * (B'_0 - 1))] * [B'_0 * (1 - (V_0/V)) + ((V_0/V)^{B'_0} - 1)] + E_0 \dots \dots \text{(III.1)}$$

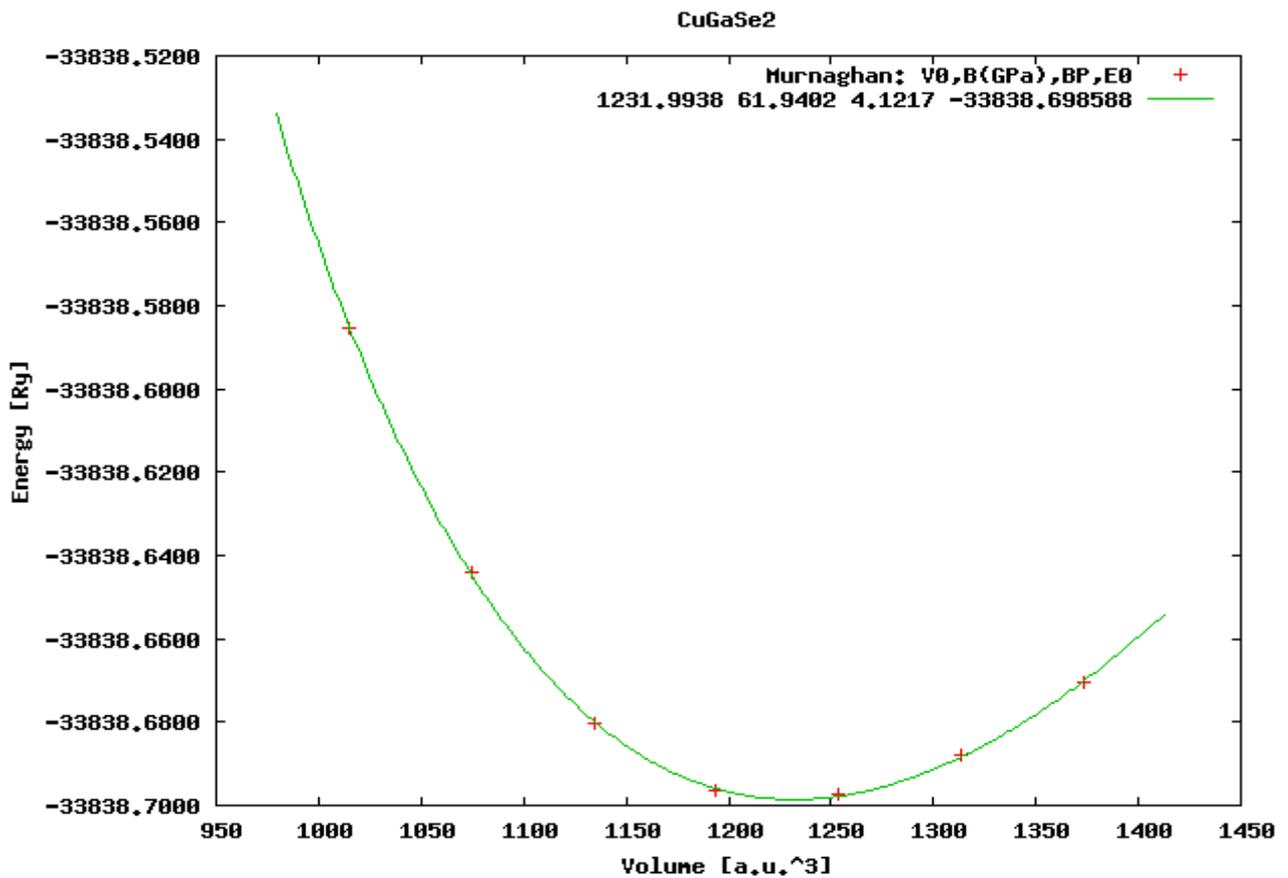
Où  $V_0$  est le volume d'équilibre statique de la maille primitive,  $E_0$  l'énergie totale par maille primitive de l'état d'équilibre.

Le volume  $V_0$  et l'énergie  $E_0$  sont donnés par le minimum de la courbe  $E_{tot}(V)$ . Les Figures 3.4, 3.5 et 3.6 représente l'ajustement des points  $E_{tot}(V)$  à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan's (III.1) pour les composés  $\text{CuGaSe}_2$  et  $\text{CuGaS}_2$  respectivement.

L'ensemble des résultats des paramètres structuraux de l'état fondamental des composés  $\text{CuGaS}_2$  et  $\text{CuGaSe}_2$  est rassemblé dans les tableaux III.3 et III.4.

### 1- Optimisation du volume :

- Pour le composé  $\text{CuGaSe}_2$  :

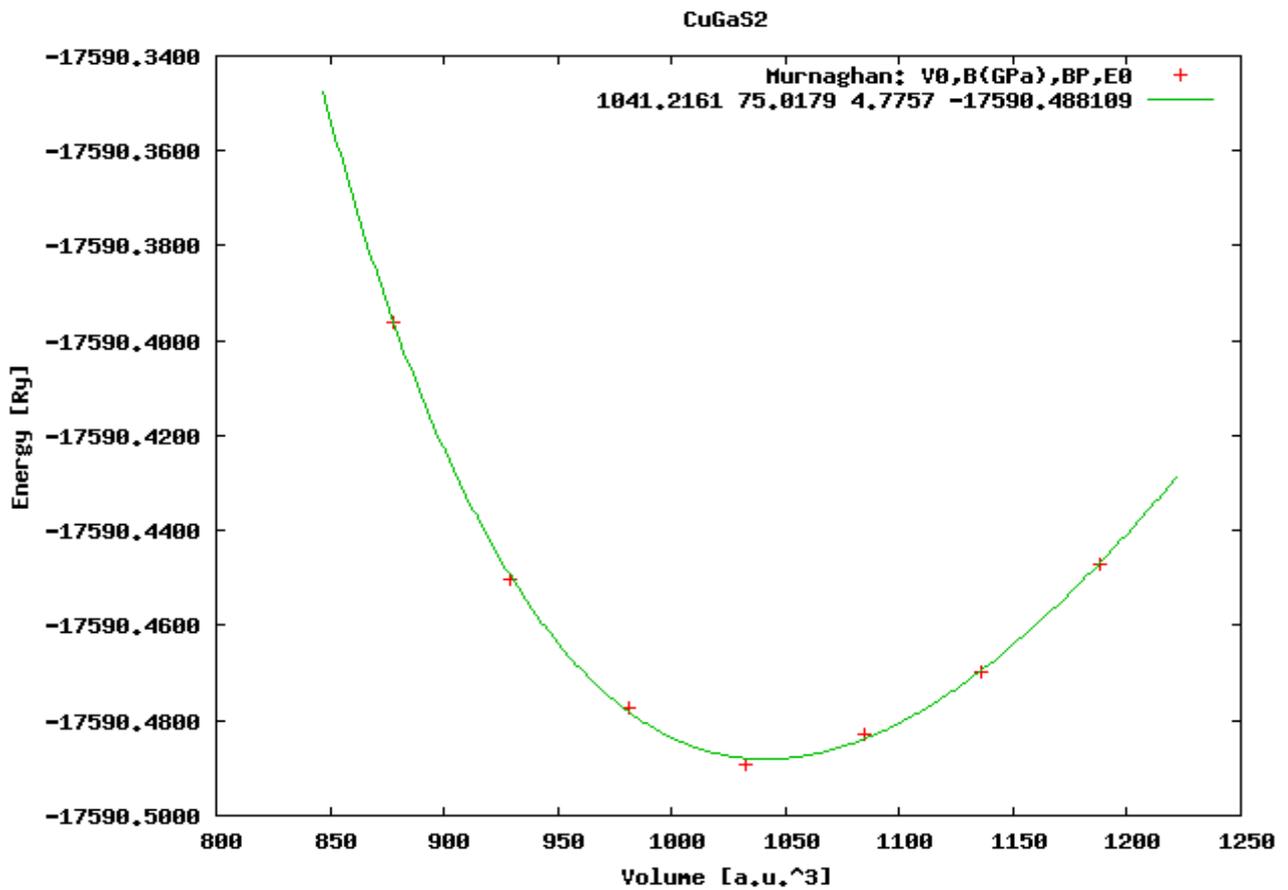


**Figure III.1/a :** l'ajustement des points  $E_{tot}(V)$  à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan (III.1) pour le composé  $\text{CuGaSe}_2$

$a_0(\text{Å})$	5.6728
$V_0(\text{u.a.})^3$	1231.9938
$E_0(\text{Ry})$	-33838.6985
$B_0(\text{GPa})$	61.9402
$B'$	4.1217

**Tableau III.3/a :** le paramètre du réseau minimal  $a_0$ , le volume minimal  $V_0$ , l'énergie minimale  $E_0$ , le module de compressibilité minimal  $B_0$  et sa dérivée  $B'$  du composé  $\text{CuGaSe}_2$ .

- Pour le composé  $\text{CuGaS}_2$  :



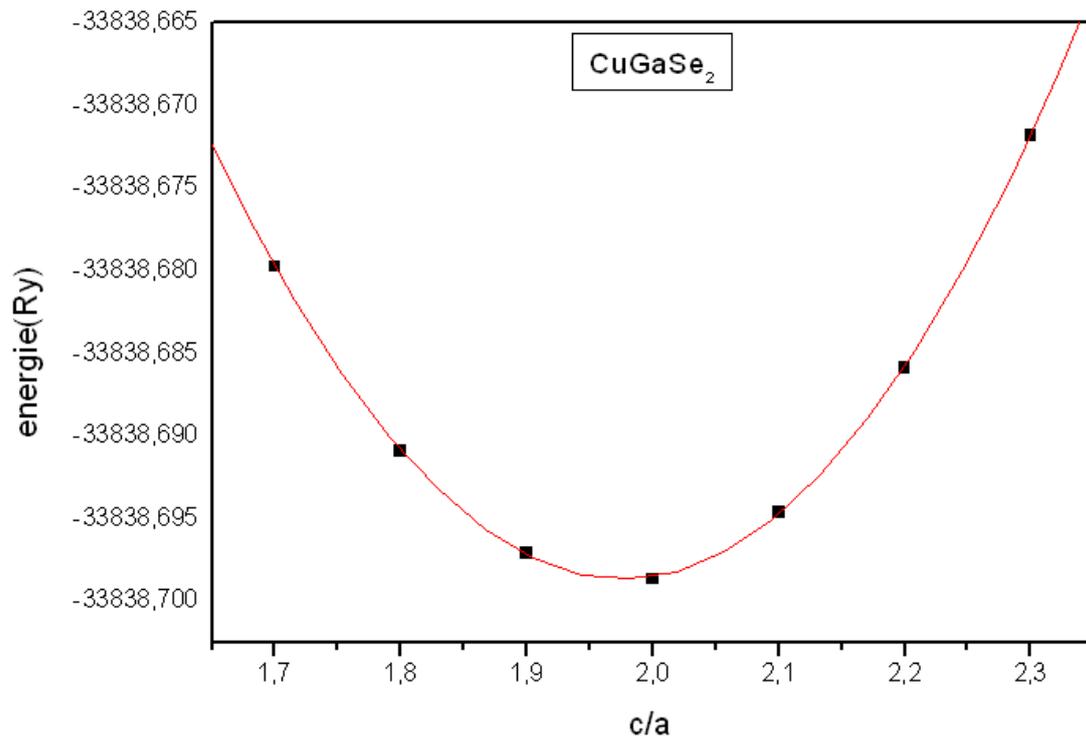
**Figure III.2/a:** l'ajustement des points  $E_{tot}(V)$  à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan (III.1) pour le composé  $\text{CuGaS}_2$

$a_0(\text{Å})$	5.3634
$V_0(\text{u.a.})^3$	1041.2161
$E_0(\text{Ry})$	-17590.488109
$B_0(\text{GPa})$	75.0179
$B'$	4.7757

**Tableau III.4/a:** le paramètre du réseau minimal  $a_0$ , le volume minimal  $V_0$ , l'énergie minimale  $E_0$ , le module de compressibilité minimal  $B_0$  et sa dérivée  $B'$  du composé  $\text{CuGaS}_2$

## 2- Optimisation c/a :

- Pour le composé  $\text{CuGaSe}_2$  :



**Figure III.3/a:** l'énergie en fonction de c/a

La courbe est définie par l'équation suivante :

$$Y=A+B1.X+B2.X^2+B3.X^3+B4.X^4+B5.X^5$$

$$A = -33837.6948010557$$

$$B3 = -0.5381811446$$

$$B1 = -1.4060945325$$

$$B4 = +0.1719281962$$

$$B2 = +1.0054895033$$

$$B5 = -0.0205903759$$

La valeur de  $c/a_{\min}$  est obtenue en mettant la dérivée de l'équation  $E=f(c/a)$  égale à 0.

$$c/a_{\min} = 1.9761$$

- Pour le composé  $\text{CuGaS}_2$  :

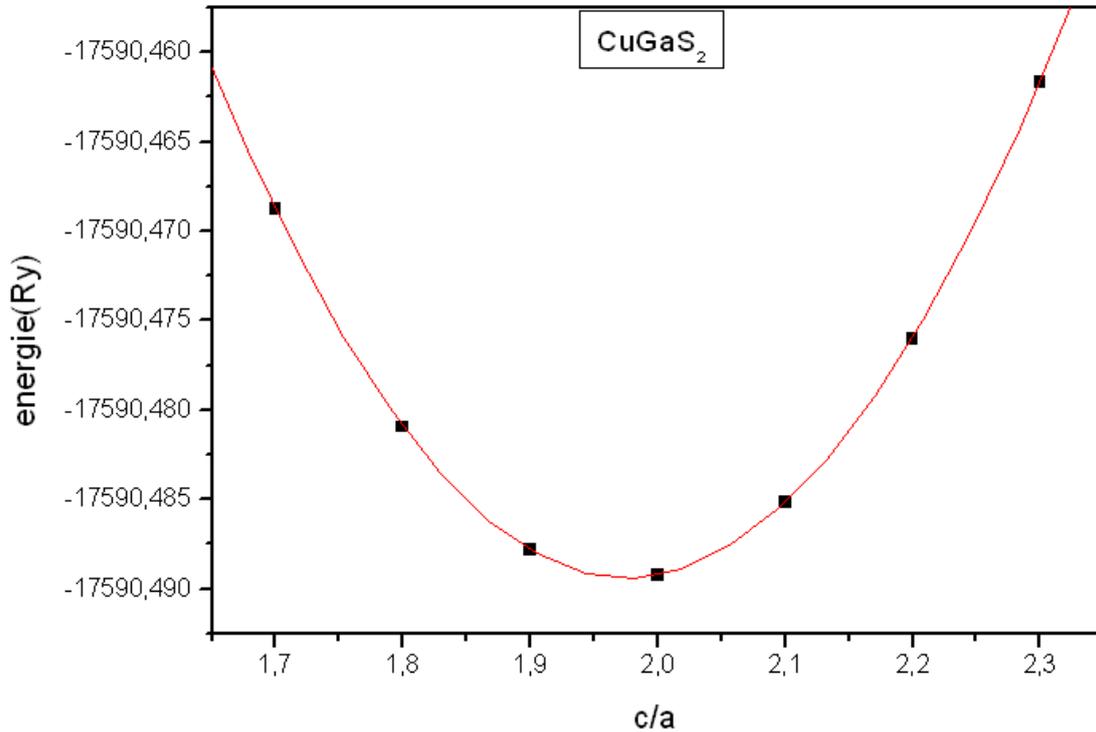


Figure III.4/a: l'énergie en fonction de  $c/a$

La courbe est définie par l'équation suivante :

$$Y=A+B1.X+B2.X^2+B3.X^3+B4.X^4+B5.X^5$$

$$A = -17597.1672817812$$

$$B3 = +9.4950457555$$

$$B1 = +18.2294547506$$

$$B4 = -2.3396239182$$

$$B2 = -18.9132664279$$

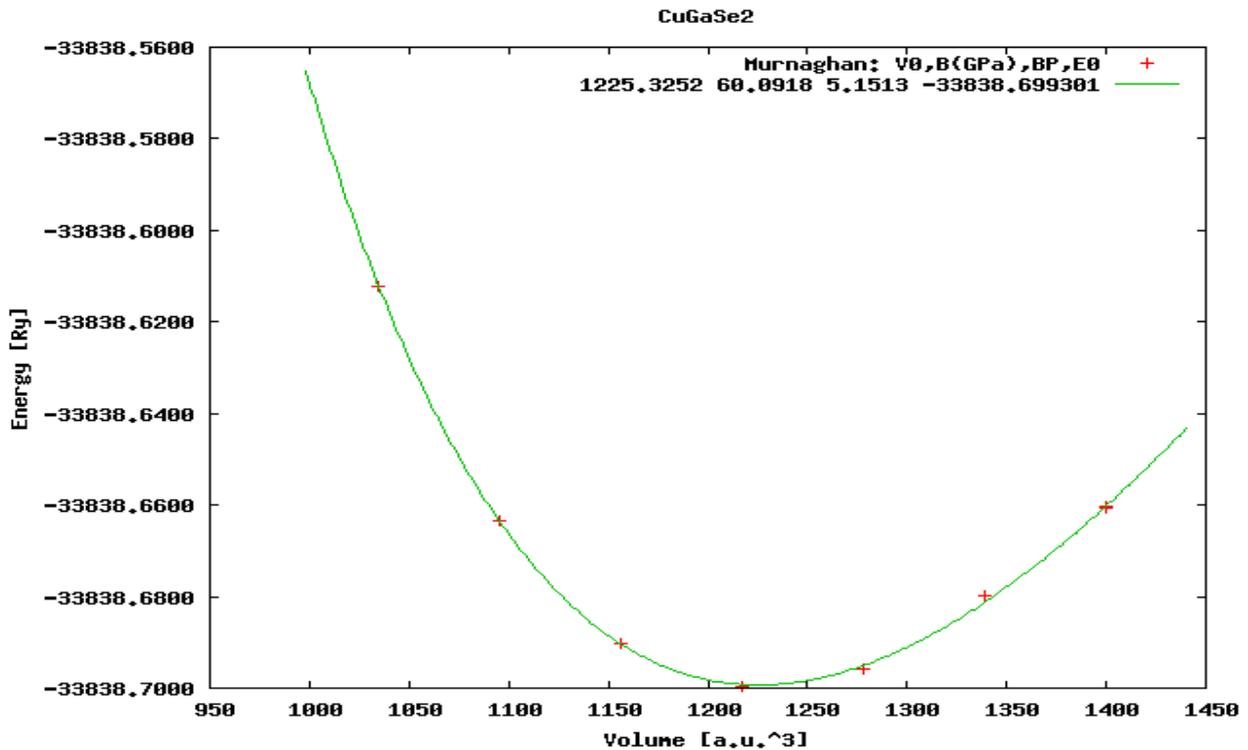
$$B5 = +0.2295575011$$

La valeur de  $c/a_{\min}$  est obtenue en mettant la dérivée de l'équation  $E=f(c/a)$  égale à 0.

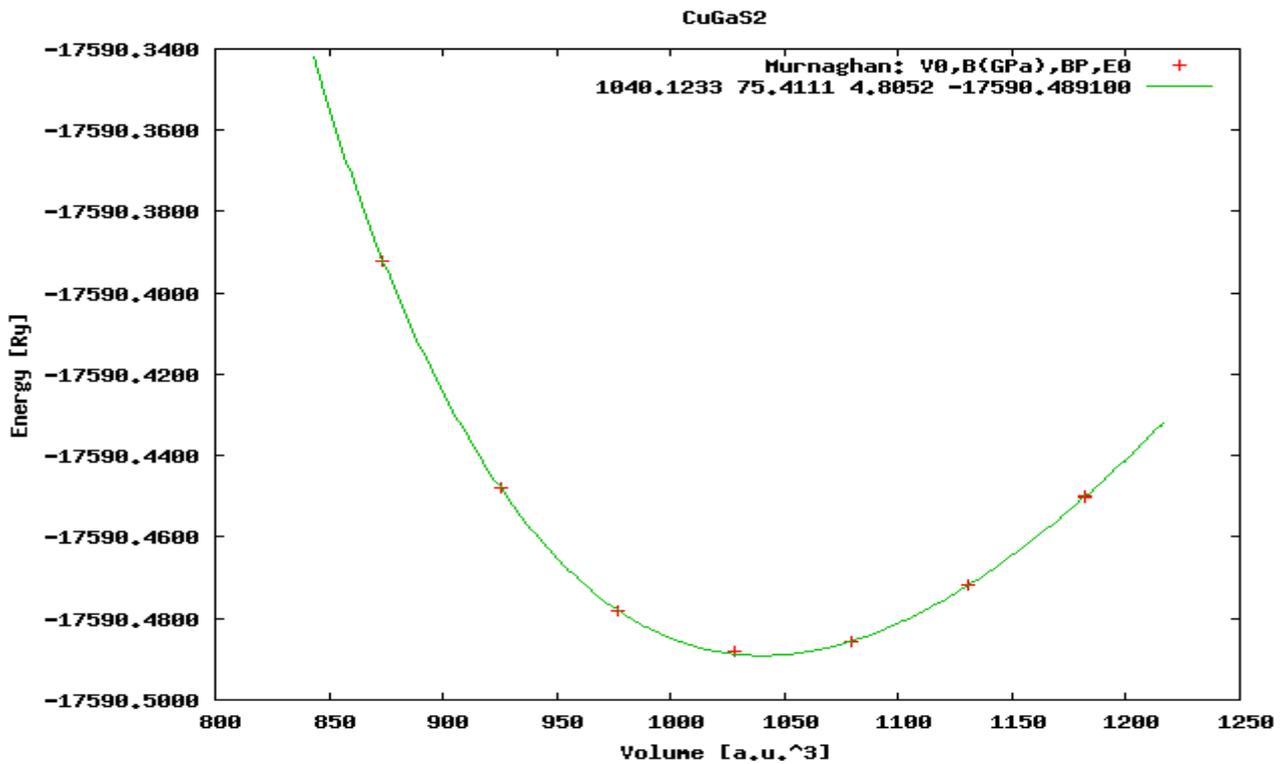
$$c/a_{\min} = 1.9750$$

### 3- Optimisation min :

Nous avons activé l'option min implémentée dans le code wien2k, nous avons obtenu une nouvelle valeur du paramètre du réseau  $a_0 = 5.6626 \text{ \AA}$  à partir d'un nouveau volume minimal  $V_0 = 1225.3252 \text{ (a.u.)}^3$  et  $a_0 = 5.3616 \text{ \AA}$  à partir du volume  $1040,1233 \text{ (a.u.)}^3$  pour les composés  $\text{CuGaSe}_2$  et  $\text{CuGaS}_2$  respectivement.



**Figure III.5/a:** l'ajustement des points  $E_{tot}(V)$  à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan (III.1) pour le composé  $\text{CuGaSe}_2$ .



**Figure III.6/a:** l'ajustement des points  $E_{tot}(V)$  à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan (III.1) pour le composé  $\text{CuGaS}_2$ .

Le résultat suivant que nous a donné cette option est les positions d'équilibre de nos matériaux qui sont comme suit :

	Cu	Ga	Se
Positions	(0, 0, 0)	(0.5, 0, 0.25)	(0.2477865, 0.25, 0.125)
	(0, 0.5, 0.25)	(0.5, 0.5, 0)	(0.25, 0.7522135, 0.875)
			(0.7522135, 0.75, 0.125)
			(0.75, 0.2477865, 0.875)

**Tableau III.5/a:** les positions d'équilibre du composé  $\text{CuGaSe}_2$ .

	Cu	Ga	S
Positions	(0, 0, 0)	(0.5, 0, 0.25)	(0.25183454, 0.25, 0.125)
	(0, 0.5, 0.25)	(0.5, 0.5, 0)	(0.25, 0.74816546, 0.875)
			(0.74816546, 0.75, 0.125)
			(0.75, 0.25183454, 0.875)

**Tableau III.6/a:** les positions d'équilibre du composé  $\text{CuGaS}_2$ .

#### 4- Nouvelle optimisation c/a:

- Pour le composé  $\text{CuGaSe}_2$  :

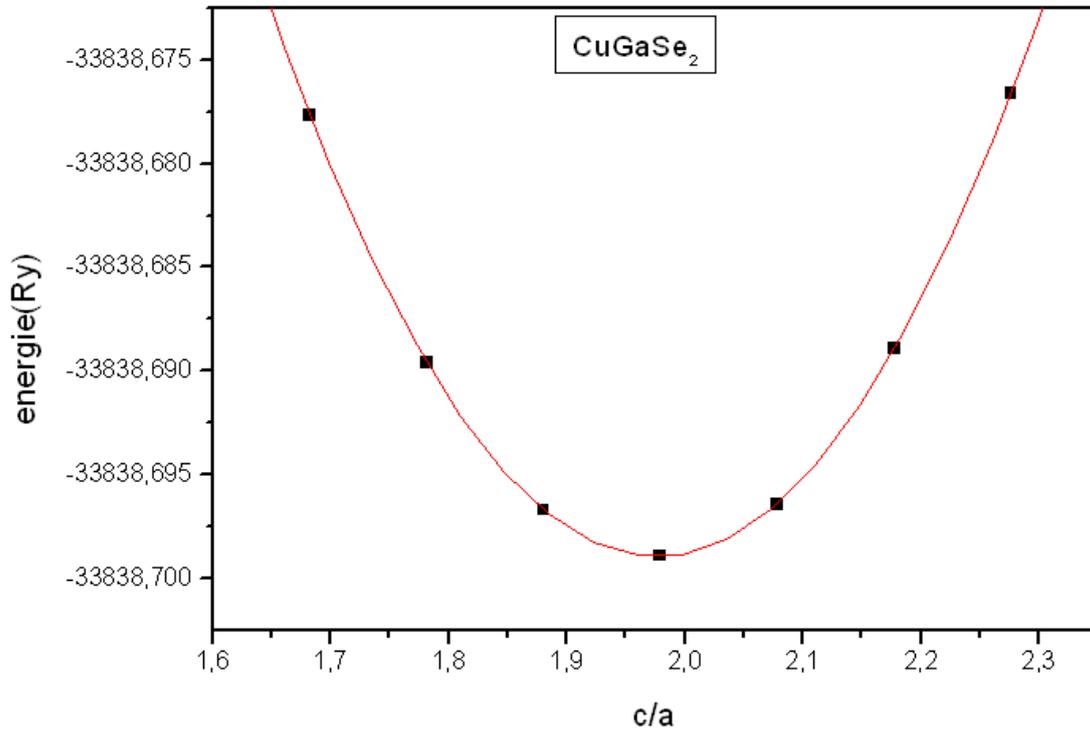


Figure III.7/a: l'énergie en fonction de c/a

La courbe est définie par l'équation suivante :

$$Y=A+B1.X+B2.X^2+B3.X^3+B4.X^4+B5.X^5$$

$$A = -33833,8875378068$$

$$B3 = -5,0757192966$$

$$B1 = -10,8065005167$$

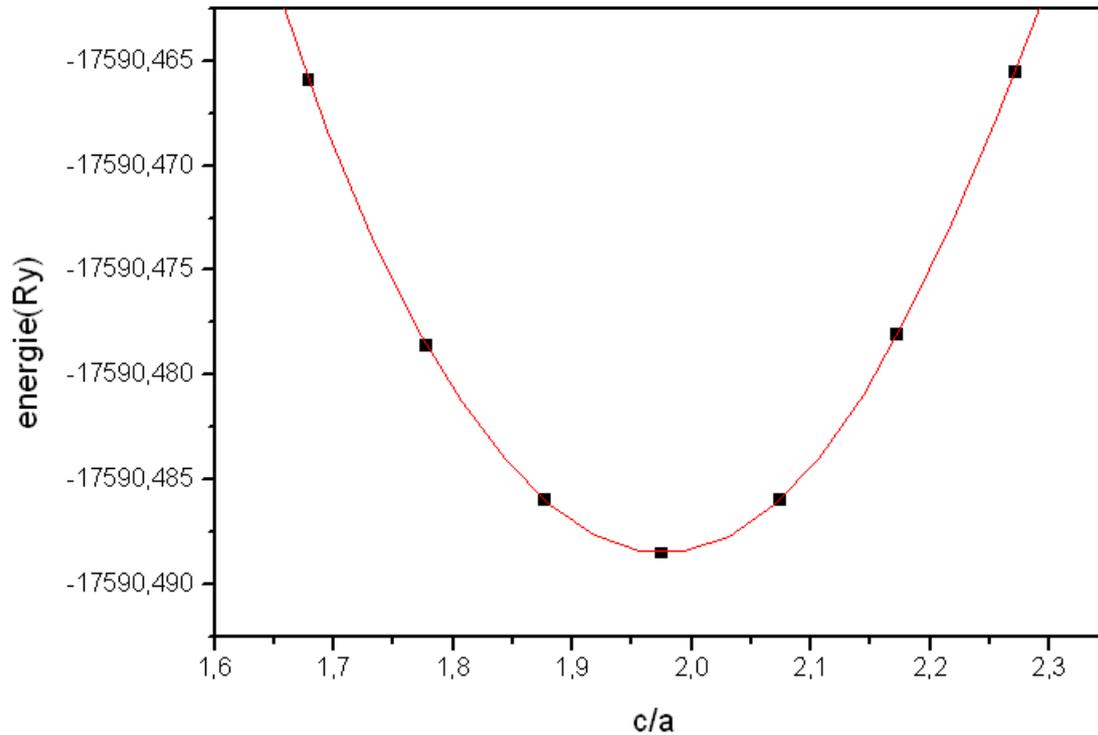
$$B4 = +1,281928753$$

$$B2 = +10,2561465968$$

$$B5 = -0,1289999391$$

$$c/a_{\min} = 1.9774$$

- Pour le composé  $\text{CuGaS}_2$  :



**Figure III.8/a:** l'énergie en fonction de  $c/a$

La courbe est définie par l'équation suivante :

$$Y = A + B1.X + B2.X^2 + B3.X^3 + B4.X^4 + B5.X^5$$

$$A = -17568,6481778394$$

$$B3 = -28,0574188184$$

$$B1 = -54,562836071$$

$$B4 = 7,150708256$$

$$B2 = 55,1486920187$$

$$B5 = -0,7269150737$$

$$c/a_{\min} = 1.9767$$

Les résultats des propriétés structurales de notre travail se résument dans le tableau

suivant :

Structure	CuGaSe <sub>2</sub>		
	Notre calcul	exp.	Autre calcul
$a_0$ (Å°)	<b>5.6626</b>	5.614 <sup>a</sup>	5.6704 <sup>b</sup>
$\eta=c/2a$	<b>0.989</b>	0.982 <sup>a</sup>	0.993 <sup>b</sup>
u	<b>0.2557</b>	0.25 <sup>a</sup>	0.2443 <sup>b</sup>
$B_0$ (GPa)	<b>61.940</b>	76.6 <sup>c</sup> , 71 <sup>d</sup>	60.3 <sup>b</sup>
$B'$	<b>4.128</b>		4.8 <sup>b</sup>
Positions	Cu	Ga	Se
	(0, 0, 0)	(0.5, 0, 0.25)	(0.2477865, 0.25, 0.125)
	(0, 0.5, 0.25)	(0.5, 0.5, 0)	(0.25, 0.7522135, 0.875)
			(0.7522135, 0.75, 0.125)
		(0.75, 0.2477865, 0.875)	

**Tableau III.7/a:** Paramètre du réseau d'équilibre  $a_0$ , paramètre interne u, le module de compressibilité  $B_0$  et sa dérivé  $B'$  et les positions d'équilibre des composés CuGaSe<sub>2</sub>

Structure	CuGaS <sub>2</sub>		
	Notre calcul	exp.	Autre calcul
$a_0$ (Å°)	<b>5.3616</b>	5.349 <sup>e</sup>	5.3700 <sup>b</sup>
$\eta=c/2a$	<b>0.988</b>	0.979 <sup>e</sup>	0.991 <sup>b</sup>
u	<b>0.2557</b>	0.25 <sup>e</sup>	0.2491 <sup>b</sup>
$B_0$ (GPa)	<b>75.411</b>	94 <sup>d</sup>	75.1 <sup>b</sup>
$B'$	<b>4.805</b>		4.8 <sup>b</sup>
Positions	Cu	Ga	S
	(0, 0, 0)	(0.5, 0, 0.25)	(0.25183454, 0.25, 0.125)
	(0, 0.5, 0.25)	(0.5, 0.5, 0)	(0.25, 0.74816546, 0.875)
			(0.74816546, 0.75, 0.125)
		(0.75, 0.25183454, 0.875)	

**Tableau III.8/a:** Paramètre du réseau d'équilibre  $a_0$ , paramètre interne u, le module de compressibilité  $B_0$  et sa dérivé  $B'$  et les positions d'équilibre des composés CuGaS<sub>2</sub>

<sup>a</sup>Référence [4]<sup>d</sup>Référence [8]<sup>b</sup>Référence [5]<sup>e</sup>Référence [9]<sup>c</sup>Référence [6,7]

### 5-Pourcentage d'erreurs :

- Pour le composé  $\text{CuGaSe}_2$  :

CuGaSe <sub>2</sub>	Pourcentage d'erreur			
	$a_0$ (Å°)	$\eta=c/2a$	u	$B_0$ (GPa)
Notre calcul	0.8582	0.7128	2.2291	23.6680
				14.6270
Autre calcul	0.9946	1.1077	2.33	27.0315
				17.7446

**Tableau III.9/a:** les pourcentages d'erreurs pour le composé  $\text{CuGaSe}_2$

Pour le composé  $\text{CuGaSe}_2$  nos résultats sont comparés aux valeurs expérimentales disponibles de L. Garbato et ses collaborateurs [4] qui ont mis en évidence un paramètre de réseau  $a_0$ , un paramètre interne u, et  $\eta=c/2a$  égaux à 5.614, 0.25 et 0.982 respectivement.

Théoriquement, ces valeurs ont été calculées par S-H. Wei et ses collaborateurs [5] égales à 5.6704 Å°, 0.2443 et 0.993 avec des pourcentages d'erreurs égaux à 0.9946%, 2.33% et 1.1077% respectivement.

Alors que dans notre travail ces valeurs sont égales à 5.6626 Å°, 0.2557 et 0.989 avec des pourcentages d'erreurs égaux à 0.8582%, 2.2291% et 0.7128% respectivement.

D'une autre part, notre valeur du module de compressibilité  $B_0= 61.940$  GPa est comparée aux valeurs expérimentales disponibles; la première de H. Neumann, la deuxième de B. Fernandez et ses collaborateurs [6,7 et 8] qui est égale à 76.6 et 71 GPa respectivement avec des pourcentages d'erreurs égaux à 23.6680% et 14.6270% respectivement.

Théoriquement, cette valeur a été calculée par S-H. Wei et ses collaborateurs [5] égale à 60.3 avec des pourcentages d'erreurs égaux à 27.0315% et 17.7446% respectivement.

- Pour le composé  $\text{CuGaS}_2$  :

$\text{CuGaS}_2$	Pourcentage d'erreur			
	$a_0$ (A°)	$\eta=c/2a$	$u$	$B_0$ (GPa)
Notre calcul	0.2350	0.9109	2.2291	27.0371
				24.6502
Autre calcul	0.3910	1.2108	0.3613	27.5632
				25.1664

**Tableau III.10/a:** les pourcentages d'erreurs pour le composé  $\text{CuGaSe}_2$

Pour le composé  $\text{CuGaS}_2$  nos résultats sont comparés aux valeurs expérimentales disponibles de J. L. Shay et J. H. Wernick [9] qui ont mis en évidence un paramètre de réseau  $a_0$ , un paramètre interne  $u$ , et  $\eta=c/2a$  égaux à  $5.349\text{A}^\circ$ ,  $0.25$  et  $0.979$  respectivement.

Théoriquement, ces valeurs ont été calculées par S-H.Wei et ses collaborateurs [5] égales à  $5.3700\text{ A}^\circ$ ,  $0.2491$  et  $0.991$  avec des pourcentages d'erreurs égaux à  $0.3910\%$ ,  $0.3613\%$  et  $1.2108\%$  respectivement.

Alors que dans notre travail ces valeurs sont égales à  $5.3616\text{ A}^\circ$ ,  $0.2557$  et  $0.988$  avec des pourcentages d'erreurs égaux à  $0.2350\%$ ,  $2.2291\%$  et  $0.9109\%$  respectivement.

D'une autre part, notre valeur du module de compressibilité  $B_0= 75.411\text{ GPa}$  est comparée à la valeur expérimentale disponible de B.Fernandez et ses collaborateurs [8] qui est égale à  $94\text{ GPa}$  avec un pourcentage d'erreurs égal à  $24.6502\%$ .

Théoriquement, cette valeur été calculée par S-H.Wei et ses collaborateurs [5] égale à  $75.1\text{ GPa}$  avec des pourcentages d'erreurs égaux à  $27.5632\%$  et  $25.1664$  respectivement.

**Bibliographie:**

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B 136(1964).
- [2] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [3] F. D. Murmaghan, Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 30 (1944) 244.
- [4] L. Garbato, F. Ledda, and R. Rucci, Prog. Cryst. Growth Charact. 15, 1 (1987).
- [5] S-H. Wei, S. Chen and X.G. Gong, Phys. Rev B 75, 205209 (2007)
- [6] H. Neumann, Phys. Status Solidi A 96, K121 (1986).
- [7] H. Neumann, Cryst. Res. Technol. 18, 665 (1983).
- [8] B. Fernandez and S.M. Wasim, Phys. Status Solidi A 122, 235 (1990)
- [9] J. L. Shay et J. H. Wernick, Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties and Applications (Pergamon Press, Oxford, 1975)