



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

THÈSE

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité: Physique des Matériaux

Par :

Mme BENZAGHOU Hana
Ep ZERROUKI

Sur le thème

Etude théorique de l'évolution des propriétés physiques des matériaux chalcopyrites

Soutenue publiquement le 06/07/2019 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr BEKHECHI Smaïne	Professeur	Université de Tlemcen	Président
Mr MERAD Abdelkrim	Professeur	Université de Tlemcen	Directeur de thèse
Mr BENALLAL Rafik	Professeur	ESSA de Tlemcen	Examineur
Mr LASRI Boumediene	Professeur	Université de Saïda	Examineur
Mr CHIKHAOUI Abdelhak	MCA	Université de Tlemcen	Examineur
Mr OUAHRANI Tarik	Professeur	ESSA de Tlemcen	Invité

Laboratoire de Physique Théorique (LPT)
BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie

Toutes les lettres ne sauraient trouver les mots qu'il faut... Tous les mots ne sauraient exprimer la gratitude, l'amour, Le respect, la reconnaissance... Aussi, c'est tout simplement que

Je dédie cette Thèse

A mes très chers parents « Othman et Zahira »

Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu pour vous. Vous avez su m'inculquer le sens de la responsabilité, de la confiance en soi face aux difficultés de la vie. Vos conseils ont toujours guidé mes pas vers la réussite. Vous n'avez cessé de me soutenir moralement ainsi que matériellement et de m'encourager durant toutes les années de mes études. Je vous dois ce que je suis aujourd'hui et ce que je serai demain et je ferai toujours de mon mieux pour rester votre fierté et ne jamais vous décevoir. En ce jour mémorable, pour moi ainsi que pour vous, recevez ce travail en signe de ma vive reconnaissance. Puisse Dieu, le tout puissant, vous accorder santé, bonheur, longue vie et vous protège de tout mal.

A mon très cher mari « Amine »

Quand je t'ai connu, j'ai trouvé mon âme sœur et la lumière de mon chemin. Tes sacrifices, ton soutien, ta gentillesse sans égal m'ont permis de réussir mes études. Sans ton aide, tes conseils et tes encouragements ce travail n'aurait vu le jour. Que dieu réunisse nos chemins pour un long commun serein et que ce travail soit témoignage de ma reconnaissance et de mon sincère amour et attachement.

A mon très cher trésor « Racim »

Mon fils, tu es ma joie, mon bonheur, le soleil qui illumine ma vie. J'espère que ma thèse sera pour toi une source de fierté et qu'elle sera un exemple à suivre. Que Dieu te garde et te protège pour moi mon bébé. Je t'aime plus que tout au monde.

*A ma très chère sœur « **Nouhed** »*

En souvenir d'une enfance dont nous avons partagé les meilleurs et les plus agréables moments, pour toute la complicité et l'entente qui nous unissent.

*A son mari « **Smain** » et mes amours « **Malik et Younes** ». Je vous dédie ce travail avec tous mes vœux de bonheur, de santé et de réussite.*

*A mon très cher petit frère « **Mouad** » .*

Tu étais présent dans tous mes moments d'examens par ton soutien moral et ses belles surprises sucrées. Je te souhaite un avenir plein de joie, de bonheur, de réussite et de sérénité. Je t'exprime à travers ce travail mes sentiments de fraternité et d'amour.

*A mes très chers beaux-parents : « **Abdelhamid et Latifa** »*

Je ne pourrais jamais exprimer le respect que j'ai pour vous. Vos prières, vos encouragements et votre soutien m'ont toujours été d'un grand secours. Puisse Dieu, le tout puissant vous préserver du mal, vous combler de santé, de bonheur et vous procurer une longue vie.

A mes très chères belles sœurs :

- *« **Faiza** », son mari « **Abdellatif** » et leurs enfants : « **Ahmed, Riyad, Younes et abdel-illah** »*
- *« **Souad** » et son mari « **Arslane** »*
- *« **Zokha** » et son mari « **Yacine** »*

Merci de m'avoir accueilli parmi vous. Puisse ce travail témoigner de ma profonde affection et de mon sincère estime.



Remerciements

Je remercie en premier lieu Allah le tout puissant pour la volonté, la force, la santé et la patience qu'il m'a donné pour accomplir ce travail.

Ce travail est réalisé au sein de l'équipe de physique de l'état solide (PES) dirigé par le Professeur MERAD Abdelkrim du laboratoire de physique théorique (LPT) de l'Université Abou bekr Belkaid de Tlemcen.

Je tiens à remercier mon directeur de thèse Monsieur MERAD Abdelkrim, professeur à l'université Abou bekr Belkaid de Tlemcen qui a toujours été à mon écoute, qui a su me guider vers les bonnes références, pour ses conseils, son aide précieuse et pour les connaissances transmises que ce soit techniques, scientifiques ou pédagogiques le long de ma formation en graduation et en post-graduation que j'ai utilisé dans la présente thèse.

Je remercie Monsieur BEKHECHI Smaïne, professeur à l'université Abou bekr Belkaid de Tlemcen qui m'a fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.

J'exprime également toute ma gratitude à Monsieur BENALLAL Rafik, Professeur à ESSA Tlemcen de faire partie du jury.

Je tiens à remercier énormément Monsieur LASRI Boumediene, professeur à l'université Moulay Tahar de Saïda qui a accepté de juger ce travail.

Je suis également honorée de compter Monsieur CHIKHAOUI Abdelhak, maitre de conférence A à l'université Abou bekr Belkaid de Tlemcen, parmi les membres de ce jury.

Ma respectueuse reconnaissance va à Monsieur OUAHRANI Tarik Professeur à ESSA Tlemcen pour son aide précieuse concernant l'installation, la maîtrise du logiciel et pour m'avoir honoré et accepté d'examiner ce travail et de faire partie de ce jury.

Sans oublier de m'adresser en particulier mes profonds remerciements aux personnes qui m'ont aidé de près à la réalisation de la publication à travers leurs participations et leurs contributions qui m'ont beaucoup enrichie scientifiquement. Il s'agit des Pr MERAD Abdelkrim, Pr OUAHRANI Tarik et Dr BOUFATAH Réda.

Je voudrais remercier aussi toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à cette thèse.

Table des matières

Introduction générale.....	1
Références bibliographique.....	5
Chapitre I. Généralités sur les matériaux Chalcopyrites.....	7
1. Introduction.....	7
2. Les comp.osées ternaires.....	9
2.1. La structure cristalline.....	10
2.1.1. La Sphalérite ou la Zinc Blende.....	11
2.1.2. La structure Chalcopyrite.....	12
3. Les semi-conducteurs I-III-VI ₂	12
3.1. Energie de gap.....	13
3.2. Zone de Brillouin.....	14
4. Diagramme de phase.....	17
5. Choix du matériau CuGaSe ₂	17
5.1. Définition.....	18
5.2. Composition.....	18
a) Le cuivre.....	19
b) Le Galium.....	19
c) Le Sélénium.....	20
5.3. Propriétés physiques du CuGaSe ₂	21
5.3.1. Propriétés électroniques.....	22
5.3.2. Propriétés électriques.....	24
5.3.3. Propriétés optiques.....	25
Références bibliographiques.....	26
Chapitre II. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité(DFT).....	30
Introduction.....	30
1. L'expression de l'Hamiltonien.....	31
2. Approximation de Born-Oppenheimer.....	32
3. Approximation de Hartree-Fock.....	34
4. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).....	35
4.1.Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	36
4.2.Les équations de Kohn et Sham.....	36

4.3. La fonctionnelle d'échange et de corrélation.....	37
4.3.1. L'Approximation de la densité locale LDA.....	38
4.3.2. L'Approximation du gradient généralisé GGA.....	40
4.3.2.1. L'Approximation PBE-GGA.....	41
4.3.2.2. L'Approximation WC-GGA.....	42
4.3.2.3. L'Approximation EV-GGA.....	43
4.3.2.4. L'Approximation du potentiel modifié mBJ-GGA.....	43
4.4. La résolution des équations de Kohn-Sham.....	45
5.1. La Méthode des ondes planes augmentées (APW).....	46
5.2. La Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (LAPW).....	46
5.3. La Méthode (APW + lo).....	47
5.4. Le Concept de la méthode FP-LAPW.....	48
6. La description générale du code de simulation WIEN2K.....	48
Références bibliographiques.....	49
Chapitre III. La Méthode Des Ondes Planes Augmentées Linéarisée...	52
1. Les méthodes LAPW.....	53
1.1. Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées + Orbitales locales à Potentiel Total [FP-L/APW+lo].....	54
1.2. Méthode des ondes planes augmentées (APW).....	54
1.3. La méthode LAPW.....	56
1.4. Rôle des énergies de linéarisation E_l	57
1.5. La méthode LAPW+lo.....	58
1.6. La méthode APW+lo.....	60
1.7. Concept de la méthode FP-LAPW.....	61
1.8. Description générale du code de simulation WIEN2K.....	62
1.8.1. Paramètre de coupure.....	63
1.8.2. Echantillonnage de la zone de Brillouin.....	64
1.8.3. Algorithme de Wien2k.....	66
Références bibliographiques.....	67

Chapitre VI. Résultats et Discussion.....	
Détails de calcul.....	69
1. Méthode de calcul et optimisation structurale.....	69
2. Résultats et discussion.....	70
2.1. Propriétés Electroniques.....	71
a. Propriétés Electroniques.....	72
b. Densité d'états.....	73
2.2. Propriétés optiques.....	74
2.3. Effet de la pression sur les propriétés électroniques et optiques.....	75
2.3.1. Effet de la pression sur l'énergie de gap.....	76
2.3.2. Effet de la pression sur l'indice de réfraction.....	78
2.4. Propriétés thermodynamiques de CuGaSe₂.....	80
2.4.1. Le modèle quasi harmonique de Debye.....	82
2.4.2. La température de Debye.....	85
2.4.3. Les capacités calorifiques C_V et C_P.....	87
2.4.4. Le coefficient de dilatation thermique.....	89
2.4.5. L'entropie du système.....	90
2.4.6. Module de compressibilité.....	92
2.4.7. Volume d'équilibre.....	95
Références bibliographiques.....	99

Liste des figures

Figure	Titre	Page
Figure I.1	Représentation schématique d'un composé ternaire de type ABC	8
Figure I.2	Triangle de composition des ternaires ABC.	8
Figure I.3	Structure Zinc blende	9
Figure I.4	Dérivation de la chalcopyrite	11
Figure I.5	Mise en évidence de la distorsion de l'anion VI dans l'unité de base de la structure chalcopyrite.	12
Figure I.6	L'énergie de gap E_g en fonction du paramètre de maille a .	14
Figure I.7	Comparaison des zones de Brillouin pour la chalcopyrite et la zinc blende.	15
Figure I.8	Diagramme de phase du système ternaire Cu – X – Se (X=In, Ga, Al).	15
Figure I.9	Diagramme de phase du système ternaire Cu – Ga – Se.	16
Figure I.10	Diagramme pseudo-binaire de $Cu_2Se - Ga_2Se_3$ pour les températures supérieures à 800 °C à 1 atm	16
Figure I.11	Tableau périodique des éléments montrant chaque élément constituant du composé $CuGaSe_2$	18
Figure I.12	Structure Chalcopyrite du $CuGaSe_2$	19
Figure I.13	a) Cuivre natif b) Cuivre métal pur à 99,95%	20
Figure I.14	a) Gallium à l'état solide b) cristaux de Gallium	21
Figure I.15	a) Deux sélénium amorphes : forme noire et vitreuse compacte (avec parfois une fine couche de Se gris métal qui se forme lentement au-dessus de 13 °C) et forme rouge fine, poudreuse ou floconneuse. .b) Surfaces de semi-métal Se gris cristal apparaissant en plaques grises et argentées plus claires sur Se noir amorphe	22
Figure I.16	Diagramme de bande d'énergie pour les matériaux chalcopyrites ABX_2 du groupe-I, établissant la notation utilisée dans le texte et dans le tableau III. Les zones ombrées désignent les principales sous-bandes.	23
Figure I.17	Dégénérescence des niveaux de la bande de valences et les transitions possibles dans un composé chalcopyrite	24

Figure I.18	Largeurs de bandes interdites estimées en fonction des paramètres cristallins calculés pour quelques composés chalcopyrites.	26
Figure II.1	Algorithme de la résolution par l'approximation de Born Oppenheimer.	33
Figure II.2	Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT.	47
Figure III.1	Division de la cellule unitaire en sphères atomiques et régions interstitielles.	52
Figure III.2	Approche d'échantionnage utilisé pour le traitement des solides	63
Figure III.3	organigramme du code wien2k	66
Figure IV.1	Maille élémentaire de la structure chalcopyrite.	70
Figure IV.2	Réseau cristallin de la structure chalcopyrite et ses projections selon différents axes.	71
Figure IV.3	La variation de l'énergie totale en fonction du volume obtenu en utilisant la PBE-GGA pour les deux phases chalcopyrite et Rocksalt.	73
Figure IV.4	Structure de bande du composé CuGaSe_2 avec mBJ-GGA, GGA-EV et GGA-PBE	76
Figure IV.5	Caractère de structure de bande et DOS pour le composé chalcopyrite CuGaSe_2 à pression 0 GPa avec l'approximation GGA-PBE	77
Figure IV.6	La densité d'états partielle de Cu du composé CuGaSe_2 .	78
Figure IV.7	La densité d'états partielle de Ga du composé CuGaSe_2 .	78
Figure IV.8	La densité d'états partielle de Se du composé CuGaSe_2 .	79
Figure IV.9	La densité d'états partielle du composé CuGaSe_2 .	79
Figure IV.10	Indice de réfraction n du matériau chalcopyrite CuGaSe_2 . La région entourée d'une ligne bleue pointillée indique le désaccord produit par GGA_PBE à 0 eV.	81
Figure IV.11	coefficient d'absorption α du compose chalcopyrite CuGaSe_2 .	82
Figure IV.12	La variation de l'énergie de gap en fonction de la pression appliquée pour CuGaSe_2 .	84
Figure IV.13	L'indice de réfraction en fonction de la pression appliquée pour le composé CuGaSe_2 .	87

Figure IV.14	La variation de la température de <i>Debye</i> en fonction de la température à différentes pressions pour le composé CuGaSe ₂ .	91
Figure IV.15	La variation de la température de <i>Debye</i> en fonction de la pression à différentes températures pour le composé CuGaSe ₂ .	92
Figure IV.16	La variation de la capacité calorifique C_V en fonction de la température à différentes pressions pour le composé CuGaSe ₂	93
Figure IV.17	La variation de la capacité calorifique C_P en fonction de la température à différentes pressions pour le composé CuGaSe ₂	94
Figure IV.18	La variation du coefficient de dilatation thermique α en fonction de la température à différentes pressions pour le composé CuGaSe ₂	95
Figure IV.19	La variation du module de compressibilité en fonction de la température à différentes pressions pour le composé CuGaSe ₂	96
Figure IV.20	La variation de l'entropie S en fonction de la température à différentes pressions pour le composé CuGaSe ₂ .	97
Figure IV.21	La variation du volume d'équilibre en fonction de la température à différentes valeurs de pression pour le composé CuGaSe ₂	98

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
Tableau I.1	Coordonnées des huit atomes de la maille élémentaire Chalcopyrite.	12
Tableau I.2	Extrait de la classification périodique des éléments concernés par le type I-III-VI ₂	13
Tableau I.3	Paramètres cristallins de quelques composés ternaires.	14
Tableau I.4	Quelques paramètres électriques de CuGaSe ₂ monocristallin et en couches minces.	25
Tableau IV.1	Le paramètre du réseau d'équilibre a_0 (Å), le déplacement anionique u , le module de compressibilité minimal B_0 (GPa) et sa dérivée B' du composé CuGaSe ₂ pour $I\bar{4}2d$ and $Fm\bar{3}m$.	26
Tableau IV.2	Energies des gaps directs $E_g(eV)$ du composé CuGaSe ₂ .	74
Tableau IV.3	Les coefficients sublinéaires b et c pour CuGaSe ₂ correspondant au gap énergétique $E_g(P) = E_g(0) + b.P + c.P^2$. Les valeurs entre parenthèses correspondent au coefficient linéaire	75
Tableau IV.4	L'indice de réfraction d'équilibre n et les coefficients b et c correspondants pour le composé CuGaSe ₂ .	81
Tableau IV.4	L'indice de réfraction d'équilibre n et les coefficients b et c correspondants pour le composé CuGaSe ₂ .	86

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

La physique du solide est fortement liée aux avancées technologiques. Pour le contrôle de la fabrication des dispositifs électroniques d'une part, et la découverte de nouveaux matériaux aux propriétés très intéressantes d'une autre part, il faudra la bonne connaissance des propriétés des matériaux.

La théorie de la fonctionnelle de la densité est parmi les théories qui ont grandement fait avancer la physique du solide, elle vise à rendre compte de l'état fondamental d'un système, et dont l'application numérique a été rendue possible par Hohenberg, Kohn et Sham dans les années soixante et soixante-dix. Grâce à Roberto Car et Michelle Parinello, les algorithmes de dynamique moléculaire ont apparu dans les années quatre vingt, ils ont permis l'étude de la dynamique des réactions chimiques et la relaxation structurale des matériaux. C'est la méthode la plus utilisée grâce à la possibilité de son application à des systèmes de tailles variées (de quelques atomes à plusieurs centaines).

L'évolution des techniques de modélisation des matériaux a été due à la contribution du développement des algorithmes performants et à l'accroissement de la puissance informatique (processeurs de plus en plus puissants). La modélisation physique par simulation numérique est un outil très intéressant pour décrire et prédire les différentes propriétés des matériaux. Actuellement, par l'application de la mécanique quantique, on peut déterminer précisément les propriétés d'un matériau et malgré que dans le cas des systèmes complexes dont il faut faire appel aux approximations, les résultats obtenues ne dépendent d'aucun paramètre ajustable et c'est la raison pour laquelle ces méthodes sont dites ab-initio ou de premier principe.

L'effet photovoltaïque est la production et le transport de charges négatives (électrons) et positives (trous) sous l'effet de la lumière dans un matériau semi-conducteur. En effet, Les performances du dispositif dépendent de la morphologie du film mince semi-conducteur placé entre les deux électrodes. Parmi les films minces utilisés dans les dispositifs photovoltaïques, on peut citer les matériaux chalcopyrites, le silicium et toutes ses formes et CdTe .

L'utilisation des cellules solaires dans le domaine spatiale commençait dans les années quarante. La performance et la taille de ces cellules ont été améliorés grâce à plusieurs recherches, mais pour que l'investissement dans la technologie photovoltaïque et ses applications terrestres soit pris en compte par les industries et les gouvernements, il a fallu attendre la crise énergétique des années soixante-dix notamment la crise du pétrole en automne 1973, un intérêt s'est porté vers l'énergie solaire et l'émergence de nouveaux matériaux photovoltaïques.

L'un de ces nouveaux matériaux sont les semi-conducteurs de type chalcopyrite. Ces derniers sont aujourd'hui largement utilisés comme couche absorbante dans les cellules solaires à couches minces [1-4], comme cristaux non Centro-symétriques pour l'optique non linéaire [5,6] et dans la conversion de fréquence optique, application sur les systèmes laser [7]. Cet intérêt est dû au fait que de tels cristaux ont d'excellentes propriétés optiques. Ainsi, une connaissance plus précise des propriétés optoélectroniques de ce matériau reste essentielle pour la conception et la fabrication de nouveaux dispositifs électroniques et électro-optiques. En outre, une analyse précise de ces propriétés peut jouer un rôle important dans la détermination de certaines propriétés de leurs alliages par élaboration de leur gap. Les semi-conducteurs chalcopyrites $\text{Cu}(\text{Ga}, \text{In})(\text{S}, \text{Se})_2$ sont l'un des candidats prometteurs pour cette tâche [8]. Les matériaux de cette famille se cristallisent dans la structure tétragonale avec le groupe d'espace $\bar{I}4_2d$. Le diséléniure de cuivre et de gallium (CuGaSe_2) par exemple, a attiré l'attention de nombreux théoriciens et physiciens expérimentateurs grâce à ses applications en optique non linéaire [1-9], diodes électroluminescentes et comme matériau absorbeur prometteur pour la production de cellules solaires à haut rendement [1-12].

Dans leur étude comparative, Jaffe et Zunger [13] ont utilisé l'approche PVMB pour analyser les tendances chimiques dans la structure électronique des matériaux CuAlS_2 , CuGaS_2 , CuInS_2 , CuAlSe_2 , CuGaSe_2 et CuInSe_2 .

Gonzalez et Rincon [14] ont étudié l'absorption optique de trois monocristaux CuInTe_2 , CuGaS_2 et CuGaSe_2 élaborés par la technique de Bridgman et le transport chimique de vapeur. Cette mesure a été menée sous pression hydrostatique jusqu'aux pressions de transition correspondantes aux composés étudiés. Les données ont montré que le gap énergétique (E_g) augmente linéairement en fonction de la pression et que le taux de variation de E_g avec pression (dE_g / dp) des composés CuInTe_2 , CuGaS_2 et CuGaSe_2 est

respectivement 22 meV / GPa, 40 meV / GPa et 50 meV / GPa. L'étude a également présenté des données sur une transition de phase observée de la structure $\bar{I}42d$ à $Fm3m$, qui se produit à 2,8 GPa pour $CuInTe_2$, 16,5 GPa pour $CuGaS_2$ et 13,6 GPa pour $CuGaSe_2$.

Après, S. H. Wei et al. Avait des doutes concernant la valeur de 22 meV / GPa pour $CuInTe_2$ en particulier et en utilisant l'approximation LDA [15] suggérait que la valeur proposée était plutôt de 59 meV / GPa. L'origine de cet écart est également discuté.

Beaucoup d'efforts ont également été faits par Tinoco et al. [16] afin d'effectuer une combinaison de techniques de spectroscopie d'absorption des rayons X et de diffraction des rayons X afin d'analyser l'effet de pression sur le $CuGaSe_2$. D'après ce travail, la pression de transition de $\bar{I}42d$ vers $Fm3m$ est de 13 GPa et la réduction du volume est de 13%. Parlak et Eryiğit [3] ont également présenté les résultats de l'étude des premiers principes des propriétés élastiques et dynamiques en fonction du volume de $CuGaSe_2$. Ils ont calculé les tenseurs de charges effectives, les tenseurs de permittivité diélectrique et les fréquences des phonons au centre de la zone de Brillouin.

Recemment, Xue et al. [17] ont effectué des calculs de premiers principes en appliquant une pression hydrostatique sur le matériau $CuGaSe_2$ jusqu'à 100 GPa. Ils ont trouvé une nouvelle séquence polymorphique $I42d \rightarrow Fm3m \rightarrow CmCm$, respectivement à 11,87 GPa et 51,4 GPa. De plus, Pluengphon et Bovornatanaraks [18] ont rapporté des calculs de stabilité des phases à haute pression de $CuGaSe_2$ jusqu'à 100 GPa. Ils ont observé que le composé $CuGaSe_2$ subit une distorsion de la phase $Fm3m$ à la phase $CmCm$ le long d'un trajet de transition des structures Pmm , $P21 / m$, $Amm2$ et $P4 / mmm$.

En effet le grand nombre de prédictions faites sur le matériau $CuGaSe_2$ sous haute pression. L'évolution de l'énergie gap en fonction de la pression est montrée par la seule étude réalisée par Xue et al. [17].

Mais, notre contribution visait à bien comprendre l'interaction entre le changement structural des cellules unitaires sous l'effet de la pression hydrostatique et les propriétés électroniques et optiques. L'effet de la pression est étudié, à la fois sur le gap et l'indice de réfraction. Cette tâche est faite afin d'analyser et de fournir plus de valeurs numériques pour une future étude expérimentale.

Le manuscrit est organisé en quatre chapitres principaux comme suit:

Dans le **premier** chapitre nous présentons les matériaux étudiés, les travaux concernant leurs applications et des informations cristallographiques.

Le **second** et le **troisième** sont consacrés aux outils théoriques :

1. La théorie sur laquelle sont basés nos calculs de structures électroniques à savoir la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). On présente : l'équation de Schrödinger, l'approximation de Born-Oppenheimer, les équations de Kohn et Sham, les approximations de la densité locale et du gradient généralisé et la méthode de la résolution des équations de Kohn et Sham.
2. Nous présentons le formalisme de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW).

Ensuite, dans le **quatrième** chapitre nous détaillons les paramètres de calcul de la structure électronique. La section résultats et discussion est divisée en quatre sous-sections traitant respectivement des propriétés électroniques, optiques, l'effet de la pression sur ces deux derniers (propriétés électroniques et optiques précisément sur le gap d'énergie et l'indice de réfraction respectivement) et les propriétés thermodynamiques. Après, nous résumant les résultats les plus importants de notre étude.

Le document se termine par une conclusion générale et quelques perspectives.

Références bibliographiques:

- [1] J.E. Jaffe, A. Zunger, *Phys. Rev. B* 28 (1983) 5822.
- [2] M.I. Alonso, K. Wakita, J. Pascual, M. Garriga, N. Yamamoto, *Phys. Rev. B* 63(2001)075203-1.
- [3] C. Parlak, R. Eryigıt, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 245217.
- [4] F.Y. Liu, J. Yang, J.L. Zhou, Y.Q. Lai, M. Jia, J. Li, Y.X. Liu, *Thin Solid Films* 520(2012)2781.
- [5] A.H. Reshak, *Physica B* 369 (2005) 243.
- [6] V. Kumar, S. K. Tripathy, VijetaJha, *Appl. Phys. Lett.* 101, 192105 (2012).
- [7] J.L. Shay, J.H. Wernick, *Ternary Chalcopyrite Semiconductor Tors: Growth, Electronic Properties, and Applications*, Perga-Phys. Mon Press, New York, 1975.
- [8] I Aguilera, P. Palacios and P. Wahnnon, *Sol. Ene. Mat. Sol. Cells* 94, 1903 (2010) and references therein.
- [9] R. Pamplin, T. Kiyosawa, and K. Masumoto, 1979 *Prog. Cryst.Growth Charac.* 1, 331.
- [10] Andreas Popp and Christian Pettenkofer *Phys. Status.Solidi.B* 1700193 (2017).
- [11] M. Elbar, S. Tobbeche, A. Merazga, Effect of top-cell CGS thickness on the performanceof CGS/CIGS tandem solar cell. *Sol. Energy* 2015, 122, 104.
- [12] M. Elbar, S. Tobbeche, Numerical simulation of CGS/CIGS single and tandem thin-filmsolar cells using the silvaco-atlas software. *Energy Proc.* 2015, 74, 1220.<https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.07.766>.
- [13] J.E. Jaffe, A. Zunger, *Phys. Rev. B* 28 (1983) 5823.
- [14] J. Gonzalez, C. Rincon, *J. Phys. Chem. Solids* 51 (1990) 1093.
- [15] S. H. Wei, A. Zunger, I.-H.Choi, P. Y. Yu, *Phys. Rev B* 58 (1998) R1710.
- [16] T. Tinoco, J.P. Itie, A. Polian, A.S. Miguel, E. Moya, P. Grima, J. Gonzalez, F.Gonzalez,*J. Phys. IV* 4 (1994) C9–C151.
- [17] H. Xue, F. Tang, W. Lu, Y. Feng, Z. Wang, Y.Wang, *Comput. Mater.Sci.* 67 (2013) 21.
- [18] P. Pluengphon and T. Bovornratanaraks *Solid StateCommunications*218(2015)1.

CHAPITRE I

*GENERALITES SUR LES MATERIAUX
CHALCOPYRITES*

Introduction :

Les semi-conducteurs constituent une classe bien définie dans l'ensemble des matériaux, possédant des propriétés physiques particulières. Bien qu'il existe peu d'éléments et de composés semi-conducteurs, deux facteurs indissociables qui sont la connaissance fondamentale et l'application font l'importance de ces matériaux. Les semi-conducteurs principalement remarquables par leurs propriétés électroniques interviennent dans presque tous les équipements optiques et électriques.

La thématique de nouveaux matériaux se scinde en deux grandes recherches à l'heure actuelle: les nouveaux matériaux pour les couches absorbantes et ceux pour les couches tampons. Les travaux effectués jusqu'à présent ont mis en évidence le lien étroit entre les propriétés optiques et le rendement final des cellules. Le coefficient d'absorption ainsi que le gap sont considérés comme les paramètres les plus influant dans la mise au point des dispositifs à semi-conducteurs dépendent en général de la stœchiométrie, des défauts chimiques et des différents paramètres de croissance des couches telle que la température du substrat [1].

Dans ce chapitre, nous expliciterons les composées ternaires plus précisément les éléments I-III-VI₂ : leur structure cristalline et quelques propriétés physiques intéressantes (structurales, électroniques, optiques et thermodynamiques).

1. Les composées ternaires :

Les systèmes ternaires sont ceux qui possèdent trois composants. Par conséquent il y a quatre variables indépendantes dans le système ternaire de ABC :

- Température;
- Pression ;
- Deux variables de compositions.

La construction d'un diagramme complet qui représente toutes ces variables exigerait un espace à quatre dimensions. Cependant, si la pression est assumée constante (d'habitude à 1 atm), le système peut être représenté par un diagramme tridimensionnel avec trois variables indépendantes, c.-à-d. la température et deux variables de composition. En traçant les diagrammes tridimensionnels (**Figure I.1**), il est usuel que les compositions soient représentées par des coordonnées triangulaires dans un plan horizontal et la température à un axe vertical.

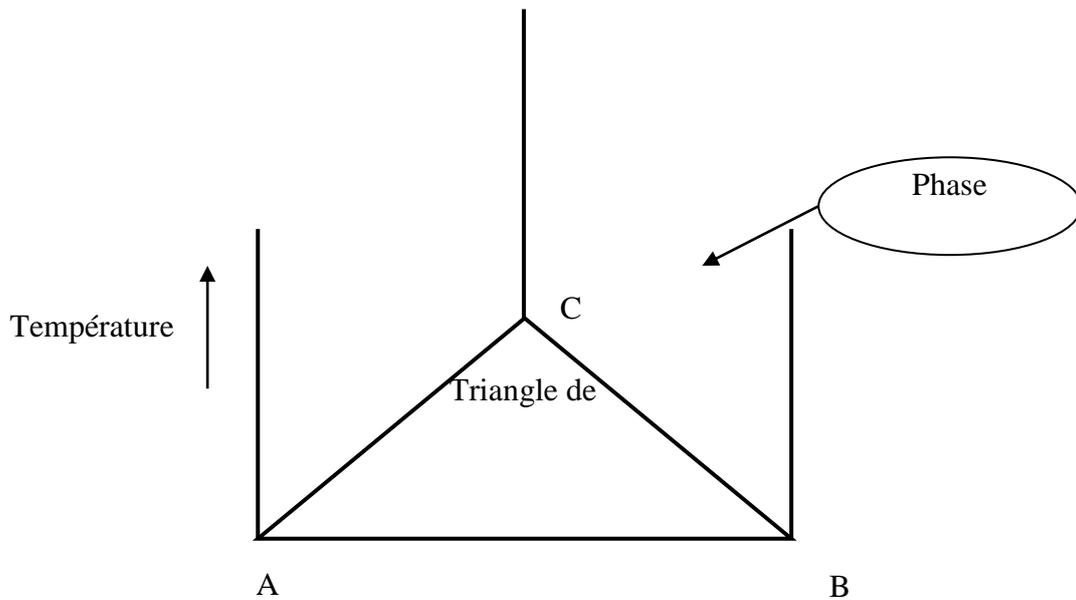


Figure I.1 : Représentation schématique d'un composé ternaire de type ABC

Un triangle équilatéral de composition avec des coordonnées en termes de pourcentage ou de composition atomique de ces trois composants est utilisé pour tracer les compositions ternaires (Figure 2)

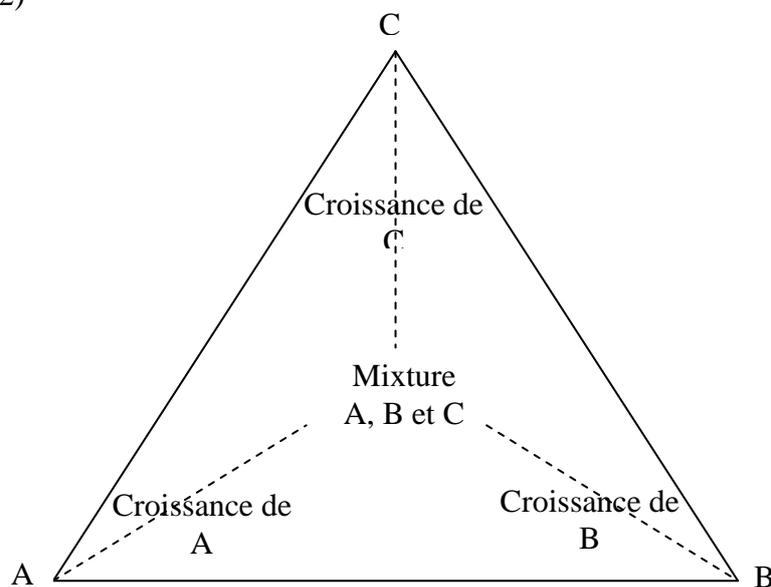


Figure I.2 : Triangle de composition des ternaires ABC.

- Les trois composants purs sont représentés par les abscisses, A, B et C.
- Des composés binaires sont représentés le long des segments, par exemple: le point A située sur la droite [BC] se compose entièrement de composants B et C sans A.

➤ Les composés ternaires : les points à l'intérieur du triangle représentent des mélanges de chacun des trois composants [2].

1.1. La structure cristalline :

Les composés ternaires se divisent en deux structures allotropiques :

1.1.1. La Sphalérite ou la Zinc Blende :

C'est une structure appartenant au système cubique à faces centrées (cfc). On remarque que les cations sont repartis au hasard sur les sites du réseau et les anions sont aux centres des tétraèdres cationiques et forment eux aussi un réseau cubique à faces centrées (**Figure I.3**).

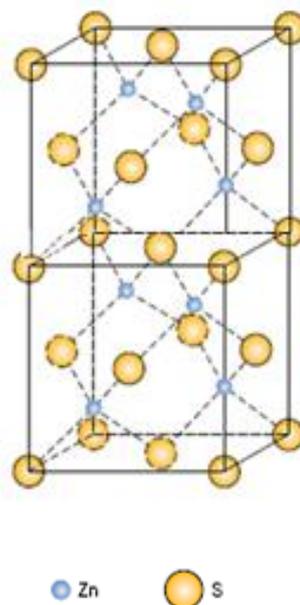


Figure I.3 : Structure Zinc blende doublée suivant l'axe (oz).

1.1.2. La structure Chalcopyrite :

Dans les conditions normales de température et de pression, Le Di-Séléniure de Cuivre et de Gallium CuGaSe_2 appartient à la famille des composés I-III-VI₂ et se cristallise dans la phase chalcopyrite.

A partir de la structure diamant qui possède des liaisons tétraédriques, les composés binaires avec la structure Zinc Blende *II-VI* et *III-V* peuvent être dérivés. Ensuite, on obtiendra les structures appropriées aux composés ternaires avec une substitution successive des cations des sites occupés par le Zn dans la Zinc blende tout en conservant le nombre de valence. Ainsi, la structure blende (de groupe d'espaces $F\bar{4}3m$) se transforme en structure quadratique (de

groupe d'espace $\bar{1}42d$). La sphalérite est une structure qui dérive d'un empilement cubique à faces centrées (cfc). Quant à la chalcopyrite, c'est une structure ayant une forme mieux ordonnée que celle de la sphalérite. Sa maille est sous forme d'un parallélépipède d'arrêtes a , $b=a$ et c , elle est constituée de deux réseaux cfc imbriqués l'un dans l'autre et décalés d'un quart de la diagonale, $b=a$ et c . La maille est constituée de deux réseaux cubiques à faces centrées interpénétrés. Un réseau est composé de l'anion VI et l'autre constitue une rangée ordonnée de cuivre et d'un autre cation, alors chaque atome de Se du composé $I-III-Se_2$ est entouré de deux atomes des autres espèces. L'alternance des cations dans la structure quadratique introduit deux modifications structurales importantes: une compression quadratique et un déplacement anionique.

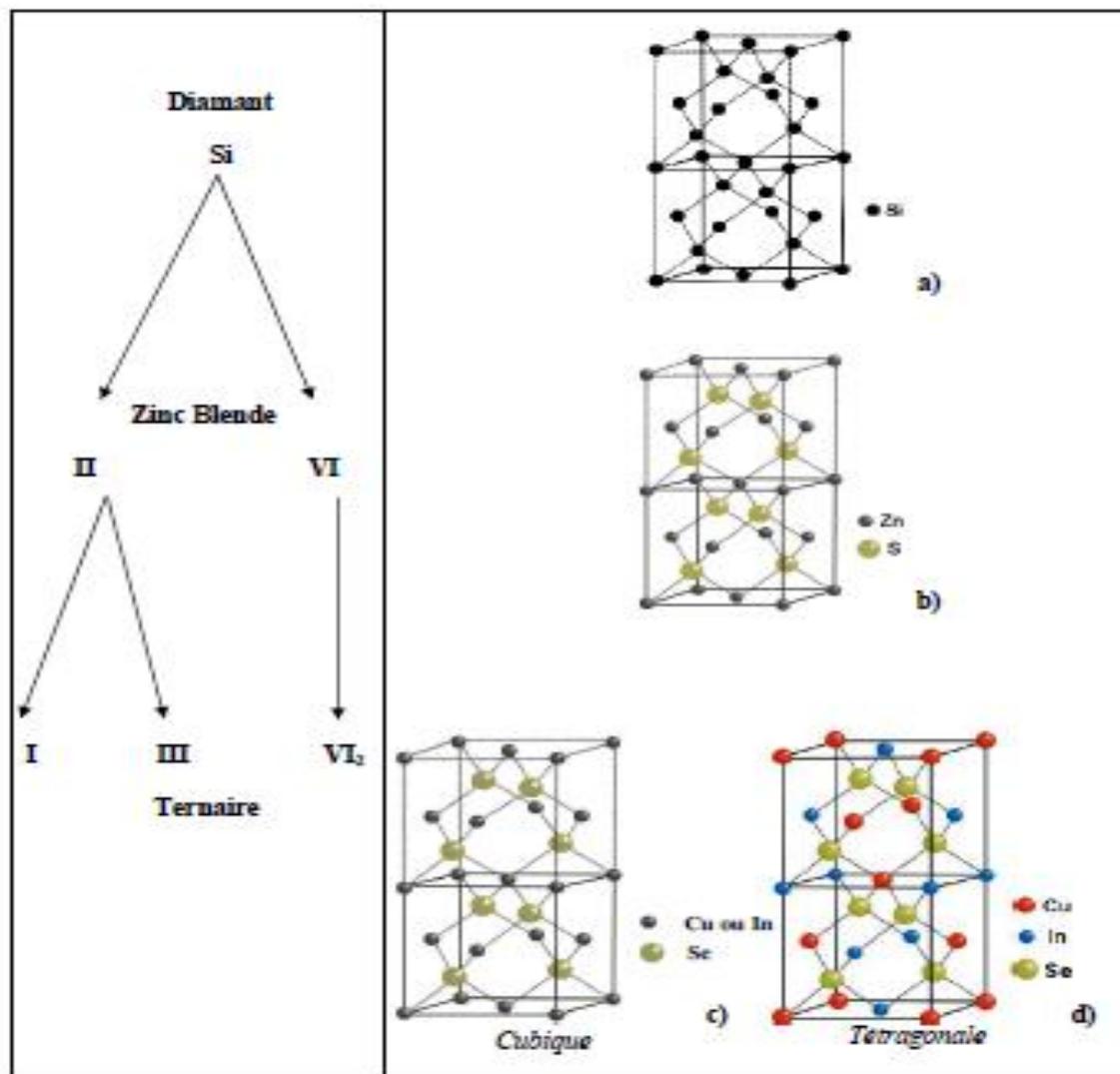


Figure I.4 : Dérivation de la chalcopyrite

a) Structure diamant **b)** Structure zinc blende **c)** Structure sphalérite **d)** Structure chalcopyrite.

La symétrie cubique dans la structure chalcopyrite est explicitement brisée en raison de l'ordre des cations, accompagnée par deux modifications structurales qui sont : la distorsion tétragonale caractérisée par $\eta = c/2a$ et le déplacement interne u des anions par rapport à leurs positions idéales $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ dans la structure Zinc-Blende (**Figure I.5**). [3].

Le **Tableau I.1** rassemble les coordonnées des huit atomes de la chalcopyrite dans la base unité.

Tableau I.1: Coordonnées des huit atomes de la maille élémentaire Chalcopyrite.

Atome	Occupation	Coordonnées
Cu	A1	(0, 0, 0)
	A2	(0, a/2, c/4)
III	B1	(a/2, a/2, 0)
	B2	(a/2, 0, c/4)
VI	C1	(a/4+ μ , 3a/4, c/8)
	C2	(3a/4- μ , 3a/4, c/8)
	C3	(a/4, a (3/4+ μ), c/8)
	C4	(3a/4, a (1/4- μ), 3c/8)

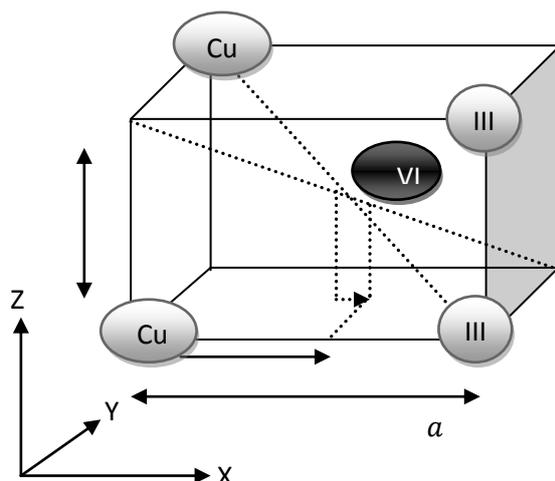


Figure I.5 : Mise en évidence de la distorsion de l'anion VI dans l'unité de base de la structure chalcopyrite.

Le déplacement est caractérisé par le paramètre μ donné sous la forme [5]:

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

R_{AC} et R_{BC} sont les distances entre deux proches voisins dans la maille chalcopyrite et sont données alors par les relations:

$$\begin{cases} R_{AC} = a \left[\mu^2 + \left(1 + \frac{\eta^2}{16} \right) \right] \\ R_{BC} = a \left[\left(\mu - \frac{1}{2} \right)^2 + \left(1 + \frac{\eta^2}{16} \right) \right]^{1/2} \end{cases} \quad (\text{I.2})$$

L'écart des longueurs des liaisons est caractérisé par le paramètre α donné par la Relation [4] (I.3) :

$$\alpha = R_{BC}^2 - R_{AC}^2 = \left(\mu - \frac{1}{4} \right) a^2 \quad (\text{I.3})$$

2. Les semi-conducteurs I-III-VI₂ :

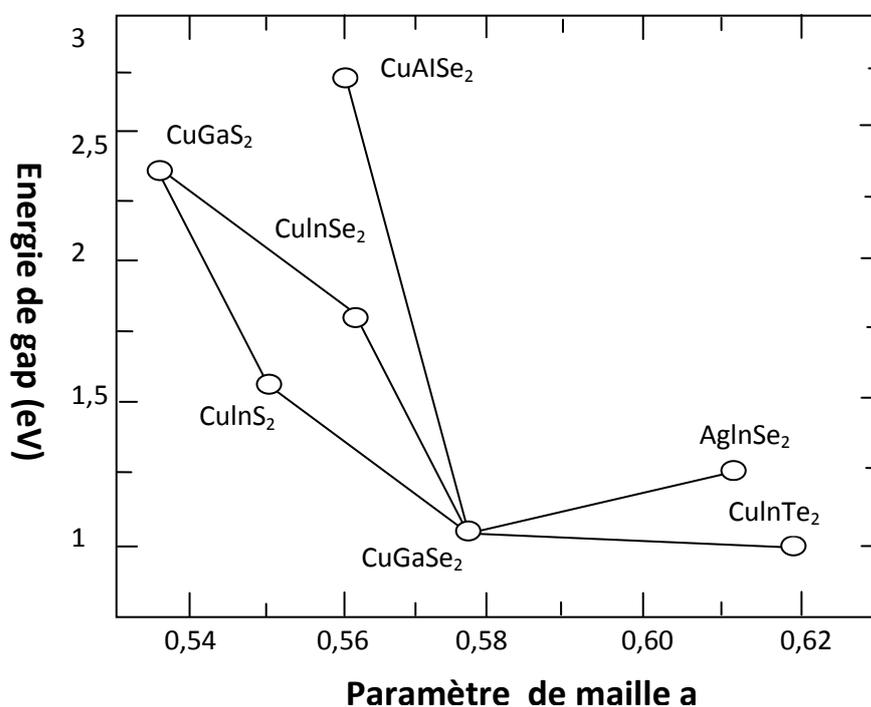
Les matériaux semi-conducteurs I-III-VI₂ sont des corps composés formés à partir d'un élément de la I colonne, un élément de la III colonne et un élément de la VI colonne de la classification périodique de Mendeleïev. Le **Tableau I.2** regroupe un extrait de cette classification (les chiffres en haut et bas représentent respectivement le nombre atomique et la masse atomique). Ainsi de nombreux composés ternaires peuvent être réalisés.

Tableau I.2 : Extrait de la classification périodique des éléments concernés par le type I-III-VI₂.

I	III	VI
	$10.81^{5}B$	$15.99^{8}O$
	$26.98^{13}Al$	$32.065^{16}S$
$63.546^{29}Cu$	$69.74^{31}Ga$	$78.96^{34}Se$
	$114.82^{49}In$	$127.60^{5}Te$

Les systèmes de structures chalcopyrites Cu (In, Ga, Al) (Se, S)₂ incluent une gamme d'énergies de gaps E_g qui varie de 1.04eV pour CuInSe₂, 2.4eV pour CuGaS₂ jusqu'à 2.7eV pour CuAlS₂, de ce fait, couvrant la majeure partie du spectre visible. Tous ces composés ont un gap direct d'où leur utilisation en tant que couches minces absorbantes dans les applications photovoltaïques. La (Figure I.6) récapitule les paramètres de mailles a et les énergies de gaps E_g de ces composés [4,5].

2.1. Energie de gap :

**Figure I.6 :** L'énergie de gap E_g en fonction du paramètre de maille a .

Le **Tableau I.3** présente les paramètres cristallins c , a , c/a et la largeur de la bande interdite (E_g) de quelques composés ternaires :

Tableau I.3 : paramètres cristallins de quelques composés ternaires.

Cu III VI_2	$a(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	c/a	$E_g(\text{ev})$	Ref
CuGaSe₂	5.356	10.435	1.9480	1.68	[5]
CuInSe₂	5.780	11.620	2.0070	1.02	[6]
CuInSe₂	6.198	12.474	2.0126	1.06	[7-9]
CuGaTe₂	5.979	12.148	2.0310	1.30	[10-12]
CuInS₂	5.517	11.120	2.0170	1.55	[13]
CuGaS₂	5.365	10.435	1.4980	-	[5]

2.2. Zone de Brillouin :

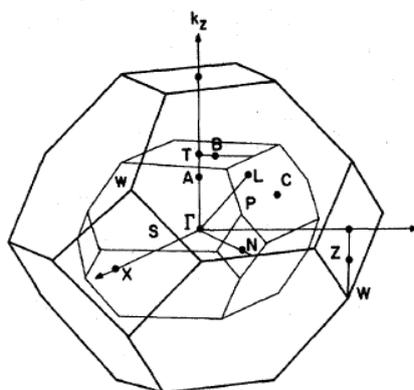


Figure I.7 : Comparaison des zones de Brillouin pour la chalcopyrite et la zinc blende [14].

La zone de Brillouin pour la structure chalcopyrite comparée à celle de la zinc blende est montrée sur la Figure 7. D'après cette dernière, le volume de la zinc blende est quatre fois supérieur à celui de la chalcopyrite. La structure de bande d'énergie d'un composé chalcopyrite peut être obtenue simplement en imbriquant la structure de bande de son analogue binaire zinc blende dans la zone de Brillouin de la chalcopyrite. Et puisque le volume de la chalcopyrite est quatre fois inférieur à celui de la zinc blende. Il y a quatre fois plus de niveaux d'énergie en chaque point de la zone de chalcopyrite.

Les transitions entre ces niveaux sont de deux types: i) transitions directes dans la zinc blende, ii) transitions directes dans la chalcopyrite correspondant aux transitions indirectes dans la zinc blende [14].

3. Diagramme de phase:

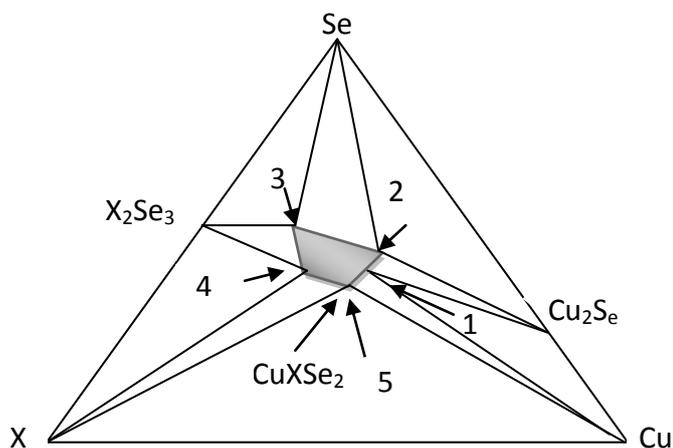


Figure I.8 : Diagramme de phase du système ternaire Cu – X – Se (X=In, Ga, Al).

Il y a cinq points indiqués dans le diagramme de phase correspondant aux sommets des régions à 3 phases. Par exemple, au point 1, $CGSe$ est en équilibre avec Cu_2Se et le métal Cu. Au point 3, $CGSe$ est à l'équilibre avec Ga_2Se_3 et Se. Les points 1, 2 et 5 correspondent aux conditions riches en Cu et les points 3 et 4 aux conditions pauvres en Cu [15].

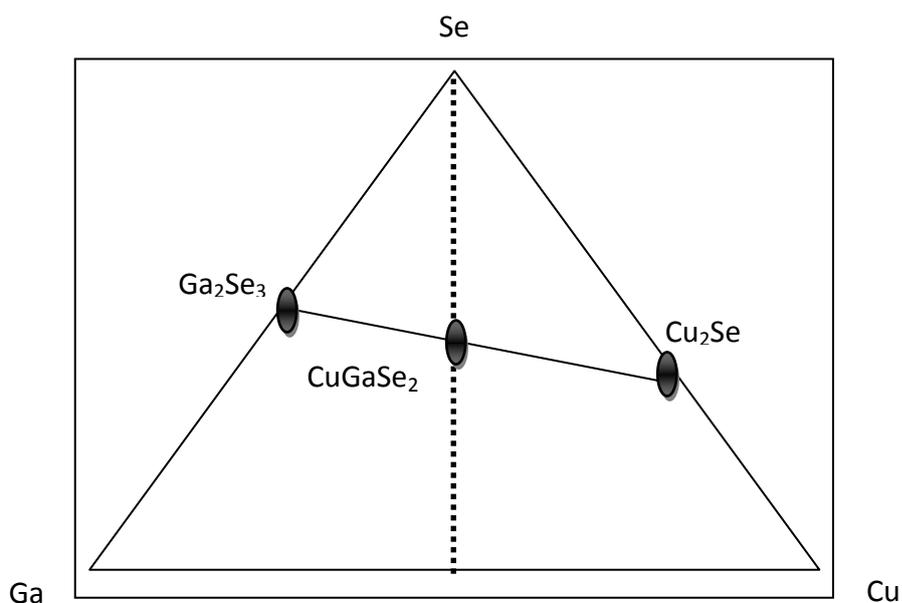


Figure I.9 : Diagramme de phase du système ternaire Cu – Ga – Se.

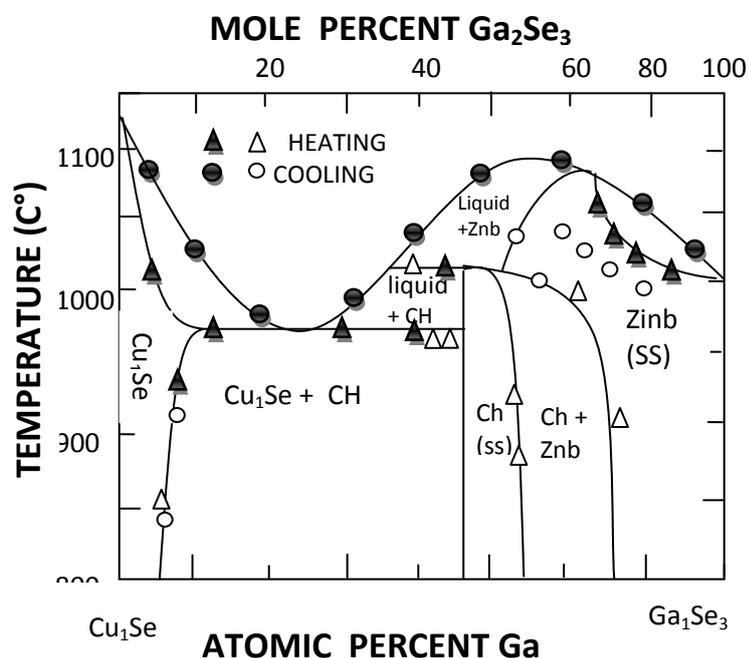


Figure I.10 : Diagramme pseudo-binaire de $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Ga}_2\text{Se}_3$ pour les températures supérieures à $800\text{ }^\circ\text{C}$ à 1 atm

Le diagramme de phase pseudo binaire $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Ga}_2\text{Se}_3$ a été étudié par L.S.Palatnik [16]. Selon ce dernier, la formation du CuGaSe_2 se réalise à $1040\text{ }^\circ\text{C}$. Aussi, on observe que la chalcopyrite existe avec d'autres phases dans différents endroits du diagramme mais l'existence de cette phase toute seule est unique et est à basse température dans une zone très étroite qui s'étend entre 50 et 58 mol % de Ga_2Se_3 . On peut remarquer aussi l'existence du Cu_2Se à haute température ainsi qu'à la température ambiante. Il faut toutefois noter que l'unique phase chalcopyrite de CuGaSe_2 est à basse température, elle se situe dans une zone relativement plus étroite que l'on croyait. Elle s'étend entre 45 et 50 mol % de Ga_2Se_3 comme on observe l'existence de la chalcopyrite avec d'autres phases dans différents endroits.

4. Choix du matériau CuGaSe_2 :

L'efficacité d'un semi-conducteur en cellule photovoltaïque dépend de sa bande interdite qui doit être optimale pour que la majorité des rayonnements soient utilisés. Les composés chalcopyrites particulièrement le CuGaSe_2 est considéré comme candidat prometteur parmi un grand nombre de matériaux qui ont été investigués dans la littérature et ceci pour :

- Sa valeur d'énergie de gap directe suffisante permettant d'absorber une large gamme du spectre solaire.
- Son coefficient d'absorption très élevé pour le visible et le proche infra-rouge.
- Il permet la fabrication d'une homo-jonction ou d'une hétérojonction grâce à la possibilité de l'obtention de ce matériau « CuGaSe_2 » en type n ou p.
- Son élaboration par plusieurs techniques et sur différents types de substrat.
- Son paramètre de maille et son affinité électronique compatibles avec ceux des matériaux utilisés dans la fabrication des couches minces constituant de la cellule solaire comme le CdS et le ZnO.
- Ses excellentes stabilités électriques et thermiques.
- La substitution de Se par S permet de réduire les coûts de production et d'éliminer la toxicité.
- En outre, le remplacement de Se par S augmente la valeur du gap, ce qui augmente la tension du circuit ouvert V_{oc} , c'est-à-dire qu'en terme de conception du module, il permet la réduction de l'épaisseur de la couche fenêtre ou du nombre d'interconnexions.

4.1. Définition :

Le semi-conducteur Chalcopyrite CuGaSe_2 se compose d'un métal de transition Cu (élément de la première colonne), d'un élément de la troisième colonne et d'un élément de la sixième colonne. Une étude statistique que j'ai réalisée avec mon binôme MOSTEFA KARA.S sous la direction du Pr A.MERAD [17] qui a montré qu'il existe 240 semi-conducteurs qui peuvent se cristalliser dans la phase chalcopyrite dont 30 sont réalisés expérimentalement et qui sont des combinaisons de ces éléments chimiques : (A = Cu, Ag), (B = Al, Ga, Ti) et (C = S, Se, Te). Ces derniers représentent 7.5% des semi-conducteurs théoriques appartenant à la famille I-III-VI₂ et couvrent une large gamme de mobilités des porteurs, et des gaps optiques qui varient entre 1eV pour le (CuInTe_2) , jusqu'à 3,5 eV pour le (CuAlS_2) [18,19].

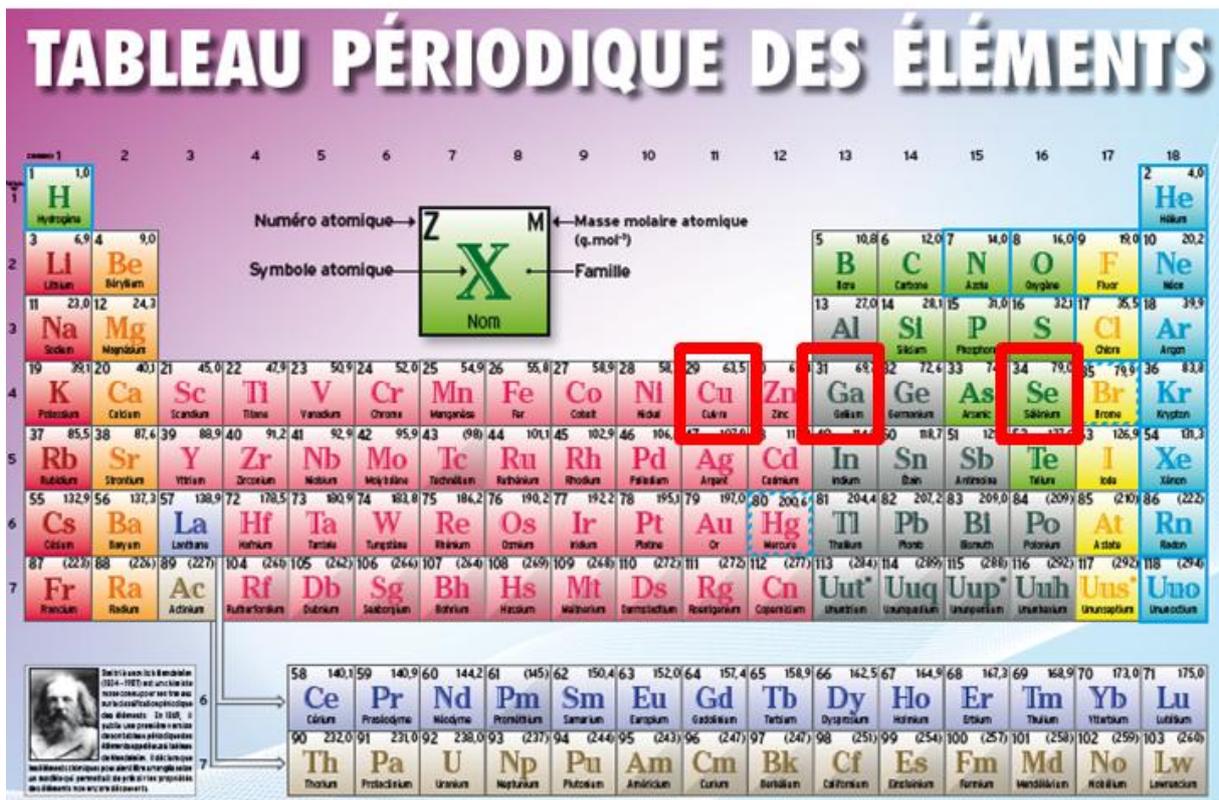


Figure I.11 : Tableau périodique des éléments montrant chaque élément constituant du composé CuGaSe_2

Le composé ternaire CuGaSe_2 se cristallise dans la phase Chalcopyrite avec le groupe d'espace $I\bar{4}2d$.

Les positions des atomes constituant :

Cu (0, 0, 0), Ga (0.5, 0, 0.25) et S (0.25, 0.25, 0.125).

La structure chalcopyrite du CuGaSe_2 est illustrée dans la **Figure I.12**.

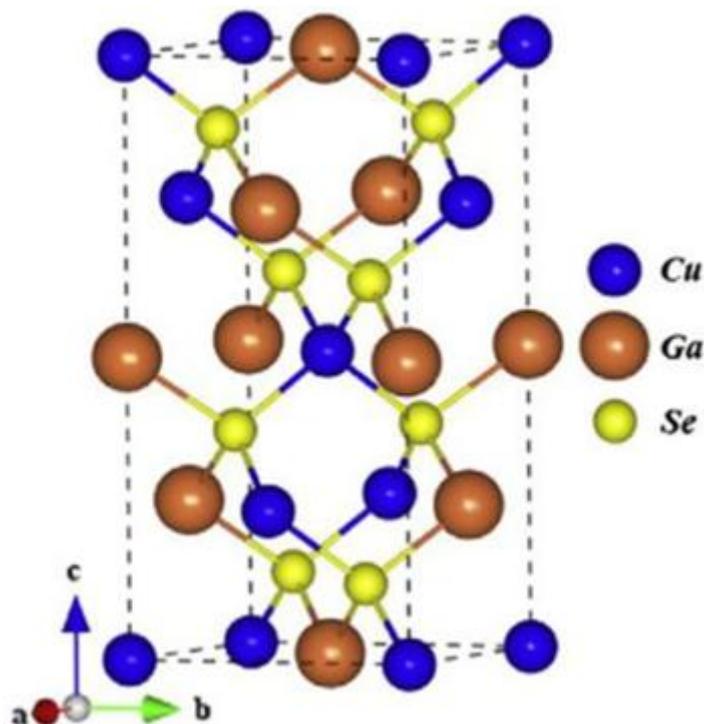


Figure I.12 : Structure Chalcopyrite du CuGaSe_2

4.2. Composition :

a) Le cuivre :

Le cuivre est un élément connu depuis des millénaires. Il était nommé « *cyprium* » désignant l'île puisque son histoire est intimement liée à l'île de Chypre et plus tard il tenait son nom du latin « *cuprum* » pour donner le nom « cuivre » en français. Dans le tableau périodique des éléments, le cuivre est un élément du groupe 11, du bloc d et de symbole Cu. Il appartient à la même famille que l'argent et l'or et donc a un caractère de noblesse et de rareté accru. Le cuivre est un métal de transition de couleur rougeâtre qui résulte de sa structure électronique : il a qu'un seul électron dans la sous-couche 4s au lieu de deux et donc constitue une exception à la loi de Madelung, un photon de lumière violette ou bleue ayant une énergie suffisante afin qu'un électron de l'état d l'absorbe et transite vers l'état s (qui est demi occupé). Par conséquent, la lumière réfléchie par le cuivre apparaît rouge en raison de l'absence de certaines longueurs d'onde bleues ou violettes. Le cuivre est un métal malléable et ductile. Il existe à l'état naturel plusieurs minerais de cuivre (la chalcopyrite : CuFeS_2 , la bornite : Cu_5FeS_4 et la stannite $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$) dont on extrait finalement le cuivre après plusieurs traitements. C'est un très bon conducteur de chaleur et de l'électricité.

Ce métal est principalement utilisé pour la réalisation des pièces de monnaie, dans l'électricité grâce à son excellente conductivité électrique et dans les appareils thermiques grâce à son conductivité thermique particulièrement élevée. Il rentre également dans la composition de nombreux alliages tels que les bronzes, les laitons, le zinc et les antifrictions (industrie automobile) [20].



Figure I.13 :a) Cuivre natif b) Cuivre métal pur à 99,95% [20]

b) Le Gallium :

Le Gallium est un élément du groupe 13 du tableau périodique, appartenant à la famille des métaux pauvres, de numéro atomique 31, de symbole Ga. Il a été découvert en 1875, son nom provient de celui de son découvreur le chimiste français Paul-Émile Lecoq de Boisbaudran (car « coq » en latin se dit gallus). Le Gallium est principalement utilisé dans la fabrication des semi-conducteurs binaires II-V (prenant l'exemple de l'arséniure de gallium GaAs considéré comme second s.c plus utilisé après le Si grâce à ses excellentes propriétés opto-électroniques comme sa conductivité importante et son gap direct permettant son utilisation dans les dispositifs d'émission (LED) et de détection (photodétecteur)). Il est également utilisé dans la déposition en phase vapeur des couches minces (MOCVD) de GaAs, GaN épitaxiées, ainsi que les semi-conducteurs ternaires (comme l'arséniure de gallium-aluminium AlGaAs et le nitrure d'aluminium-gallium AlGaN)[21].

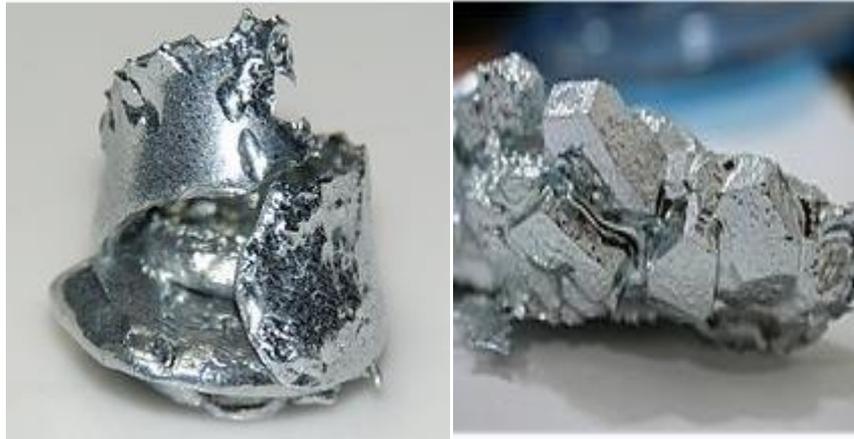


Figure I.14 : a) Gallium à l'état solide b) cristaux de Gallium [21]

c) Le Sélénium :

Le sélénium est le troisième élément chimique du groupe VI A, c'est un non-métal de numéro atomique 34, de symbole Se. Il a été découvert par les chimistes Jöns Jacob Berzelius (1779-1848) et Gahn en 1817. Son nom désignant la lune vient du grec *selênê*. Son aspect est ainsi variable entre celui d'un métal gris (à gauche) et celui d'un verre rouge (à droite) « Figure... a) ». Le sélénium est un métalloïde mou, un semi-conducteur photosensible (sa résistance électrique varie selon son exposition à la lumière), permettant de le rendre un élément intéressant pour les tambours des photocopieurs, imprimantes laser, piles photoélectriques, les caméras, les batteries solaires et les redresseurs. Le sélénium ne réagit pas avec l'eau. Il brûle dans l'air et réagit avec les bases et l'acide nitrique. Il est utilisé également comme colorant pour le verre et les matières plastiques sous forme de sulfoséléniure de cadmium et sous forme d'acide sélénieux appliqué à la surface des pièces d'armes à feu pour les protéger. Le sélénium est obtenu à partir du raffinage du plomb, du cuivre et du nickel.



Figure I.15 : a) Deux sélénium amorphes : forme noire et vitreuse compacte (avec parfois une fine couche de Se gris métal qui se forme lentement au-dessus de 13 °C) et forme rouge fine, poudreuse ou floconneuse (à gauche).
 . b) Surfaces de semi-métal Se gris cristal apparaissant en plaques grises et argentées plus claires sur Se noir amorphe (à droite) [22]

4.3. Propriétés physiques du CuGaSe_2 :

4.3.1. Propriétés électroniques :

Jaffe et Zunger ont étudiés les structures électroniques des bandes des semi-conducteurs ternaires chalcopyrites à base de Cuivre particulièrement le CuGaSe_2 . La Figure représente la structure de bande simplifiée d'un composé $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{X}_2^{\text{VI}}$ ($\text{A}=\text{Cu}$; $\text{B}=\text{Al, Ga, In}$; $\text{X}=\text{S, Se}$), établissant les sous-bandes importantes (zones ombrées)[4]. L'existence des états d précisément 3d du métal noble Cu à la bande de valence et leur hybridation avec les états p des composants du groupe VI : facteur électronique et la complicité de la maille élémentaire, le déplacement d'anion de l'emplacement tétraédrique idéal ($u \neq 1/4$) : facteur structural influent profondément sur les gaps des matériaux ternaires I III VI₂. L'effet de ces causes a été déterminé par les calculs de J.L. Schay et H. Neumann en se basant sur l'étude des structures de bandes des binaires : ça produit une diminution de la valeur de la bande interdite de ces ternaires par rapport à celle de leurs homologues binaires, et une levée de dégénérescence de la bande de valence au point (0 0 0) de la zone de Brillouin à l'état 4p de Se et les trois états 3d de Cu [23,24]. C'est une triple dégénérescence au point Γ de la zone de Brillouin (dérivée du niveau Γ_{15} dans la structure Zinc Blende), elle est due aux influences simultanées du champ cristallin non cubique Δ_{cf} et l'interaction spin orbite Δ_{so} . Ils prédisent aussi qu'il existe trois transitions directes de la bande de valence vers la bande de conduction. D'après H. Neumann [24] le diagramme de la structure de bandes d'énergie pour un composé de structure chalcopyrite est présenté sur la Figure 10. Les valeurs des bandes interdites correspondantes

aux trois transitions A, B et C du composé CuGaSe_2 sont respectivement 1,68, 1,75 et 1,96 eV [25]. Ils ont trouvé aussi que les valeurs expérimentales de Δ_{cf} et Δ_{so} de ce composé sont respectivement égale à -0,09 eV et 0.

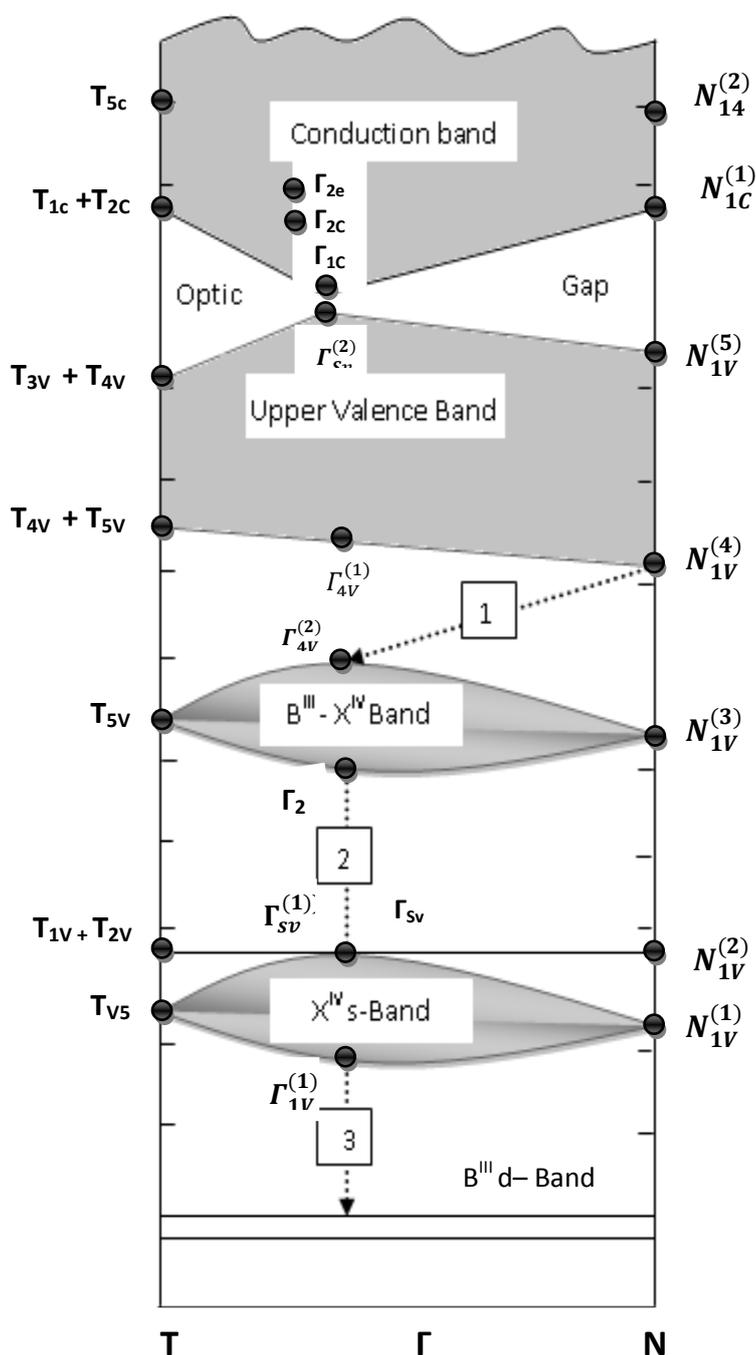


Figure I.16 : Diagramme de bande d'énergie pour les matériaux chalcopyrites ABX_2 du groupe-I, établissant la notation utilisée dans le texte et dans le tableau III. Les zones ombrées désignent les principales sous-bandes.

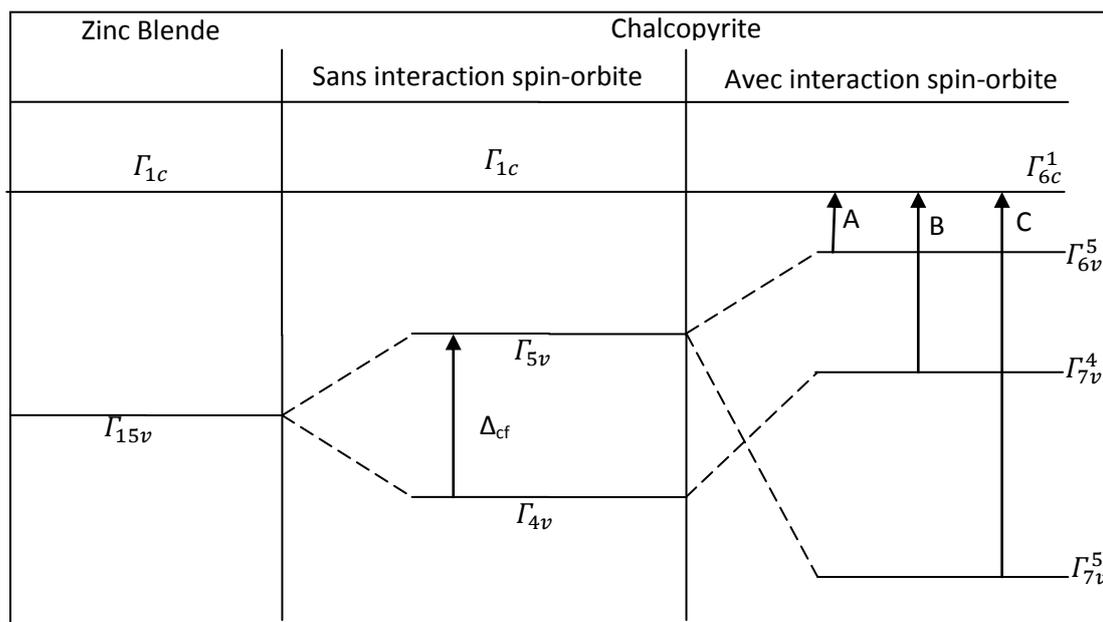


Figure I.17 : Dégénérescence des niveaux de la bande de valences et les transitions possibles dans un composé chalcopyrite [6]

4.3.2. Propriétés électriques :

Un rendement photovoltaïque élevé est obtenu grâce aux propriétés électriques (effet Hall, conductivité électrique...etc.) des matériaux semi-conducteurs utilisés. Ces propriétés résultent des déplacements de porteurs de charge dans le matériau. En effet, dans leur étude de photoluminescence des monocristaux de CuGaSe_2 , Schön et al. [26] ont trouvé que les valeurs des énergies d'ionisation des défauts V_{Cu} , V_{Se} et In_{Cu} sont respectivement 45, 60 et 25 meV. Aussi, les niveaux des différents défauts intrinsèques qui peuvent se former dans le matériau CuGaSe_2 ont été calculés théoriquement par S. B. Zhang et al. [27- 29].

Le tableau 4 résume les paramètres électriques du composé CuGaSe_2 monocristallin et en couches minces (type de Conduction, résistivité,...etc.) préparées par différentes méthodes.

D'après M. Saad et al. Des rendements de 9,7 % ont été obtenus par des cellules solaires à base de monocristaux de CuGaSe_2 [30] tandis que les cellules à base de couches minces préparées par dépôt physique en phase vapeur (PVD) ont présenté des rendements de 9,5 % [31]. De plus, ce matériau se distingue par une conduction de type p pour toutes les compositions, que ce soit dans les monocristaux [32,33] ou dans les couches minces [34].

Mais, on peut obtenir un matériau de type n après un dopage extérieur avec le germanium (Ge) suivi d'un recuit dans une atmosphère de zinc (Zn) [35,36].

Tableau I.4 : Quelques paramètres électriques de CuGaSe₂ monocristallin et en couches minces.

Echantillons	Type de conduction	Conductivité ($\Omega \text{ cm}^{-1}$)	Mobilité ($\text{Cm}^2 \text{ v}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	Densité de porteurs (cm^{-3})	Ref
CuGaSe₂ monocristallin	P	0.96-1.64	68.4-89.0	$(0.8-1.5) \times 10^{17}$	[37]
	P	33.86	60.3	3.5×10^{18}	
	P	20	25	-	[38]
CuGaSe₂ en couches minces	P	2.4	4.1-24.0	$(1.5-18.0) \times 10^{18}$	[37]
	P	90.0	0.35	1.6×10^{21}	
	P	40.0	19.30	1.25×10^{19}	[39]
	P	25.0	20.00	0.78×10^{19}	
	P	14.0	19.40	0.45×10^{19}	
	P	1.3	3.12	0.26×10^{19}	

4.3.3. Propriétés optiques :

Les composés CuInSe₂ (CISE), CuGaSe₂ (CGSe), et CuInGaSe₂ (CIGSe) utilisées comme étant absorbeurs dans les cellules solaires en couches minces ont des propriétés optiques convenables pour un rendement optimum à savoir : une bande interdite E_g large et directe et un coefficient d'absorption élevé dans le domaine du visible et du proche infrarouge. Ces matériaux ont attiré beaucoup d'attention et sont prometteurs pour des applications dans les cellules solaires en couches minces et les dispositifs électroniques [40,41]. Particulièrement, le CuGaSe₂ a un coefficient d'absorption important de l'ordre de 10^5 cm^{-1} [42] et une largeur de bande interdite égale à 1.68 eV [43]

Les valeurs des largeurs de bandes interdites (E_g) de quelques composés semi-conducteurs chalcopyrites en fonction des paramètres cristallins sont montrés sur la figure 18 [44]. La majorité de ces composés (utilisés comme absorbeurs) possèdent des paramètres de mailles

en bon accord avec les couches tampons (ZnS et CdS) et des gaps bien adaptées à la conversion photovoltaïque.

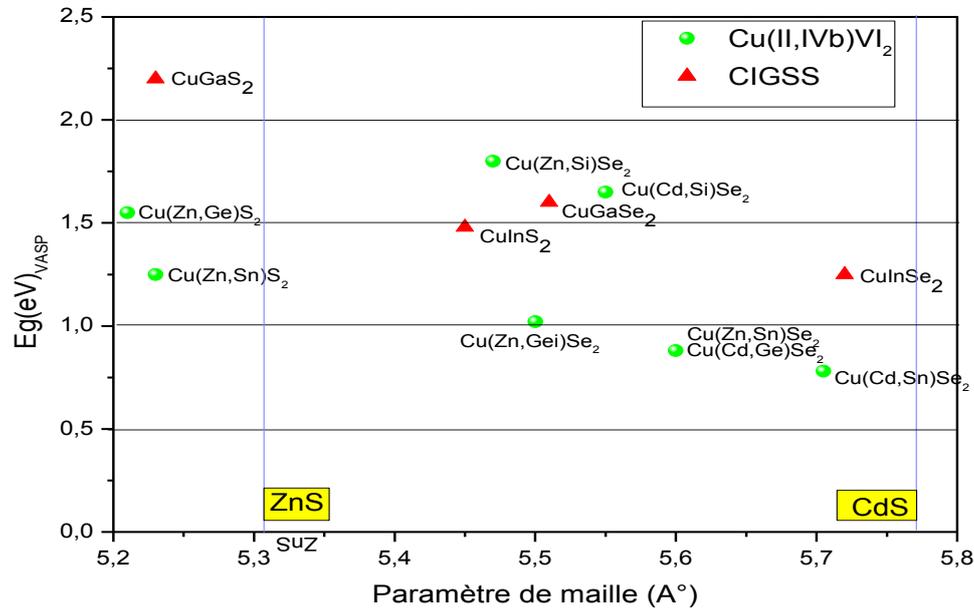


Figure I.18 : Largeurs de bandes interdites estimées en fonction des paramètres cristallins calculés pour quelques composés chalcopyrites [44].

En ce qui concerne le coefficient d'absorption (α), ce dernier peut s'écrire selon l'équation suivante [5] :

$$\alpha = \frac{A}{h\nu} (h\nu - E_g)^{1/2} \quad \text{dans le cas d'une transition directe permise.}$$

$$\alpha = \frac{A}{h\nu} (h\nu - E_g)^{3/2} \quad \text{dans le cas d'une transition directe interdite.}$$

Avec les paramètres :

A : une constante qui dépend de la densité des états associée au photon absorbé

$h\nu$: l'énergie des photons incidents

E_g : l'énergie de la bande interdite

Références bibliographiques:

- [1] N. Benslim, A. Maasmi, L. Mahdjoubi and L. Gousskov: "Photovoltaic Solar Energy", Proc of 11th European Conference and Exhibition, Montreux, Switzerland; (October 1992), pp 890-893.
- [2] L. Hae-Geolne: "Chemical Thermodynamics for Metals and Materials", Pohang University of Science & Technology Korea, Imperial College Press; (1999). p 205.
- [3] W. Feng, D. Xiao, J. Ding and Y. Yao, *Phys. Rev. Lett* PRL 106, 016402 (2011).
- [4] S-Y. Chen, X-G. Gong, A. Walsh, S-H. Wei, *Phys. Res. B*, 79 (16) (2009) 1.
- [5] J.E. Jaffe, A. Zunger, *Phys. Rev. B* 28 (1983) 5822.
- [6] H. Neumann, *Solar Cells* 16, (1986) 317.
- [7] Hernandez, G. Bacquet, C. Rincon, S. M/Wasim, J. P. Peyrade, *Cryst.Res.Technol.*31, (1966) 749.
- [8] C. Rincon, S. M. Wasim, G. Marin, G. Sanchez Perez, G. Bacquet, *J. Appl. Phys*, 82, (1997) 4500.
- [9] Marin, C. Rincon, S. M. Wasim, and, G. Sanchez Perez, , *Appl. Phys*, 81, (1997) 7580.
- [10] H. Neumann, W. Horing, E. Reccius, H. Sobotta, B. Shumann, G. Kuhn, *Thin solid films*, 61, (1979) 13.
- [11] M. Leon, R. Diaz, F. Rueda, M. Berghol, *Solar Energy Material and Solar cells*, 26.
- [12] J. Krustok, H. Collan, K. Hjelt, M. Yakushev, A. E. Hill, R. D. Tomlison, H. Hamdar and H. Neumann, *J. Appl. Phys*, 83, (1998) 7869.
- [13] B. Tell, J. L. Shay and H. M. Kasper, *Phys. Rev. B* 42463 (1971).
- [14] J. L. Shay, E. Buehler and J. H. Wernick, *Phys. Rev. B* 3 (1971) 2005.
- [15] T. Maeda and T. Wada, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 66 (2005) 1926
- [16] L. S. Palatnik and E. k. Belova, *Izv. Acad. Nauk. SSSR, Neorgan. Mater.* 3, 2194 (1967).
- [17] Mémoire de DES : Benzaghoul H et Mostefa Kara S, "Matériaux chalcopyrites élaboration, application photovoltaïque et classification" université de Tlemcen 2009.
- [18] Eveline Rudigier. Phase transformations and crystalline quality of CuInS₂ thin films, these de doctorat, p27.2004.

- [19] Mémoire de magister, Benzaghoul H, "Etude ab initio des semiconducteurs chalcopyrites CuGaX_2 ($X=\text{S}, \text{Se}$)" université de Tlemcen 2012.
- [20] Ref <https://fr.wikipedia.org/wiki/Cuivre>
- [21] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Gallium>
- [22] Ref <https://fr.wikipedia.org/wiki/sélénium>
- [23] J. L. Shay, B. Tell, H. M. Kasper, L. M. Schainove, *Phy. Rev.*B7, (1973) 4485.
- [24] H. Neumann, *SolarCells*. 16, 317-333 (1986).
- [25] J. L. Shay and B. Tell, *Surface. Science*. 37, 748 (1973).
- [26] J. H. Schön and E. Bucher, *Solar Energy Materials & Solar Cells*.57, 229-237 (1999).
- [27] S. B. Zhang, S.-H. Wei, A. Zunger and H. Katayama-Yoshida, *Physical Review. B* 57,9642 (1998).
- [28] S.-H. Wei and S. B. Zhang, *Journal of Physics and Chemistry of solids*.66, 1994-1999(2005).
- [29] S.-H. Wei, S. B. Zhang and A. Zunger, *Applied Physics Letters*. 72, 3199 (1998).
- [30] M. Saad, H. Riazi, E. Bucher and M. Ch. Lux-Steiner, *Appl. Phys. A* 62, 181 (1996).
- [31] D. L. Young, J. Keane, A. Duda, J. A. M. AbuShama, C. L. Perkins, M. Romero , and R.Noufi, *Prog. Photovolt.Res. Appl.* 11, 535 (2003).
- [32] L. Mandel, R. D. Tomlinson, M. J. Hampshire and H. Neumann, *Solid State Commun.* 32,201 (1979).
- [33] S. M. Wasim and G. SánchezPorras, *Phys. State.Sol. (a)* 79, K 65 (1983).
- [34] J. Tuttle, D. Albin, J. Goral, C. Kennedy and R. Noufi, *Solar Cells*.24, 67 (1988).
- [35] J. H. Schön, N. Fabre, J. Oestreich, O. Schenker, H. Riazi-Nejad, M. Klenk, N. Fabre, E. Arushanov, and E. Bucher, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 2969 (1999).
- [36] J. H. Schön and E. Bucher, *Thin Solid Films*.387, 23-25 (2001).
- [37] M. Rusu, P. Gashin and A. Simashkevich, *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 70, 175(2001)
- [38] J. H. Schön, N. Fabre, J. Oestreich, O. Schenker, H. Riazi-Nejad, M. Klenk, N. Fabre, E.
- [39] B. A. Mansour and M. A. El-Hagary, *Thin Solid Films*.256, 165-170 (1995).

- [40] J. L. Shay. J. H. Wernick, ternary chalcopyrite semiconductors: Growth, Electronic properties and applications, pergamon press, New york, (1975) 3.
- [41] T. J. Coutts, J. O. Meakin, Curr. Top.Semicond.Photovoltaics 1/3 (1988) 1975.
- [42] L. Kazmerski, M.Hallerdt, p.Ireland, R.Michelson, W.Chen,J.Vac. Sci. Technol. A1, (1983) 395.
- [43] D. S. Albin, J. J. Carapella, J. R. Tuttle and R. Noufi, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 228, 267 (1991).
- [44] J. M. Raulot, C. Domain and J. F. Guillemoles, Journal of physics and chemistry of Solids,66, 2019-2023 (2005).

CHAPITRE II

*LA THEORIE DE LA FONCTIONNELLE
DE LA DENSITE (DFT)*

Introduction :

Différentes propriétés physiques telles que les propriétés structurales, électroniques, optiques élastiques, thermiques et magnétiques peuvent être déduites par l'application de la mécanique quantique en résolvant le problème avec des outils de calcul convenables.

Au début du 20^{ème} siècle, le développement de la mécanique quantique avait commencé avec la découverte de la quantification du rayonnement du corps noir par le physicien allemand *Max Planck*, et passant par l'explication de l'effet photoélectrique par *Albert Einstein*. Après, en appliquant les idées de *Planck* et d'*Einstein* sur la quantification de l'énergie le modèle atomique de *Bohr(1913)* [1] constituait une révolution. Ainsi, il était devenu très clair que la lumière présente une dualité onde–corpuscule. L'apparition de la formalisation mathématique du mouvement d'un ensemble d'électrons et d'atomes sous forme d'une équation d'onde par *Erwin Schrödinger* était dans les années vingt. Cette équation est la clé de la physique quantique. Mais malheureusement, sa solution exacte existe seulement pour des systèmes atomiques ou moléculaires comportant un seul électron. Et comme pour la majorité des cas chaque particule est en interaction avec toutes les autres particules du matériau, l'équation de Schrödinger devient compliqué et la résolution mathématique de cette équation est impossible alors la solution doit être approchée.

Une des méthodes les plus utilisées pour résoudre le problème est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) de l'anglais *Density Functionnal Theory*, développée par Hohenberg et Kohn [2]. Plusieurs raisons ont contribué à sa popularité :

- Cette théorie inclut une grande part de corrélation électronique dans son formalisme.
- La méthode peut être appliquée à tout type de système : covalent, ionique ou métallique.
- Les ressources informatiques requises sont moins importantes que pour les autres calculs, rendant ainsi accessibles les études des systèmes moléculaires de plus grandes tailles. Ainsi, le système de particules peut être décrit à partir de données fondamentales : le paramètre du réseau et le numéro atomique des éléments.

Les principales idées de la physique sont introduites dans ce chapitre commençant par l'équation de Schrödinger; on a discuté par la suite les approximations utilisées pour résoudre et simplifier ce problème.

Après, on a présenté les théorèmes constituant les fondements de la DFT « Hohenberg-Khon » basés sur le concept de la densité électronique qui remplace la fonction d'onde. Puis, on est passé au terme d'échange-corrélation dont on a défini et détaillé les principales approximations utilisées. En fin, la résolution des équations de Kohn et Sham sera présentée.

1. L'expression de l'Hamiltonien :

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : les ions (noyaux) lourds de charge positive et les électrons légers de charge négative. Le problème théorique fondamental de la physique du solide est de comprendre l'organisation intime de ces particules à l'origine de leurs propriétés. Mais dans ce cas, il semble clair que ce problème ne peut être **résolu** par la mécanique classique et donc il faut faire appel à la mécanique quantique se basant sur la résolution de l'équation de Schrödinger qui décrit l'évolution de la fonction d'onde contenant toutes les informations concernant le solide étudié:

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

Avec :

H : l'opérateur Hamiltonien du système.

Ψ : La fonction d'onde décrivant l'état du système et E son énergie totale.

D'une manière générale, on cherche à modéliser un système quantique formé de N noyaux et de n électrons en interaction coulombienne. On détermine l'état fondamental d'un système quantique en résolvant l'équation de Schrödinger sous la forme suivante :

$$H = T_N + T_e + V_{N-N} + V_{N-e} + V_{e-e} \quad (\text{II. 2})$$

Où :

T_N : L'énergie cinétique des noyaux définie comme suite :

$$T_N = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{R_i}^2}{M_i} \quad (\text{II. 3})$$

Avec : M_i masse du noyau i se trouvant à la distance R_i

T_e : L'énergie cinétique des électrons.

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{r_i}^2}{m_e} \quad (\text{II. 4})$$

Avec : m_e masse de l'électron se trouvant à la distance r_i

V_{N-N} : L'énergie potentielle d'interaction noyau-noyau.

$$V_{N-N} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{II. 5})$$

V_{N-e} : L'énergie potentielle d'interaction noyau-électron.

$$V_{N-e} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{II. 6})$$

V_{e-e} : L'énergie potentielle d'interaction électron-électron.

$$V_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II. 7})$$

Le traitement du problème à N corps en mécanique quantique, consiste en la résolution de l'équation de Schrödinger exacte où la fonction d'onde globale dépend de 3 coordonnées de toutes les particules et du temps, chose extrêmement difficile, voire impossible, car la mécanique quantique moderne ne dispose d'aucune méthode pour résoudre des problèmes quand les particules sont en grand nombre dans le système. Cette équation sera simplifiée par plusieurs approximations qu'on verra par la suite et qui ont dû être introduites afin que l'équation puisse être résolue.

2. L'Approximation de Born-Oppenheimer :

La première approximation introduite pour résoudre l'équation de Schrödinger est celle proposée par *Max Born* (1882-1970) et *Robert Oppenheimer* (1904-1967), elle consiste à traiter les électrons et les noyaux d'une façon séparée. C'est une approximation adiabatique « approximation adiabatique de BO » [3] qui se base sur l'idée que le rapport entre la masse de l'électron et celle de n'importe quel noyau est très faible [4].

Vu que les électrons sont très légers par rapport aux noyaux, ils peuvent se déplacer dans le solide beaucoup plus rapidement. Alors, le mouvement de noyaux est négligeable ce qui

implique que leur énergie cinétique est nulle et l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux devient constante et est prise comme une nouvelle origine des énergies [5]. Cette approche conduit à un Hamiltonien qui est réduit aux termes de l'énergie cinétique du gaz d'électron T_e , l'énergie potentielle due à la répulsion entre les électrons V_{ee} et le potentiel externe V_{ex} créé par les noyaux dans le quel se déplacent les électrons [6].

Soit :

$$H = T_e + V_{e-e} + V_{ext} \quad (\text{II.8})$$

L'organigramme suivant traduit la résolution de l'équation de Schrödinger par l'approximation de Born-Oppenheimer:

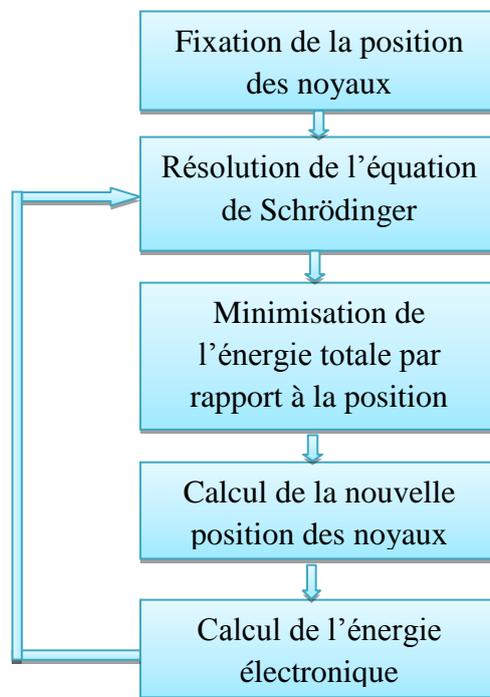


Figure II.1 Algorithme de la résolution par l'approximation de Born-Oppenheimer.

Le degré de complexité est significativement réduit par cette approximation. Ainsi, l'équation obtenue (II.8) est plus simple que l'originale (II.1) mais elle reste toujours très difficile à résoudre à cause des interactions électron-électron. C'est la raison pour laquelle d'autres approximations sont nécessaires pour pouvoir résoudre cette équation. L'une de ces approximations est celle de *Hartree* [7].

3. L'Approximation de Hartree-Fock :

L'approximation de *Douglas Hartree*(1927) est basée sur l'hypothèse d'électron libre, qui considère que les électrons sont indépendants et chacun d'eux se déplace dans le champ créé par les autres électrons. Cela se traduit par une fonction d'onde électronique totale du système considérée comme un produit de fonctions d'onde mono-électronique :

$$\Psi = \Psi_1(r_1) \cdot \Psi_2(r_2) \dots \Psi_N(r_N) \quad (\text{II.9})$$

Cette équation n'obéit pas au principe d'exclusion de *Pauli* c'est-à-dire que les solutions de l'hamiltonien ne sont pas antisymétriques par rapport à l'échange de deux électrons quelconques (il n'y a pas l'apparition d'un signe négatif dans la fonction d'onde lors de l'échange $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_i, \dots, r_j, \dots, r_N) = -\Psi(r_1, r_2, \dots, r_j, \dots, r_i, \dots, r_N)$), autrement dit : la probabilité que deux électrons se trouvent à la même position et en même temps est différente de 0.

L'approximation de *Hartree-Fock* a été introduite par *Fock* en 1930 en remplaçant les fonctions d'ondes de Hartree par un déterminant de Slater exprimant les fonctions multi-électroniques. Ce déterminant est d'ordre N formé sur N spin orbitales distinctes qui sont des fonctions mono-électroniques des variables d'espace et de spin. L'échange électronique est pris en compte dans la présente approximation. Par contre, la corrélation électronique dynamique qui résulte de l'influence du mouvement des électrons sur l'électron de référence est ignorée. Il existe d'autres méthodes résolvant l'équation de Schrödinger, mais elles sont utilisées beaucoup plus en chimie quantique pour le traitement des molécules [8], tandis qu'elles sont moins précises pour les solides. Cependant, la méthode appliquant la théorie de la fonctionnelle de la densité s'avère bien plus adaptée, précise et puissante.

4. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) :

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) de l'anglais *Density Functional Theory* a été conçue et appliquée aux problèmes de l'état solide pour plusieurs raisons qui sont :

- Cette méthode peut être appliquée à tout type de système : covalent, ionique ou métallique.

- Les ressources informatiques requises sont moins importantes que pour les autres calculs, rendant ainsi accessibles les études des systèmes moléculaires de plus grandes tailles.

Tandis que les autres méthodes de calcul (comme c'est le cas de la méthode Hartree-Fock) expriment l'énergie du système comme une fonctionnelle de sa fonction d'onde ψ , dans les méthodes DFT l'énergie est une fonctionnelle de la densité électronique (ρ) du système. Un des grands attraits des méthodes DFT est de résoudre l'équation de Schrödinger en ne faisant intervenir que l'observable ρ .

Les premières idées de la théorie de la fonctionnelle de la densité étaient introduites dans les travaux de *Thomas* [9] et *Fermi* [10] en 1927. En 1964 [11] les théorèmes fondamentaux d'Hohenberg et Kohn ont été établis. Ces derniers ont prouvé que la structure électronique est entièrement déterminée par sa densité électronique.

4.1. Les Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) proposée par Thomas et Fermi est basée sur les deux théorèmes de Pierre Hohenberg et Walter Kohn [11] qui l'ont développée en une théorie exacte et qui est valable pour tout système de particules en interaction évoluant dans un potentiel externe.

1. Le premier théorème montre que l'énergie totale E d'un système à n électrons en présence d'un potentiel externe $V_{ext}(r)$ peut être déterminée uniquement par sa densité électronique $\rho(r)$ et peut être écrite sous la forme:

$$E(\rho) = F(\rho) + \int \rho(r) V_{ext}(r) d r \quad (\text{II. 10})$$

Où

$$F[(\rho)] = T[(\rho)] + V_{e-e}[(\rho)] \quad (\text{II. 11})$$

$F(\rho)$ est une fonction universelle de la densité électronique ρ et indépendante du potentiel externe, T est l'énergie cinétique et V_{e-e} l'énergie d'interaction électron-électron.

2. Dans le second, les auteurs montrent que la vraie densité de l'état fondamental n'est que celle qui minimise l'énergie $E(\rho)$ et toutes les autres propriétés sont également une fonctionnelle de cette densité.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{II. 12})$$

Malheureusement, il n'existe pas une formulation exacte de la fonctionnelle $F(\rho)$ et les équations correspondantes ne peuvent pas être résolues, pour y corriger plusieurs approximations ont été rapportées à la DFT .

4.2. Les équations de Kohn et Sham :

La proposition de Walter Kohn et Lu Sham (KS) [12] d'une méthode pratique qui permettait l'utilisation de la théorie de la fonctionnelle de la densité était en 1965. Cette méthode repose sur l'idée de considérer l'équivalence entre un système réel d'électrons en interaction (impossible à résoudre analytiquement) dans un potentiel extérieur $V(r)$ et un système d'électrons sans interaction (fictif) dans un potentiel effectif V_{eff} . Et qui ont la même densité électronique Par conséquent, la fonctionnelle de l'énergie peut être exprimée comme suit :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II. 13})$$

Où :

- $T_0[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie cinétique du gaz électronique sans interaction.
- $E_H[\rho(\vec{r})]$ désigne le terme de Hartree des électrons.
- $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange – corrélation.

Donc, l'énergie d'échange-corrélation $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ prend en compte la différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons sans interaction ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree.

Alors d'après l'approche de Kohn et Sham l'équation de Schrödinger à résoudre est la suivante :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(r) \right) \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (\text{II. 14})$$

Où le potentiel effectif est défini par:

$$V_{eff}(r) = V_H[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] \quad (\text{II. 15})$$

Avec :

- $V_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr'$ est le potentiel de Hartree des électrons.

- $V_{xc}[\rho(r)] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)}$ est le potentiel d'échange et de corrélation.

Et $\varphi_i(r)$ sont les états d'une seule particule et la densité électronique $\rho(r)$ est donnée par la somme des orbitales occupées comme suit :

$$\rho(r) = \sum_{occup} \varphi_i^*(r) \varphi_i(r) \quad (\text{II. 16})$$

Finalement, il faut donner une forme analytique à l'énergie d'échange et de corrélation E_{xc} pour résoudre le système d'équations (II.14).

4.3. La fonctionnelle d'échange et de corrélation :

Les approximations de *Hohenberg, Kohn et Sham* ont facilité la résolution du problème électronique dans le formalisme de la *DFT* en résolvant le système des équations de *Kohn et Sham* d'une manière *self-consistance*. Il ne reste donc qu'essayer de trouver une expression pour l'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ (ou celle du potentiel associé $V_{xc}[\rho(\vec{r})]$) qui se rapproche au maximum de celle qui est exacte.

La prise en compte de toutes les insuffisances qu'on a vu précédemment en les rassemblant dans le terme de l'énergie d'échange et corrélation E_{xc} été faite par *Kohn et Sham*.

Ces derniers ont essayé que cette contribution inconnue à l'énergie électronique du système fictif soit la plus petite possible. En réalité, E_{xc} est beaucoup plus petite, mais malgré ça, elle est encore une contribution importante tant que l'énergie de liaison de nombreux systèmes est d'environ la même grandeur que lui, de sorte qu'une description précise de l'échange-corrélation est essentielle pour la prédiction des propriétés de liaison [13].

Il existe trois types d'effets dans l'énergie d'échange et corrélation qui résultent des interactions entre les électrons: la corrélation dynamique, la corrélation non dynamique et l'échange.

L'effet de corrélation (appelé aussi corrélation de *Coulomb*) qui veut dire la corrélation entre les mouvements électroniques qui résulte de la répulsion inter-électronique coulombienne en $\frac{1}{r-r'}$ (D'où son appellation). Il correspond essentiellement à des effets de

corrélation pour les électrons de cœur. Contrairement à l'effet d'échange, cet effet est dû à la charge de l'électron mais il est indépendant du spin. La théorie de *Hartree-Fock* prend en considération cet effet.

L'effet d'échange ou appelé aussi la corrélation de *Fermi*, résultante de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale vis-à-vis de l'échange des coordonnées électroniques correspondant au principe d'exclusion de *Pauli* qui dit que la probabilité que deux électrons de même spin se retrouvent au même endroit est nulle. Cet effet est indépendant de la charge de l'électron et est pris en considération dans l'approximation d'*Hartree-Fock* dans laquelle le déterminant antisymétrique de *Slater* représente la fonction d'onde.

Le troisième effet est dû au fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de la correction de «*self-interaction* », qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électron [14].

Le terme d'échange et de corrélation tient en compte en plus de ce qui a été expliqué de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel (malgré que les densités des deux systèmes sont les mêmes, l'indépendance artificielle des fonctions d'ondes implique que les énergies cinétiques sont différentes).

Enfin plusieurs approximations ont été proposées pour mieux traiter les effets d'échange et de corrélation inclus dans $E_{xc}[\rho(r)]$.

4.3.1. L'Approximation de la densité locale LDA :

L'approximation de la densité locale *LDA* (*Local Density Approximation*) [15] qui est l'expression la plus simple du terme d'échange et de corrélation basée sur l'hypothèse que l'énergie d'échange et corrélation est dépendante seulement de la densité électronique en un point r en négligeant toutes autres influences (causées par l'homogénéité du système), la densité varie très lentement avec le point r .

Elle consiste à considérer que l'énergie $E_{xc}[\rho(r)]$ d'un gaz inhomogène sur des parties infinitésimales est équivalente à celle d'un gaz homogène d'électrons c'est-à-dire un gaz d'électrons en interactions où la densité $\rho(r)$ est constante.

L'énergie d'échange-corrélation totale $E_{xc}[\rho(r)]$ s'exprime alors comme suit :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int [\rho(\vec{r})] \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II. 17})$$

Avec $\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$ est l'énergie d'échange-corrélation d'un gaz d'homogène d'électrons.

A partir de $\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$, ça sera possible on peut d'obtenir le potentiel d'échange et corrélation d'une façon variationnelle comme suit :

$$V_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta\{\rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}^{LDA}\rho(\vec{r})\}}{\delta\rho(\vec{r})} \quad (\text{II. 18})$$

La fonction $\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$ peut-être décomposée en une contribution d'échange $\varepsilon_x[\rho(r)]$ et celle de corrélation $\varepsilon_c[\rho(r)]$:

$$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II. 19})$$

L'échange électronique contribue à l'approximation de la densité locale par une fonctionnelle d'énergie d'échange formulée précisément par *Dirac* [16] :

$$\begin{aligned} E_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] \\ = -C_x \int \rho^{4/3}(\vec{r}) d\vec{r} \end{aligned} \quad (\text{II. 20})$$

$$\text{Et} \quad \varepsilon_x^{LDA}[\rho] = -C_x \rho^{1/3}(\vec{r}) \quad (\text{II. 21})$$

$$\text{Avec} \quad C_x = -\frac{3}{4} \sqrt[3]{3/\pi} \quad (\text{II. 22})$$

ε_x^{LDA} peut être exprimée en fonction de la distance inter-électrons moyenne r_s rayon de *Seitz*, défini en unité atomique :

$$r_s = \sqrt[3]{3/4\pi\rho} \quad (\text{II. 23})$$

On aura alors :

$$\varepsilon_x^{LDA}[\rho] = -\frac{3}{4} \sqrt[3]{9/4\pi^2} \frac{1}{r_s} = -\frac{0.458}{r_s} \text{ (u. a)} \quad (\text{II. 24})$$

Concernant l'énergie de corrélation, plusieurs paramétrisations ont été proposées [17-19].

ε_c^{LDA} a été estimée en premier par *Wigner* ainsi :

$$\varepsilon_c^{LDA}[\rho] = -\frac{0.44}{r_s + 7.8} \quad (\text{II. 25})$$

Les résultats les plus précis sont basés sur la simulation quantique de *Monté-Carlo* qui a été effectuée par *Ceperly* et *Alder* [20] , et était paramétrée par *Perdewe* et *Zunger*[19] comme suit [21]:

$$\begin{aligned} \varepsilon_c^{LDA}[\rho(\vec{r})] &= -0.048 + 0.0311 \ln r_s - 0.0116 r_s + 0.002 r_s \ln r_s & r_s < 1 \\ \varepsilon_c^{LDA}[\rho(\vec{r})] &= \frac{-0.1423}{1 + 1.0529 \sqrt{r_s} + 0.3334 r_s} & r_s > 1 \end{aligned}$$

Il existe d'autres paramétrisations pour l'énergie de corrélation d'un gaz d'électrons homogène dont celles de *Kohn* et *Sham* [9] , *Hedin* et *Lundqvist*[20] et *Perdew* et *Wang* [21].

Il existe une autre version de la *LDA* où le spin électronique est pris en compte: c'est l'approximation de la densité de spin locale *LSDA*, en conséquence l'énergie d'échange sera une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas : [22]

$$E_{xc}^{LSDA}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), \rho(\vec{r})] dr \quad (\text{II. 26})$$

$$\text{Avec } \varepsilon_{xc} = \varepsilon_{xc}^{hom}(\rho(\vec{r})) \quad (\text{II. 27})$$

La *LDA* donne généralement de très bons résultats concernant les propriétés structurales, le paramètre de maille et les constantes élastiques. Mais pour les systèmes où l'inhomogénéité de la densité est plus forte comme c'est le cas pour les atomes, les molécules isolées, les résultats sont moins bons. On note aussi que la *LDA* surestime les énergies de liaisons et sous-estime les gaps énergétiques. Ces erreurs résultent du modèle du gaz d'électrons uniforme, elle n'est juste que dans la limite d'une distribution de densité variant très lentement.

4.3.2. L'Approximation du Gradient Généralisé GGA :

L'influence des variations de la densité autour d'un point r sur l'échange-corrélation a été négligé par l'approximation *LDA*, seule la densité est prise en compte dans la fonctionnelle.

Beaucoup d'approximations ont été introduite pour améliorer le traitement de l'échange corrélation proposé par la *LDA*.

Parmi ces approximations, celle du gradient généralisé (*Gradient Generalized Approximation GGA*) [22-27] qui prend en compte la non-homogénéité du gaz d'électrons. L'amélioration apportée à la *LDA* est que le terme d'échange et de corrélation est écrit en fonction de la densité électronique $\rho(r)$ et de son gradient $|\nabla\rho(r)|$, permettant la représentation de l'hétérogénéité de la densité électronique.

Ainsi l'expression de la fonctionnelle d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est la suivante :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] d^3\vec{r} \quad (\text{II. 28})$$

Telle que $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électron en interaction mutuelle de densité non uniforme. Comme dans la *LDA*, l'échange et la corrélation dans la *GGA* sont traitées séparément.

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] = E_x^{GGA}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] + E_c^{GGA}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] \quad (\text{II. 29})$$

Dans l'approximation *GGA*, la fonctionnelle d'échange est exprimée comme :

$$E_x^{GGA} = \int \rho(r) \varepsilon_x^{hom}[\rho(r)] f(\zeta) d^3r \quad (\text{II. 30})$$

Où ε_x^{hom} est l'énergie d'échange pour un gaz homogène d'électron et $f(\zeta)$ un facteur d'amélioration, avec ζ une variable sans dimension et qui est égale à :

$$\zeta = \frac{|\nabla\rho|^2}{[2(\pi^2)^{1/3}]^2 \rho^{5/3}} \quad (\text{II. 31})$$

Il existe de nombreuses fonctionnelles *GGA* qui sont utilisées dans les programmes de la *DFT*, on citera quelques-unes. Concernant l'échange: *Becke* 1986[28], *Perdew*[29], *Becke* 1988 [30], la *PBE* (*Perdew-Burke-Ernzerhof* 1996 [31]. Pour la corrélation, on a les travaux de *Perdew*[28], *Perdew-Wang*[29] et *PBE* [31].

Comparée à la *LDA*, l'approximation du gradient généralisé *GGA* a augmenté la précision des calculs, particulièrement l'énergie de liaison des molécules. Elle conduit à la surestimation des paramètres de maille ainsi qu'à la diminution des énergies de cohésion.

D'autres approches ont été proposées pour améliorer la *LDA* telles que *LDA+U*[32] et *GW*[33].

Par la suite, on présentera les méthodes dérivées de la GGA dont on a utilisé dans nos calculs: *PBE-GGA*, *mBJ-GGA*, *EV-GGA*.

4.3.2.1. L'Approximation PBE-GGA :

La *PBE-GGA* (*Perdew- Burke-ernzerhof*) [31] est l'une des approximations appliquée dans nos calculs, dont l'expression du terme de l'échange est la suivante :

$$E_x^{PBE}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_x^{PBE}[\rho(\vec{r})] F_x(s) dr \quad (\text{II. 32})$$

Avec $F_x(s) = 1 + k - \frac{k}{1+bs^2/k}$ est une fonction du radiant réduit s .

$$\text{Et } s = \frac{|\nabla\rho|}{2k_F\rho}, \quad k_F = \sqrt[3]{3\pi^2\rho}$$

$$k = 0.804 \quad \text{et} \quad b = 0.21951$$

La fonctionnelle de corrélation est comme suit :

$$E_c^{PBE}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) [\varepsilon_c^{LDA} + H(r_s, t)] dr \quad (\text{II. 33})$$

Où

$$H(r_s, t) = \gamma \log \left\{ 1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left[\frac{1+At^2}{1+At^2+A^2t^4} \right] \right\} \quad (\text{II. 34})$$

$$A = \frac{\beta}{\gamma} [\exp(-\varepsilon_c^{LDA}/\gamma) - 1]^{-1}, \quad t = \frac{|\nabla\rho|}{2k_s\rho}, \quad k_s = \sqrt{2k_F/\pi}$$

$$\gamma = 0.031090690869 \quad \text{et} \quad \beta = 0.066724550$$

La détermination des paramètres qui apparaissent dans ces équations se fait à partir de diverses conditions. Ces dernières ont été données par *Perdew et al* [31].

4.3.2.2. L'Approximation WC-GGA :

Bien que la *PBE-GGA* ait donné une amélioration intéressante, la *WC-GGA* développée par *Z. Wu* et *R. E. Cohen* [34]. Ils ont proposé une nouvelle fonctionnelle en combinaison avec l'approximation PBE présentant de meilleurs résultats notamment pour les propriétés structurales.

Par rapport à la LDA, cette approximation a apporté une amélioration significative principalement pour le module de compressibilité et les paramètres de maille des solides.

4.3.2.3. L'Approximation EV-GGA :

On a vu précédemment que le gap énergétique est sous-estimé par les deux approximations LDA et GGA aussi bien que par les dérivées de cette dernière (la PBE-GGA et la WC-GGA). Cela est dû principalement au terme de corrélation qui est trop simple. Ce problème a été résolu par *Engel et Vosko* [35]. Ces derniers ont prouvé que la GGA proposée par Perdew et Wang n'améliore pas significativement le potentiel d'échange donné par la correction du gradient de plus bas ordre. En revanche, il présente une excellente reproduction des énergies d'échange atomiques, qui s'avèrent principalement dues à l'annulation des erreurs locales, d'où la correction apportée au terme de corrélation, en mixant le second ordre du gradient généralisé avec le terme exacte de corrélation de *Hartree-Fock*.

Donc, en appliquant cette nouvelle version EV-GGA, le calcul du gap s'avère significativement amélioré.

4.3.2.4. L'Approximation du potentiel modifié mBJ-GGA :

Les approximations LDA et GGA et ses dérivées ont donné une bonne estimation qualitative de la structure électronique. Elles ont présenté de bons résultats concernant les propriétés de l'état fondamental. Par contre, Concernant les propriétés de l'état excité (par exemple la bande interdite), ces approches ont échoué de leurs présenter une évaluation quantitative.

En effet, la LDA et GGA sous-estiment le gap de plusieurs semi-conducteurs et isolants. Pour plus d'amélioration concernant les calculs du gap, *Tran et Blaha* [36] ont proposé récemment d'utiliser l'utilisation d'une version modifiée de la fonctionnelle de *Becke et Johnson* [37] (d'où on l'appelle *modified Becke-Johnson mBJ*) dans la DFT. Le potentiel de *Becke-Johnson* s'écrit comme suit :

$$V_{X,\sigma}^{Bj}(r) = V_{X,\sigma}^{BR}(r) + \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad (\text{II. 35})$$

Où : $\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2$ est la densité électronique.

$t(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla \psi_i^*(r) \cdot \nabla \psi_i(r)$ est la densité de l'énergie cinétique.

$V_{x,\sigma}^{BR}(r) = -\frac{1}{b_\sigma(r)} \left(1 - e^{-x_\sigma(r)} - \frac{1}{2} x_\sigma(r) e^{-x_\sigma(r)}\right)$ est le potentiel d'échange de *Becke et Roussel BR* [38], qu'avait été proposé pour modeler le potentiel de *Coulomb* créé par l'échange du trou.

$b_\sigma(r) = [x^3 e^{-x} / (8\pi\rho)]^{1/3}$ et x_σ peut être déterminé à partir d'une équation contenant ρ , $\nabla\rho$, ρ et t .

σ indique le spin.

Pour le potentiel d'échange *BR*, Ils ont remplacé le potentiel d'échange de *Becke Roussel* V_x^{BR} par le potentiel d'échange de *Slater* V_x^{Slater} . Les deux potentiels sont presque identiques pour les atomes [38]. La modification principale de *Tran et Blaha* [36] se trouve au niveau de l'apparition du paramètre c dans la formule de la fonctionnelle dans l'équation (II-35) pour une dépendance linéaire du gradient réduit $\nabla\rho/\rho$.

Le paramètre c est donné par :

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \{|\nabla\rho(r')|/\rho(r') d^3r'\} \right)^{1/2} \quad (\text{II. 36})$$

Où α et β sont des paramètres libres et ont comme valeurs -0.012 et $1.023 \text{ Bohr}^{\frac{1}{2}}$ respectivement [39], et V_{cell} est le volume d'une cellule unitaire.

Le potentiel modifié *BJ* (de l'équation II-35) est donne par la forme améliorée suivante :

$$V_{x,\sigma}^{BJ}(r) = cV_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}} \quad (\text{II. 37})$$

Généralement, le gap augmente avec le paramètre c [39].

En conclusion, l'approximation *mBJ* fait élargir le gap énergétique, et donc s'approche bien de l'expérience [40], contrairement aux approximations *LDA* et les *GGA*s qui donnent des gaps étroits. Les gaps obtenus par *mBJ* couvrent un intervalle de différents systèmes qui s'étend des semi-conducteurs à petits gaps jusqu'aux isolants à larges gaps (ex. le gap de Ne qui vaut 22 eV) [36]. On note que le potentiel modifié de *Becke et Johnson(BJ)* est un potentiel d'échange qui prend en considération l'échange des trous.

Le potentiel d'échange BJ a été implémenté, d'une manière auto-cohérente, dans le code *WIEN2K* [40,41] accompagné du potentiel de corrélation qui sera calculé depuis une des versions de la *GGA* (dans nos calculs, nous avons utilisé celui de la *PBE-GGA*, *EV-GGA* et *mBJ-GGA*) [22].

4.4. La résolution des équations de Kohn-Sham :

Une fois l'énergie d'échange-corrélation obtenue, on calcule l'énergie totale du système selon l'équation (II-13). Puis, on minimise cette énergie en utilisant des algorithmes qui diagonalisent la matrice *hamiltonienne* par itérations successives. Pour faire cela, on est obligé de passer par la résolution des équations de *Kohn-Sham* (II-14) qui nécessite, comme premier pas, le choix d'une base pour les fonctions d'ondes que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire des orbitales de *Kohn-Sham* qui s'écrivent sous la forme [22]:

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_j C_{ij} \phi_j(\vec{r}) \quad (\text{II. 38})$$

Où les fonctions $\phi_j(\vec{r})$ sont les fonctions de base et les C_{ij} sont les coefficients de développement.

La résolution des équations de *Kohn-Sham* revient alors à la détermination des coefficients C_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. Pour simplifier les calculs, en appliquant la résolution des équations de *Kohn-Sham* aux points de haute symétrie dans la première zone de *Brillouin*, les calculs seront énormément simplifiés. La résolution se déroule d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent (**Figure II.2**) résumée en quelques étapes:

Cette résolution se fait, comme c'est indiqué au-dessus, d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent schématisé par l'organigramme de la figure (II-1).

On commence par injecter une densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S)C_i = 0 \quad (\text{II. 39})$$

Où Telles que H : la matrice *hamiltonienne*

S : la matrice de recouvrement.

Ensuite, une nouvelle densité de charge ρ_{out} construite à base des vecteurs propre de l'équation séculaire (II.39) est calculée et ceci en utilisant la densité de charge totale obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (II-16).

Si l'on n'atteint pas la convergence les calculs ne convergent pas, on mélange les deux densités de charge ρ_{in} et ρ_{out} seront mélangées de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{II. 40})$$

i représente la $i^{\text{ème}}$ itération et α un paramètre de mixage. Cette procédure est poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit atteinte.

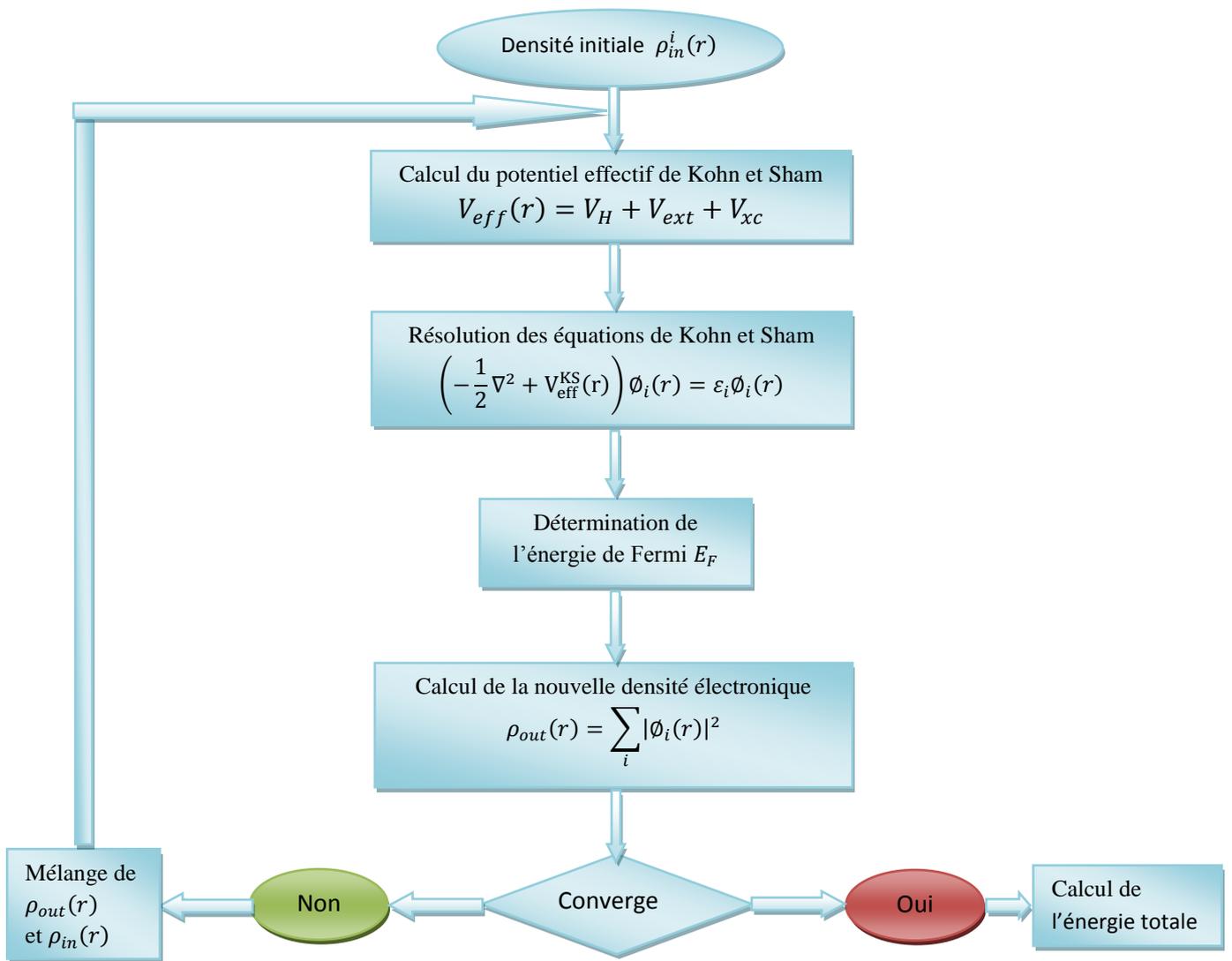


Figure II.2: Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT.

Conclusion :

La détermination des propriétés physiques (précisément structurales et électroniques) est effectuée en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité qui s'est montrée fiable, rapide et efficace et ceci pour l'ensemble des éléments du tableau périodique allant de la molécule au cristal.

Plusieurs techniques calculant la structure électronique se basant sur la DFT ont été mises au point ces derniers temps, notamment, les méthodes de premier principe utilisés comme outil permettant la prédiction de nouveaux matériaux ainsi qu'à la détermination des propriétés structurales et électroniques des systèmes de taille importante.

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) qui sera décrite au chapitre suivant est l'une des méthodes ab-initio donnant des résultats comparables aux résultats expérimentaux.

Références bibliographiques:

- [1] N. Bohr, *Philos. Mag.* 26, 1 (1913).
- [2] P. Hohenberg, W. Kohn: *Phys. Rev. B* 136. 864 (1969).
- [3] R. G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, Oxford, 1989.
- [4] W. Kohn, *Rev. Mod. Phys.* 71 (1999) 12531266.
- [5] Frank Jensen, *Introduction to Computational Chemistry 2nd ed*, Wiley (2007).
- [6] J. M. Thijssen, Delft University of Technology, *Computational Physics*, Cambridge University press (1999).
- [7] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2K: An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for calculating Crystal properties (Vienna University of Technology, Austria, (2008).
- [8] J. C. Slater, “*Quantum Theory of Molecules and Solids*”, V2, Ch. 8 (1965).
- [9] D. D. Koelling and B. Harmon, *J. Phys. C* 10, 3107 (1977).
- [10] D. Singh, *Planes waves, pseudo-potentials and the LAPW method*, (Kluwer Academic Publishers 1994).
- [11] O. K. Andersen, *Phys. Rev B* 12, 3060 (1975).
- [12] W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev.* 140, A1133 (1965).
- [13] Wolfram Koch, Max C. Holthausen, *A Chemist’s Guide to DFT. Second Edition* (Wiley-VCH Verlag, Germany 2001).
- [14] S. Lardjane, Thèse de Doctorat, Etude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du semi-conducteur magnétique dilué :ZnO dopé au Cobalt, Université de Tlemcen (2014).
- [15] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 81, (1951) 385.
- [16] P. A. M. Dirac, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 26 (1930) 376.
- [17] U. Van. Barth and L. Hedin, *J. Phys. C* 5(1972) 1629.

- [18] S. H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, *Can. J. Phys.* 58 (1980) 1200.
- [19] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23 (1981) 5048.
- [20] D. M. Ceperly and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* B 23 (1980).
- [21] L. Hedin and B. Lundqvist, *J. Phys. C* 4, (1971) 2064.
- [22] H.I.Berrezoug, Thèse de Doctorat, Evolution des propriétés électroniques et optiques de l'oxyde du zinc en fonction du dopage et du codopage en galium et en aluminium utilisés comme des oxydes conducteurs transparents , UniversitéA.Belkaid Tlemcen (2017).
- [21] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45, (1992) 13244.
- [22] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* 33, (1986) 8822.
- [23] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* 34, (1986) 7406.
- [24] A. P. Becke, *Phys. Rev. A* 38, (1988) 3098.
- [25] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 33, (1986) 8800.
- [26] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 46, (1992) 6671.
- [27] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, (1996) 3865.
- [28] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 84 (1986) 4524.
- [29] J. P. Perdew, *Electronic Structure of Solids*, P. Ziesche et H. Eschrig (Ed.), Akademie Verlag, Berlin, 1991.
- [30] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* 38 (1988) 1988.
- [31] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [32] V.I.Anisimov, J.Zaanen and O .K.Andersen, *Phys.Rev.B* 44, (1991) 943.
- [33] G. Onida, L. Reining, R. Del Sol and W . Andreoni, *Phys.Rev.Lett.* 75, (1995) 818.

- [34] Z. Wu and R. E. Cohen, Phys. Rev. B 73, (2006) 235116.
- [35] E. Engel, S. H. Vosko, Phys. Rev. B 47 (1993) 13164.
- [36] Tran F, Blaha P. Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semi local exchange-correlation potential. Phys. Rev. Lett. 102, (2009)226401-226404.
- [37] A. D. Becke, E. R. Johnson. A simple effective potential for exchange. J. Chem. Phys.;124;(2006)221101-221104.
- [38] A. D. Becke and M. R. Roussel, Phys. Rev. A 39, (1989) 3761.
- [39] D. Koller, F. Tran, P. Blaha . Merits and Limits of the modified Becke-Johnson exchange potential, Phys. Rev. B83, (2011) 195134-195144.
- [40] F. Tran, P. Blaha and K. Schwarz, J. Phys. Condens. Mater 19, (2007) 196208.
- [41] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2K: An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for calculating Crystal properties (Vienna University of Technology, Austria, 2008).

CHAPITRE III

*LA METHODE DES ONDES PLANES
AUGMENTEES LINEARISEES
(FP-LAPW)*

1. Les méthodes LAPW :

La détermination des diverses propriétés des solides se fait en utilisant des méthodes de calcul divisées en trois types selon les données utilisées.

- Les méthodes empiriques qui présentent des résultats expérimentaux.
- Les méthodes semi-empiriques dans lesquelles l'équation de Schrödinger est résolue pour les systèmes à plusieurs électrons. Dans ce cas, les calculs nécessitent des données fondamentales et les résultats sont purement expérimentaux. Autrement dit, ces méthodes utilisent des données ajustées sur des résultats expérimentaux.
- Les méthodes ab-initio dans lesquelles les calculs utilisent uniquement des données fondamentales.

Plusieurs chercheurs ont développés des méthodes basées sur des concepts purement théoriques où les calculs utilisent comme entrées les premières informations qu'on a sur les interactions entre les électrons et les noyaux des atomes qui constituent le solide d'où l'appellation « méthodes de premier principe ».

Il existe plusieurs méthodes de calcul des propriétés des solides ayant tous un point en commun qui est la résolution de l'équation de Kohn et Sham de façon auto-cohérente. Parmi les méthodes numériques utilisant les calculs ab-initio celle des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total.

1.1. Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées + Orbitales locales à Potentiel Total [FP-LAPW+lo] :

En connaissant les fonctionnelles d'échange et corrélation, on peut résoudre théoriquement les équations de Kohn et Sham. Mais cette résolution n'est pas évidente dans le cas d'un système constitué d'un important nombre d'électrons qui circulent dans un potentiel effectif généré par un nombre de noyaux ou d'ions assez élevé.

Il faut donc faire appel à des méthodes numériques complexes. Le code utilisé dans la présente thèse est le code Wien2k [1] employant la méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées plus les Orbitales Locales et à Potentiel Total (Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave + Local Orbitals, FP-L/APW+lo) [1]. Cette dernière est utilisée pour résoudre les équations de Kohn et Sham de la DFT.

Pour plus de clarté, nous commençons par présenter la méthode des ondes planes augmentées (APW), ensuite nous présentons la méthode des ondes planes linéarisées et la méthode des ondes planes augmentées plus les orbitales locales.

1.2. Méthode des ondes planes augmentées (APW) :

En 1937, *Slater* [2] a développé la méthode APW (Augmented Plane Wave) en introduisant comme fonctions de base des ondes planes augmentée résolvant les équations à un électron, qui correspondent aujourd'hui aux équations de *Kohn-Sham*.

Il a remarqué que :

- D'une part, au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'ondes sont de la forme «Muffin- Tin » (MT), qui sont similaires à ceux d'un atome; leur symétrie est sphérique à l'intérieur de toute sphère MT de rayon R . [3].
- D'une autre part, dans l'espace entre les atomes (région interstitielle), le potentiel et les fonctions d'ondes peuvent être considérés comme étant lisses [3]

Selon cette approximation, les fonctions d'onde des électrons dans le cristal sont alors développées dans des bases différentes selon la région considérée: Solutions radiales de l'équation de *Schrödinger* à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle (**Figure III.1**) [3].

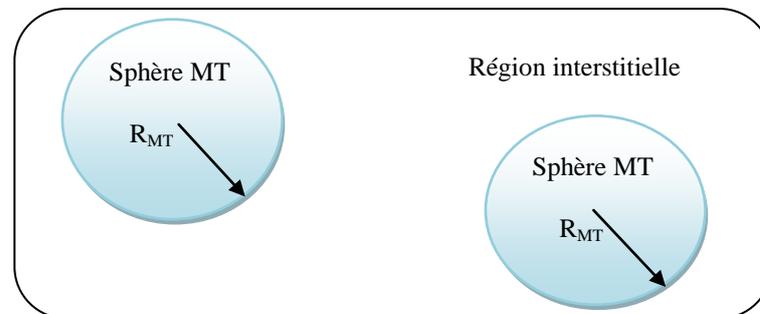


Figure III.1 : Division de la cellule unitaire en sphères atomiques et régions interstitielles.

D'après l'approximation *muffin-tin*, la fonction d'onde (r) est de la forme :

$$\left\{ \begin{array}{ll} \varphi(r) = \sum_{l,m} A_{l,m} U_l(r) Y_{l,m}(r) & r < R_{MT} \\ \varphi(r) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(K+G)r} & r > R_{MT} \end{array} \right. \quad (\text{III. 1})$$

Où $\varphi(r)$: la fonction d'onde.

Ω : le volume de la cellule unitaire

$A_{l,m}$ et C_G : les coefficients de développement

$Y_{l,m}(r)$: les harmoniques sphériques

$U_l(r)$: la solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale donnée par:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{III. 2})$$

$V(r)$ est la composante sphérique du potentiel dans la sphère (potentiel *Muffin-Tin*).

E_l est l'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales définies par cette équation sont orthogonales à n'importe quel état propre du cœur de la sphère. Cette orthogonalité disparaît à la limite de la sphère [4] comme le montre l'équation de *Schrödinger* suivante [8]:

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (\text{III. 3})$$

Où U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 . Le recouvrement est construit par intégration par parties de cette équation.

Slater justifie ce choix en considérant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de *Schrödinger* lorsque le potentiel est constant, c'est-à-dire dans la région interstitielle, alors que dans le cas d'un potentiel sphérique lorsque E_l correspond à une valeur propre ce sont les fonctions radiales qui sont des solutions.

Pour assurer la continuité de la fonction (r) à la surface de la sphère MT , les coefficients A_m doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes se trouvant dans la région interstitielle. Ainsi, les expressions des coefficients sont de la forme :

$$A_{l,m} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega} U_1(R_{MT})} \sum_G C_G j_{l1}(|K + G|R_{MT}) Y_{lm}^*(\vec{K} + \vec{G}) \quad (\text{III. 4})$$

L'origine est prise au centre de la sphère de rayon R_{MT} , et ainsi les coefficients sont déterminés à partir des coefficients des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergie E_l sont appelés les coefficients variationnels de la méthode *APW*. Ainsi, les fonctions étiquetées par G deviennent compatibles aux fonctions radiales dans les sphères, et on obtient donc des ondes planes augmentées *APW*. Les fonctions *APW* sont des solutions de l'équation de Schrödinger pour les énergies E_l uniquement. De ce fait, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice G , ce qui signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie [8].

La méthode *APW* représente un problème concernant le dénominateur de la fonction $U_l(R_{MT})$, c'est-à-dire que le paramètre E_l peut prendre la valeur zéro à la surface de la sphère MT . Afin de résoudre ce problème, plusieurs modifications ont été apportées à la méthode *APW*, les plus répandues sont celles de *Koelling* [5] et *Andersen* [6].

Andersen a apporté une modification qui consiste à représenter les fonctions d'ondes à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie E_l , soit : $\dot{U}_l(r) = \frac{dU_l}{dE_l}$ qui est à l'origine de la méthode *LAPW*.

1.3. La méthode *LAPW* :

Les fonctions de base et leurs dérivés sont rendues continus selon qu'elles sont devenues des fonctions radiales à énergie E_l fixe, on se retrouve donc devant la méthode *LAPW* qui a vécu un grand succès après l'amélioration de la linéarisation introduite par *Andersen*. Nous citons dans ce qui suit quelques principes de la *LAPW* (les détails se trouvent dans l'ouvrage de *D. Singh* [7]).

Dans la méthode *LAPW*, à l'intérieur de la sphère atomique MT , les fonctions d'ondes sont présentées sous forme de combinaison linéaire des solutions radiales $U_l(r, E_l)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l(r, E_l)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U sont définies comme dans

l'équation (III-4) de la méthode *APW* et les fonctions dérivées \dot{U}_l doivent satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r, E_l) = U_l(r, E_l) \quad (\text{III. 5})$$

Les *LAPWs* sont des ondes planes dans la zone interstitielle de la cellule unitaire qui atteignent les fonctions radiales numériques à l'intérieur des sphères avec la condition que les fonctions de base et leurs dérivées soient continues à la frontière. Dans cette méthode, aucune approximation de forme n'est faite, raison pour laquelle on désigne souvent ce procédé par le « tout potentiel *LAPW* » (*full potential FP-LAPW*). Les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base de la méthode *FP-LAPW* [8] :

$$\left\{ \begin{array}{ll} \phi(r) = \sum_{l,m} [A_{l,m} U_l(r) + [B_{l,m} \dot{U}_l(r)] Y_{l,m}(r)] & r < R_{MT} \\ \phi(r) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(K+G)r} & r > R_{MT} \end{array} \right. \quad (\text{III. 6})$$

Où les coefficients B_{lm} correspondant à la fonction $\dot{U}_l(r)$ sont de même nature que les coefficients A_{lm} .

Dans la région interstitielle, les fonctions *LAPW* sont des ondes planes uniquement comme dans la méthode *APW*. Quant à l'intérieur des sphères, les fonctions *LAPW* sont mieux adaptées que les fonctions *APW*. En effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , la fonction radiale est mieux reproduite par une combinaison linéaire que par les fonctions *APW* constituées d'une seule fonction radiale.

Donc, en se basant sur la série de Taylor la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée et de l'énergie E comme suit:

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E, r) + 0 ((E - E_l)^2) \quad (\text{III. 7})$$

Telle que $0 ((E - E_l)^2)$ représente l'erreur quadratique énergétique.

La continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère *MT* est assurée par la méthode *LAPW*. Mais par rapport à la méthode *APW* reproduisant très correctement les fonctions d'ondes, les calculs par *LAPW* perdent leur précision en entraînant une erreur sur les

fonctions d'onde de l'ordre de $(E - E_l)^2$ et une autre sur les énergies de bande de l'ordre de $(E - E_l)^4$.

Malgré ces erreurs, les fonctions d'ondes augmentées linéarisées *LAPW* forment une bonne base pour obtenir toutes les bandes de valence dans un intervalle d'énergie relativement large et cela pour une seule valeur de l'énergie E_l . Si ceci est impossible, on peut diviser la fenêtre énergétique en deux parties, ce qui présente une grande simplification par rapport à la méthode *APW*. Généralement, si U_l prend la valeur nulle à la surface de la sphère, sa dérivée \dot{U}_l sera différente de zéro. De ce fait, le problème de continuité à la surface de la sphère *MT* dans la méthode *LAPW* est résolu.

La généralisation de la méthode *LAPW* a été proposée par *Takeda* et *Kubler* [9] en utilisant N fonctions radiales et leurs $(N-1)$ dérivées. Ils ont essayé d'éviter l'erreur liée à la linéarisation en correspondant chaque fonction radiale à son propre paramètre E_{li} . Pour $N=2$ et E_{l1} proche de E_{l2} , on retrouve la méthode *LAPW* standard. Alors que ces erreurs peuvent être diminuées pour $N>2$. Malheureusement, pour assurer la convergence, il faut utiliser des dérivées d'ordre élevé nécessitant un temps de calcul beaucoup plus grand que celui de la méthode *FP-LAPW* standard. Cette approche a été modifiée par *Singh* [10] en ajoutant des orbitales locales à la base utilisée sans augmenter l'énergie de *cut-off* des ondes planes.

1.4. Rôle des énergies de linéarisation E_l :

Les fonctions d'onde augmentées U_l et \dot{U}_l doivent être orthogonales aux états de cœur limités à la sphère *MT*. Mais cette condition n'est satisfaite que lorsqu'il n'y a pas d'états de cœur avec le même l . Par conséquent, il y a un risque que les états de semi-cœur et les états de valence se confondent. Ce problème n'est pas traité par la méthode *APW*, et l'utilisation de la méthode *FP-LAPW* nous oblige de choisir délicatement l'énergie E_l . Alors, on ne peut effectuer le calcul sans que E_l soit modifié. Dans de tels cas, la solution idéale est l'utilisation d'un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'existe pas dans tous les programmes, dans ce cas, il faut que le rayon de la sphère *MT* soit le plus grand possible.

Finalement, il est clair que les diverses énergies E_l devraient être définies indépendamment les unes des autres. Les bandes d'énergies ont des orbitales différentes.

Pour plus de précision du calcul de la structure électronique, E_l doit être choisie le plus proche possible de l'énergie de la bande si cette dernière a le même l .

1.5. La méthode LAPW+lo :

L'obtention des énergies de bandes précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l est le but principal de la méthode *LAPW*. Ces énergies sont choisies au voisinage du centre des bandes pour la majorité des matériaux. Mais il y a des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales 4f [11,12] et les métaux de transition [13,14]. Pour résoudre ce problème on doit utiliser un développement en orbitales locales [15].

La méthode *LAPW+lo* consiste à éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base et en modifiant les orbitales de la base de la *LAPW*. Son principe est le traitement de l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. Les orbitales locales ont été exprimé par *Singh* [10] sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions :

$$\left\{ \begin{array}{ll} \varnothing(r) = [A_{l,m} U_l(r, E_{l,1}) + B_{l,m} \dot{U}_l(r, E_{l,1}) + C_{l,m} U_l(r, E_{l,2})] Y_{l,m}(r) & r < R_{MT} \\ \varnothing(r) = 0 & r > R_{MT} \end{array} \right. \quad (\text{III. 8})$$

Tels que les coefficients C_{lm} sont de même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} définis précédemment.

Une orbitale locale est définie pour un l et un m donnés et aussi pour un atome donné sachant que dans la cellule unitaire, tous les atomes doivent être pris en compte et non seulement les atomes inéquivalents, elle est appelée locale parce qu'elle est nulle par tout sauf dans la sphère muffin tin les orbitales locales peuvent également être utilisées au-delà du traitement des états de semi-cœur pour améliorer la base vis-à-vis des bandes de conduction. L'origine du succès de la méthode de linéarisation est cette importante amélioration qu'elle a subie en permettant de l'étendre cette méthode à une catégorie de composés beaucoup plus large.

1.6. La méthode APW+lo :

La dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base représentait un problème dans la méthode *APW* le. Ce problème a été éliminé par la méthode *LAPW+lo* mais tout en laissant l'inconvénient d'utiliser une base de taille plus importante, et ainsi les deux méthodes *APW* et *LAPW+lo* acquièrent une limitation considérable.

L'utilisation d'une base combinant les avantages de la méthode *APW* et ceux de la méthode *LAPW+lo* a été proposé par *Sjösted, Nordström et Singh* [16]. Cette méthode est appelée la méthode des Ondes Planes Augmentées + orbitales locales *APW+lo* et qui correspond à une base indépendante de l'énergie et qui a presque la même taille que celle de la méthode *APW*. Elle combine les avantages de la méthode *APW* (considérer $U_l(r)$ pour une énergie E_i fixée en gardant l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres) et ceux de la méthode *APW+lo* (sachant qu'en utilisant une base d'énergies fixes on n'aura pas une bonne description des fonctions propres, on y ajoute donc des orbitales locales permettant d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

Une base de la méthode *APW+lo* est définie par l'association des deux types de fonctions d'onde suivants :

- Des ondes planes *APW* avec un ensemble d'énergies E_i fixées :

$$\left\{ \begin{array}{ll} \phi(r) = \sum_{l,m} [A_{l,m} U_l(r) + [B_{l,m} \hat{U}_l(r)] Y_{l,m}(r)] & r < R_{MT} \\ \phi(r) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(K+G)r} & r > R_{MT} \end{array} \right. \quad (\text{III. 9})$$

- Des orbitales locales différentes de celles de la méthode *LAPW+lo* définies par :

$$\left\{ \begin{array}{ll} \phi(r) = \sum_{l,m} [A_{l,m} U_l(r, E_{l,1}) + [B_{l,m} \hat{U}_l(r, E_{l,1})] Y_{l,m}(r)] & r < R_{MT} \\ \phi(r) = 0 & r > R_{MT} \end{array} \right. \quad (\text{III. 10})$$

L'utilisation d'une base mixte *LAPW* et *APW+lo* dans un calcul, peut être appliqué à différentes valeurs des nombres *l* ainsi qu'à différents atomes. Généralement, avec la base *APW+l*, on peut décrire soit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes prenant comme exemple les états *3d* des métaux de transition, soit les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base *APW+lo*. Le reste peut être décrit avec la base *LAPW* [17].

1.1. Concept de la méthode FP-LAPW :

Dans la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées à potentiel total *FP-LAPW* [18], aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel, ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en série de *Fourier* dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom « full-potential » [8]. Cette méthode assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère *MT* et le développe sous la forme suivante [8] :

$$\left\{ \begin{array}{ll} V(r) = \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \\ V(r) = \sum_k V_k e^{ikr} & r > R_{MT} \end{array} \right. \quad (\text{III. 11})$$

Et de la même manière, la densité de charge est développée sous la forme :

$$\left\{ \begin{array}{ll} \rho(r) = \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \\ \rho(r) = \sum_k \rho_k e^{ikr} & r > R_{MT} \end{array} \right. \quad (\text{III. 12})$$

1.2. Description générale du code de simulation WIEN2K :

Dans ce travail, nous avons utilisé comme code de simulation *WIEN2K* [19,20]. Il a été développé et publié par *Blaha P., Schwartz K., Sorintin P. et Trickey S. B.* en 1990 à l'institut de chimie des matériaux à l'université Technique de Vienne.

Le code *WIEN* a subi plusieurs mises à jour. Des versions du code *WIEN* original ont été développées (appelées selon l'année de leur apparition, *WIEN93*, *WIEN95*, *WIEN97*...) [8].

Le package *WIEN2K* est écrit en *FORTTRAN*, il fonctionne sous le système d'exploitation *LINUX*. Il est constitué de plusieurs sous programmes indépendants qui sont liés par *C-SHELL SCRIPT*. Ces programmes exécutent des calculs de structure électronique dans les corps solides en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité *DFT* [8].

Chacun d'eux effectue une étape bien précise des calculs. En commençant par la spécification du système à étudier (composition, structure cristalline, symétrie, etc....) passant par le calcul auto-cohérent (SCF calculations), et procédant aux calculs des caractéristiques électroniques et optiques du système en question (densité d'états, structure de bande etc....).

Il est possible de calculer plusieurs propriétés des matériaux en utilisant ce code, parmi lesquelles :

- Les bandes d'énergie, la densité d'état et l'énergie de Fermi.
- La densité d'électrons, la densité de spins et les facteurs de structure aux rayons *X*.
- L'énergie totale, les forces atomiques, les géométries d'équilibre et les optimisations de structure.
- La polarisation des spins (structure ferromagnétique, antiferromagnétique ou autre) et le couplage spin-orbite.
- Les spectres d'émission et d'absorption aux rayons *X*.
- Les propriétés optiques.

1.2.1. Paramètre de coupure : [23]

Dans le code *wien2k* [15] le paramètre de coupure *c* est le paramètre le plus important, car il définit le nombre des fonctions de base (la taille des matrices) correspondant au deuxième terme de l'équation (III.5). Ce paramètre contrôle bien la convergence des calculs présentant le produit entre la grandeur du plus grand vecteur d'onde *K* noté K_{\max} et le plus petit rayon des sphères atomiques R_{mt} dans la maille unitaire.

1.2.2. Echantillonnage de la zone de Brillouin : [22,23]

A priori le nombre de vecteurs \vec{K} appartenant à la zone de Brillouin est très grand, car il correspond au nombre de mailles du cristal. Il en résulte que formellement le nombre d'états propres de l'Hamiltonien est infiniment grand.

Afin de réduire le coût numérique du calcul de la densité et comme les solides sont caractérisés par des structures périodiques, dans le calcul ab-initio des matériaux, on essaye toujours de réduire le système le maximum possible. Un solide doit être réduit en une super-cellule. Cette dernière sera transformée dans le réseau réciproque contenant la première Zone de Brillouin (ZB) caractérisée par le vecteur d'onde \vec{K} .

Par opérations de symétrie, la première zone de Brillouin sera réduite en une Zone de Brillouin irréductible (ZBI). Finalement, cette (ZBI) sera échantillonnée en un certain nombre de points k. La figure (II.3) illustre schématiquement ces étapes de réduction du solide étudié.

Donc, l'échantillonnage des points k consiste à diviser la ZBI en petits volumes pour effectuer numériquement l'intégration. Différentes méthodes ont été proposées pour effectuer l'intégration dans la zone de Brillouin comme les méthodes de Chadi et Cohen [24], de Joannopoulos et Cohen [25], d'Evarestov et Smirnov [26] ou celle de Monkhorst et Pack [27]. C'est cette dernière méthode que nous utilisons dans nos calculs. La méthode consiste à établir un échantillonnage dans les trois directions $k_1 \times k_2 \times k_3$ de l'espace de la zone de Brillouin. Certains points pourront être équivalents suivant les symétries de la maille. En effet, un échantillonnage deux fois plus fin dans l'espace réciproque revient à considérer une maille deux fois plus grande dans l'espace réel. L'augmentation du nombre de points k correspond à une opération linéaire en temps de calcul [22].

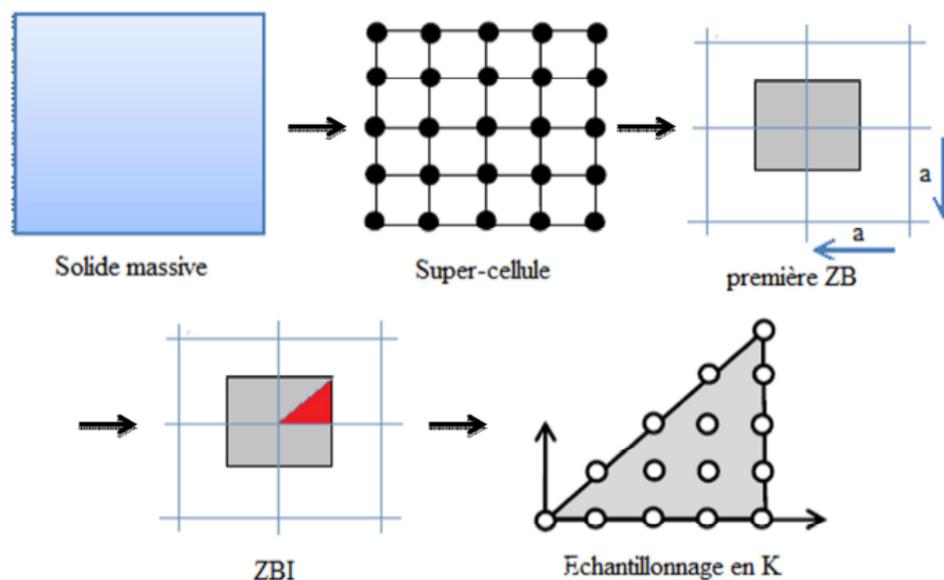


Figure III.2 : Approche d'échantillonnage utilisé pour le traitement des solides [22].

1.2.3. Algorithme de Wien2k :

Le code Wien2k est composé de plusieurs programmes qui sont illustrés dans la **Figure III.3**.

La première étape consiste donc à exécuter un nombre de programmes afin de préparer les données nécessaires aux calculs auto-cohérents à savoir:

1. Initialisation : la première des choses est de générer un fichier case.struct contenant toutes les données initiales qui sont : le paramètre du réseau, la structure cristalline, les rayons Muffin-Tin, les opérations de symétrie...etc. Ces derniers sont générés en exécutant une série de sous programmes qui sont les suivants:
 - Le Programme NN : c'est un sous-programme qui donne les distances entre plus proches voisins jusqu'à une distance spécifiée et qui aide donc à déterminer la valeur rayon de la sphère atomique (on doit spécifier un facteur de distance f, par exemple 2. De cela, toutes les distances jusqu'à f*NN sont calculées).
 - Le SGROUP : il détermine le groupe spatial (spacegroup) de la structure.
 - Le SYMMETRY génère à partir d'un fichier case.struct les opérations de symétrie de groupe d'espace, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques, génère le développement de LM pour les harmoniques de réseau (dans le fichier case.in2 st) et les matrices de rotation locale (dans le fichier case.struct st).
 - Le LSTAR génère des densités atomiques et détermine la manière dont les orbitales sont traitées dans les calculs de structure de bande (c'est-à-dire en tant qu'états de noyau ou de bande, avec ou sans orbitales locales,...). il demande également de spécifier le potentiel de corrélation d'échange souhaité et une énergie séparant les états de valence de ceux du cœur. Premièrement, on choisit le potentiel d'échange et de corrélation «GGA de Perdew-Burke-Ernzerhof 96, LDA, LSDA,...etc» après on choisira une énergie de séparation généralement prise égale à -6,0 Ry.
 - Le KGEN génère un maillage de K points dans la zone irréductible de Brillouin (ZB). On doit spécifier le nombre de k points dans l'ensemble de la zone ZB (généralement on utilise 1000 mais un bon calcul nécessite plus comme par exemple le calcul des propriétés optiques).
 - Le DSTART génère une densité de départ pour le cycle SCF en superposant les densités atomiques générées dans LSTART.

Une fois les fichiers créés et configurés, un lien vers « Exécuter les programmes ou Exécuter SCF » est ajouté, le processus est alors lancé jusqu'à ce que la convergence est atteinte. Ce cycle, qui peut être invoqué par la commande de ligne `run_lapw`.

2. Cycle SCF (Figure II.1). Ce cycle comprend les étapes suivantes :

- LAPW0 (POTENTIELS) il génère le potentiel (en le considérant comme la somme du potentiel de coulomb V_C et du potentiel d'échange et corrélation V_{xc}) à partir de la densité d'électrons totale. Il décompose l'espace en une sphère MT (muffin-tin) et une région interstitielle, et calcule le potentiel d'échange et corrélation numériquement sur une grille (grid).
- LAPW1(BANDES) il calcule les bandes de valence (les valeurs propres et les vecteurs propres) par une méthode de diagonalisation consommant la partie la plus importante du temps de calcul.
- LAPW2(RHO) il évalue les densités de valence à partir des vecteurs propres.
- LCORE calcule les états du cœur et les densités.
- MIXER mélange les deux densités de valence et du cœur pour produire la nouvelle densité totale qui sera utilisée dans l'itération suivante.

3. Calcul des propriétés [8]:

Le calcul des propriétés physiques se fait à l'aide des programmes:

- OPTIMIZE: détermine l'énergie totale en fonction du volume qui sert à calculer le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée.
- TETRA: calcule la densité d'état totale et partielle.
- SPAGHETTI : calcule la structure de bandes en utilisant les valeurs propres générées par LAPW1.
- OPTIC: Il calcule les propriétés optiques. XSPEC: calcule les structures des spectres d'absorption et émission des rayons X.

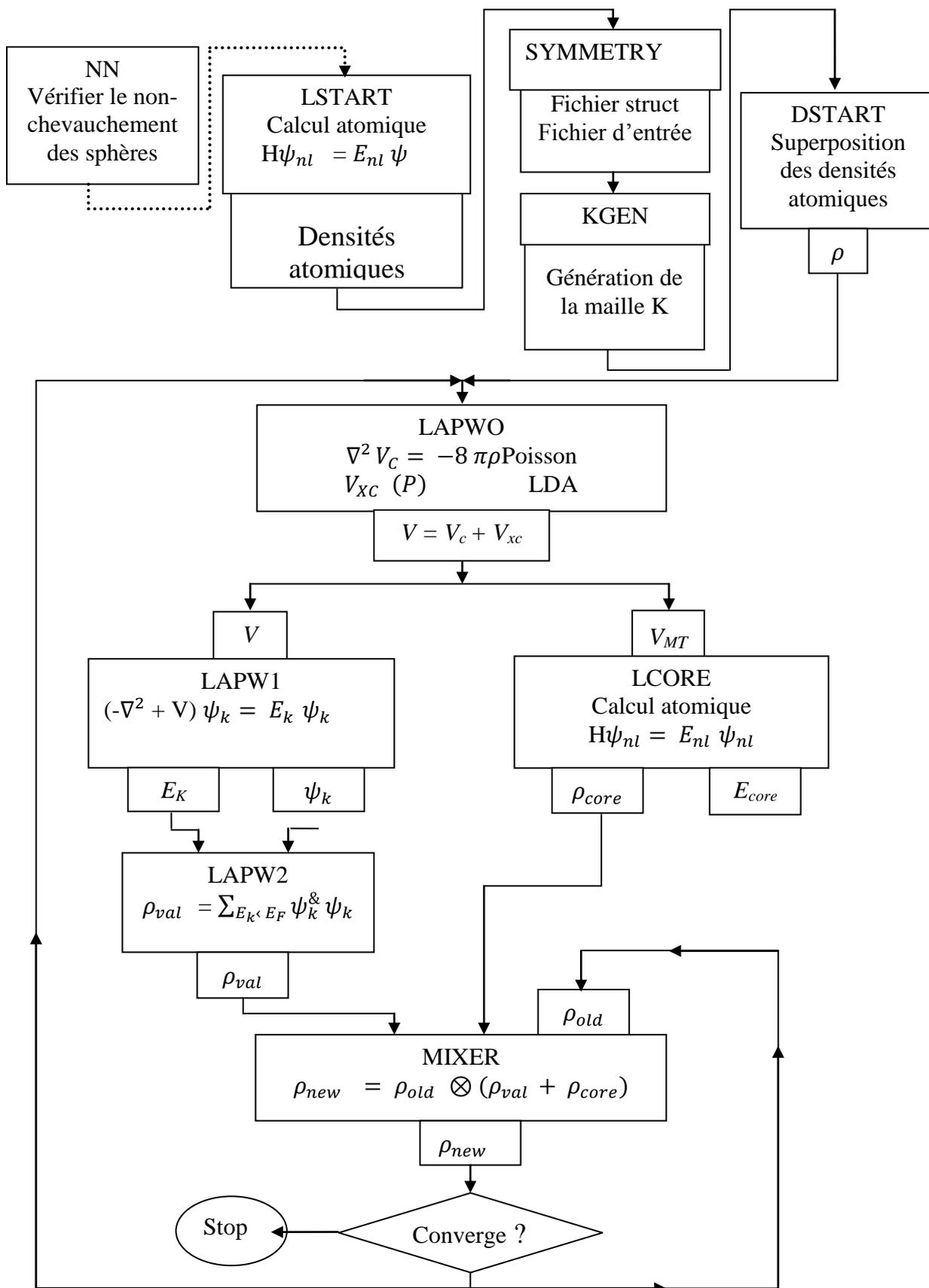


Figure III.3 : organigramme du code wien2k

Références bibliographiques:

- [1] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12, (1975) 3060.
- [2] J. C. Slater, Phys. Rev. 51, (1937) 846.
- [3] S. Ouendadji, Thèse de Doctorat, Etude des propriétés structural, électronique, optique et thermodynamique des composés binaires semiconducteurs CdS, CdSe et CdTe et leurs alliages ternaires par la méthode des ondes planes linéarisées (FPLAPW), Université d'Annaba (2010).
- [4] J.C. Slater, Advances in Quantum Chemistry 1, (1964) 35.
- [5] D. D. Koelling and G. O. Arbman, J. Phys. F 5, (1975) 2041.
- [6] O.K. Andersen, Phys. Rev B 12, 3060 (1975).
- [7] D. Singh, Planes waves, pseudopotentials and the LAPW method, (1994) 35-43.
- [8] S. Bendaif, Thèse de Doctorat, Etude des propriétés structurales, électroniques, thermodynamiques et thermiques des alliages quaternaires $Zn_{1-x}Cd_xSySe_{1-y}$, Université d'Annaba (2015).
- [9] T. Takeda and J. Kubler, J, Phys. F5 (1979) 661.
- [10] D. Singh, Phys. Rev. B 43 (1991) 6388.
- [11] D. J. Singh, Phys. Rev. B 44, 7451 (1991)
- [12] S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B 42, 8858 (1990).
- [13] D. J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B 43, 1441 (1991).
- [14] D. J. Singh, K Schwarz and P. Blaha, Phys. Rev. B 46, 5849 (1992).
- [15] S. Reguieg, Mémoire de Magister, Etude et modélisation du composé $CuInS_2$ pour son utilisation comme couche absorbante dans la cellule solaire, Université de Tlemcen (2012).
- [16] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, Solid State Commun. 114, (2000) 15.

- [17] G. H. K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted, L. Nordström, Phys. Rev. B 64, (2001) 195134.
- [18] D. R. Hamann. Phys. Rev. Lett. 212, (1979) 662.
- [19] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorintin, S. B. Trickey S. B. Comput. Phys. Commun. 59 (1990) 399.
- [20] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2K: An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for calculating Crystal properties (Vienna University of Technology, Austria, 2008).
- [21] G.K.H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, L. Nordström, Phys. Rev. B, 64 (2001) 195134.
- [22] S. Mamoun, Thèse de Doctorat, Etude Ab initio des propriétés électroniques et optiques du niobate de lithium (LiNbO₃) stoechiométrique, Université de Lorraine (2013).
- [23] H.I. Berrezoug, Thèse de Doctorat, Evolution des propriétés électroniques et optiques de l'oxyde du zinc en fonction du dopage et du codopage en galium et en aluminium utilisés comme des oxydes conducteurs transparents Université A. Belkaid Tlemcen (2017).
- [24] D. J. Chadi, Cohen M L, Phys. Rev. B 8 (1973) 5747.
- [25] J. D. Joannopoulos, M. L. Cohen, J. Phys. C 6 (1973) 1572.
- [26] R. A. Evarestov, V. P. Smirnov, Phys. Status Solidi 119 (1983) 9.
- [27] H. J. Monkhorst, Pack J D, Phys. Rev. B 13 (1976) 5188.
- [28] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, User's guide, wien2k 12.1 (release 30.08.2012).

CHAPITRE IV

RESULTATS ET DISCUSSION

Introduction :

Les méthodes de type ab-initio sont utilisées pour déterminer les différentes propriétés physiques des matériaux solides. Plusieurs modèles théoriques ont été proposés dans le but d'interpréter des mesures expérimentales, et de prédire de nouvelles propriétés physiques ainsi que de concevoir de nouveaux matériaux. L'une des méthodes les plus efficaces dans le domaine des sciences des matériaux est la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) que nous avons décrit précédemment.

Dans ce chapitre, nous allons présenter les différentes propriétés du matériau CuGaSe₂ dans la phase chalcopyrite à savoir les propriétés structurales (paramètre de réseau d'équilibre a , module de compressibilité B , ainsi que sa première dérivée B' et les positions d'équilibre (x_0, y_0, z_0)), les propriétés électroniques (structure de bande et densité d'états), les propriétés thermodynamiques (température de Debye θ_D , coefficient de dilatation thermique β , capacité thermique à volume constant C_V , capacité thermique à pression constante C_P et l'entropie S) et les propriétés optiques (indice de réfraction n et coefficient d'absorption α) ainsi que la prédiction théorique de l'effet de pression au-dessous de la pression de transition sur les propriétés électroniques (énergie de gap) et optiques (indice de réfraction). Nous avons comparé nos résultats obtenus avec d'autres études expérimentales et théoriques disponibles dans la littérature.

Détails de calcul :

1. Méthode de calcul et optimisation structurale :

L'étude du premier principe a été réalisée à l'aide de la méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées + Orbitales locales à Potentiel Total (FP-LAPW + lo) dans le cadre de la DFT [1,2] implémentées dans le code WIEN2K [3,4] où nous avons traité le terme d'échange et de corrélation (V_{xc}) par l'approximation GGA-PBE (Perdew Burke Ernzerhof) [5-7]. Nous avons utilisé à la fois les potentiels d'Engel-Vosko (EV) [8] et de Beck-Johnson modifiés [9-11] pour améliorer le calcul de la structure de bande d'énergie.

On note que dans tous les calculs ab-initio, le choix de certains paramètres est crucial pour l'obtention de fiables résultats. Ainsi, les valeurs des rayons des sphères muffin-tin (R_{MT})

ont été choisi égales à 2.42, 2.30 et 2.15 a.u pour Cu, Ga et Se respectivement pour le composé CuGaSe_2 .

La densité de charge selon le développement de Fourier dans la région interstitielle G_{max} (la norme du plus grand vecteur d'onde) est de 12 ($\text{Ryd}^{1/2}$). Le développement des fonctions d'ondes se fait en combinaison d'harmoniques sphériques jusqu'à $l_{\text{max}}=10$ à l'intérieur des sphères atomiques et en série de Fourier dans la région interstitielle avec un cut-off (rayon de coupure) $R_{\text{MT}} \cdot K_{\text{max}} = 7$ (R_{MT} est le plus petit rayon Muffin-Tin dans la cellule unitaire et K_{max} la valeur maximale des vecteurs de réseau réciproque).

Le composé CuGaSe_2 appartient à la famille I-III-VI₂. C'est un composé de structure chalcopyrite. Son réseau cristallin se compose de deux réseaux cubiques à faces centrées décalés d'un quart de la diagonale (voir **Figure IV.2**). sa maille élémentaire est montrée sur la **Figure IV.1**.

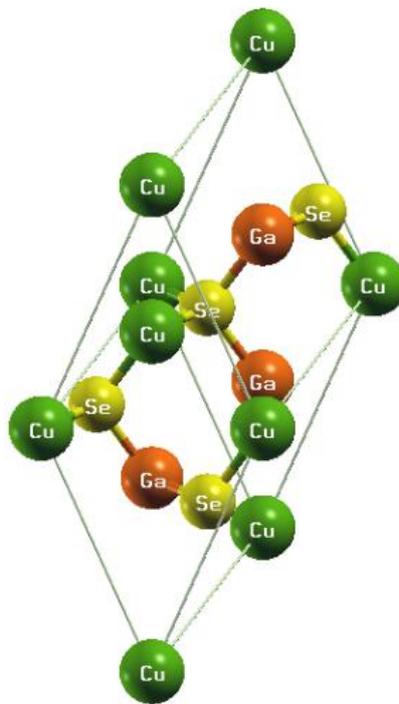


Figure IV.1 : Maille élémentaire de la structure chalcopyrite.

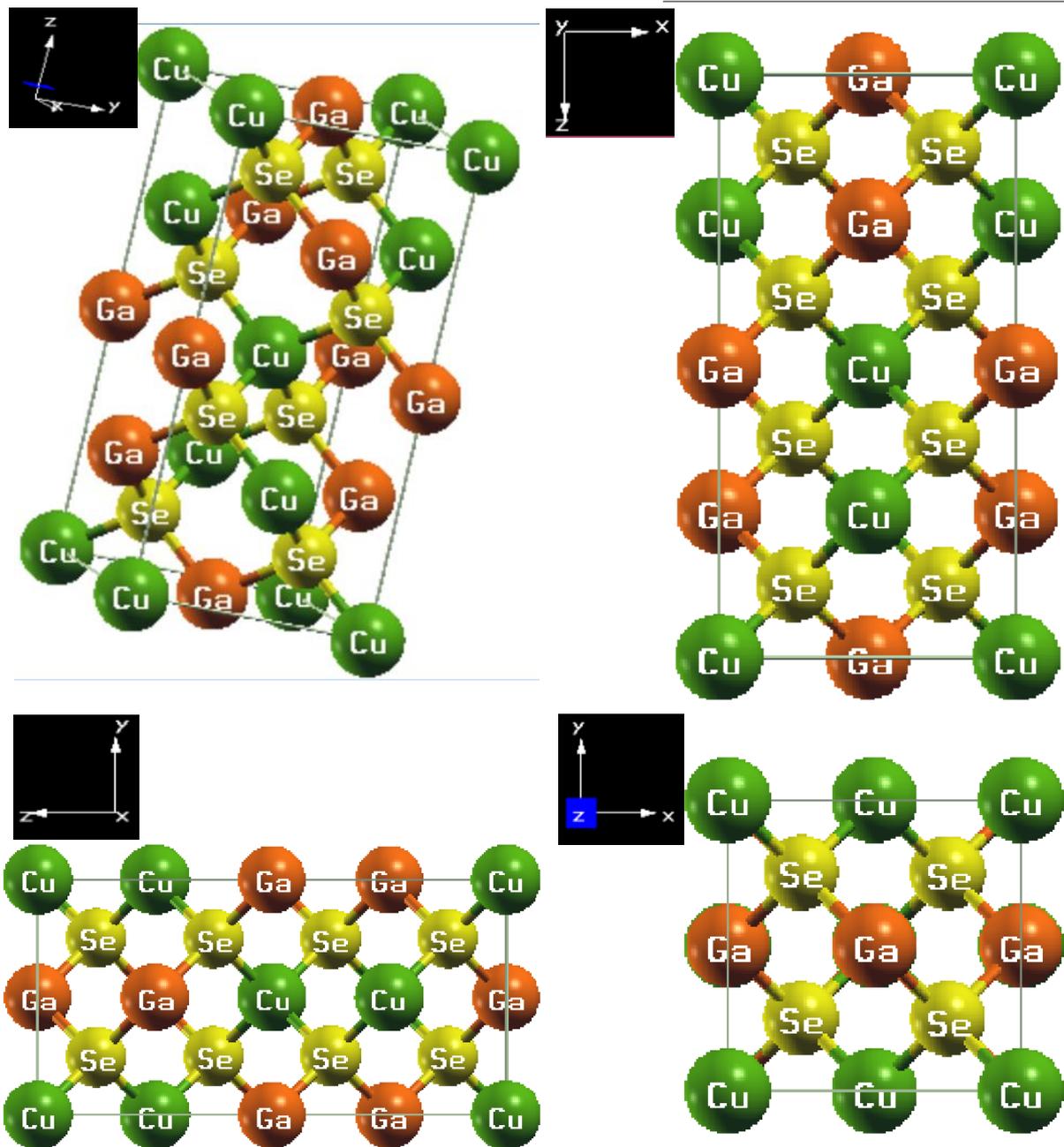


Figure IV.2 : Réseau cristallin de la structure chalcopyrite et ses projections selon différents axes.

Nous avons relaxé les atomes de nos matériaux en donnant au paramètre du réseau la valeur expérimentale. Les paramètres de réseau optimisés (a, c) et le déplacement anionique u étant calculés, le module de compressibilité B_0 et sa première dérivée par rapport à la pression B' ont été déduits en ajustant l'énergie totale calculée en fonction du volume par l'équation empirique de Murnaghan[12].

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0}{B'(B' - 1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B_0}{B'} (V - V_0) \quad (\text{IV. 1})$$

Avec :

$$V = V_0 \left(1 + \frac{B'P}{B} \right) \quad (\text{IV. 2})$$

Où E_0 , donnée par le minimum de la courbe $E(V)$ représente l'énergie correspondant au volume V_0 de l'état fondamental, et par conséquent, au paramètre du réseau d'équilibre.

B_0 est le module de compressibilité à l'équilibre déterminé par la courbure de la courbe $E(V)$ et B' sa dérivée par rapport à la pression tel que :

$$B = V \frac{d^2E}{dV^2} \quad (\text{IV. 3})$$

$$B' = \frac{\partial B}{\partial P} \quad (\text{IV. 4})$$

La **Figure IV.3** montre la variation de l'énergie totale en fonction du volume, du disulfure de Cuivre et de Gallium CuGaSe_2 dans les deux phases chalcopyrite et Rocksalt. Il est clair que la structure de type Chalcopyrite possède la plus faible énergie d'équilibre. Ainsi, c'est la phase la plus stable.

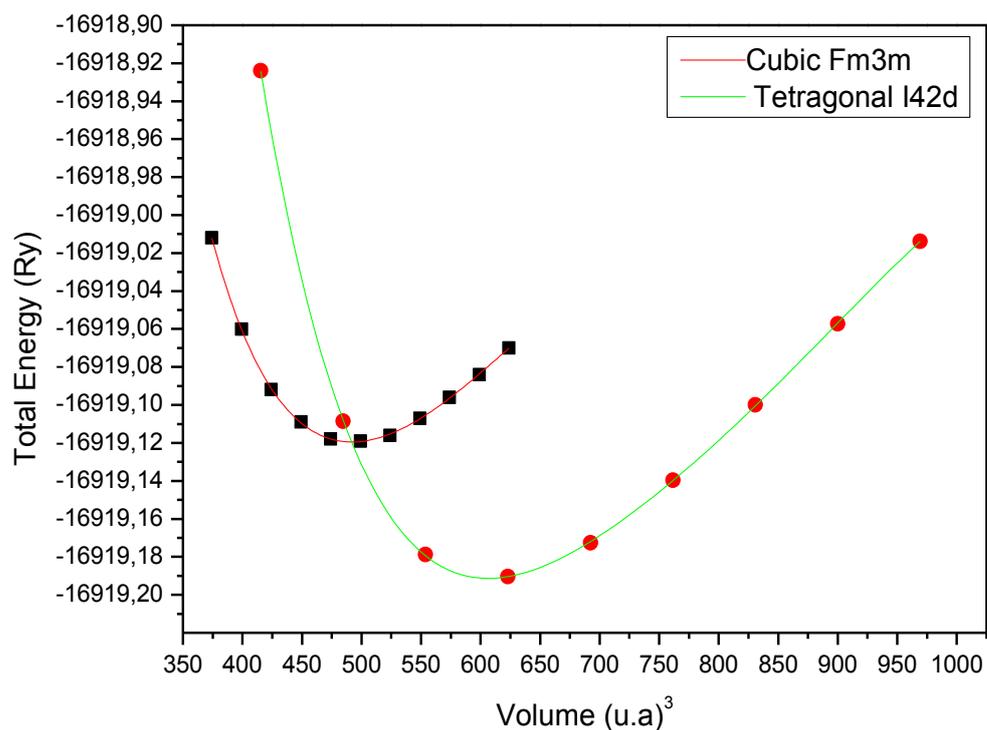


Figure IV.3 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume obtenu en utilisant la PBE-GGA pour les deux phases chalcopyrite et Rocksalt.

L'ensemble des résultats des paramètres structuraux de l'état fondamental comparés avec quelques données expérimentales et théoriques existantes dans la littérature du composé CuGaSe_2 est rassemblé dans le **Tableau IV.1**.

Tableau IV.1: Le paramètre du réseau d'équilibre a_0 (Å), le déplacement anionique u , le module de compressibilité minimal B_0 (GPa) et sa dérivée B' du composé CuGaSe_2 pour $\bar{I}42d$ and $Fm3m$.

Composé	Phase	Paramètre du réseau(Å)	u	B_0 (GPa)	B'	
CuGaSe_2	$\bar{I}42$	$a=b=5.6626$ and $c=11.2006$	0.2557	61.940	4.128	Notre travail (GGA-PBE)
		$a=b=5.6140^a$	0.25^a 0.2443^c	71^b	-	Exp
		$a=b=5.6704^c$	-	60.3^c	-	Cal
		$a=b=5.6810$ and $c=11.209^d$	-	57.7^d	4.75^d	Cal
		$a=b=5.6850$ and $c=11.220^e$	-	57.84^f	-	-
	$Fm3m$	$a=b=c=4.18$	-	-	-	Notre travail (GGA-PBE)
		$a=b=c=5.325^d$	-	71.5^d	4.38^d	Cal

^aRef. [13].

^bRef. [14].

^cRef. [15].

^dRef. [16].

^eVASP PAW-GGA. Ref. [17].

^fFP-LAPW + LDA. Ref. [18].

2. Résultats et discussion:

2.1. Propriétés Electroniques:

a. Structure de bande :

Pour l'obtention d'une compréhension quantitative des propriétés électroniques des structures, nous avons calculé leurs structures de bande basées sur le potentiel mBJ pour les deux approximations LDA et GGA. Nous avons cependant calculé les bandes d'énergies du composé ternaire CuGaSe₂ le long des lignes de haute symétrie de la première zone de Brillouin, à la pression 0 GPa en montrant la comparaison entre les trois approximations GGA_PBE, GGA_EV et mBJ (**Figure IV.4**). Le niveau de Fermi est fixé à une énergie nulle et indiqué par une ligne horizontale continue. On remarque que les profils des courbes sont similaires pour les trois approximations, mais ça diffère au niveau des valeurs numériques des gaps. Comme résultat, on conclue que CuGaSe₂ possède un gap direct dans la direction $\Gamma \rightarrow \Gamma$: Le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent au point Γ . Aussi la prédiction de la valeur du gap avec mBJ-LDA et mBJ-GGA a été améliorée de 136% et de 88% par rapport à celle du GGA_EV. Cette dernière donne une amélioration d'environ 715% par rapport à celle de GGA_PBE. Notre prédiction basée sur mBJ-LDA (1.262 eV) est en bon accord avec la valeur expérimentale (1.680 eV) [15]. Les valeurs du gap calculées sont présentées dans le **Tableau IV.2** comparées à d'autres calculs théoriques utilisant mBJ-GGA-WC[19], GGA-PW91[16] et expérimentaux[20]. Nous pouvons conclure donc que le choix de la LDA ou la GGA associées au potentiel mBJ jouent un rôle très important dans l'amélioration de l'énergie de gap.

Tableau IV.2: Energies des gaps directs $E_g(eV)$ du composé CuGaSe₂.

Energie de gap (eV)	Approach	Ref
0.0656	GGA-PBE	Notre travail
0.5350	GGA-EV	Notre travail
1.004	mBJ_GGA-PBE	Notre travail
1.262	mBJ_LDA	Notre travail
1.23	mBJ_GGA-WC	[19]
0.0291	Calc	[16]
1.68	Exp	[20]

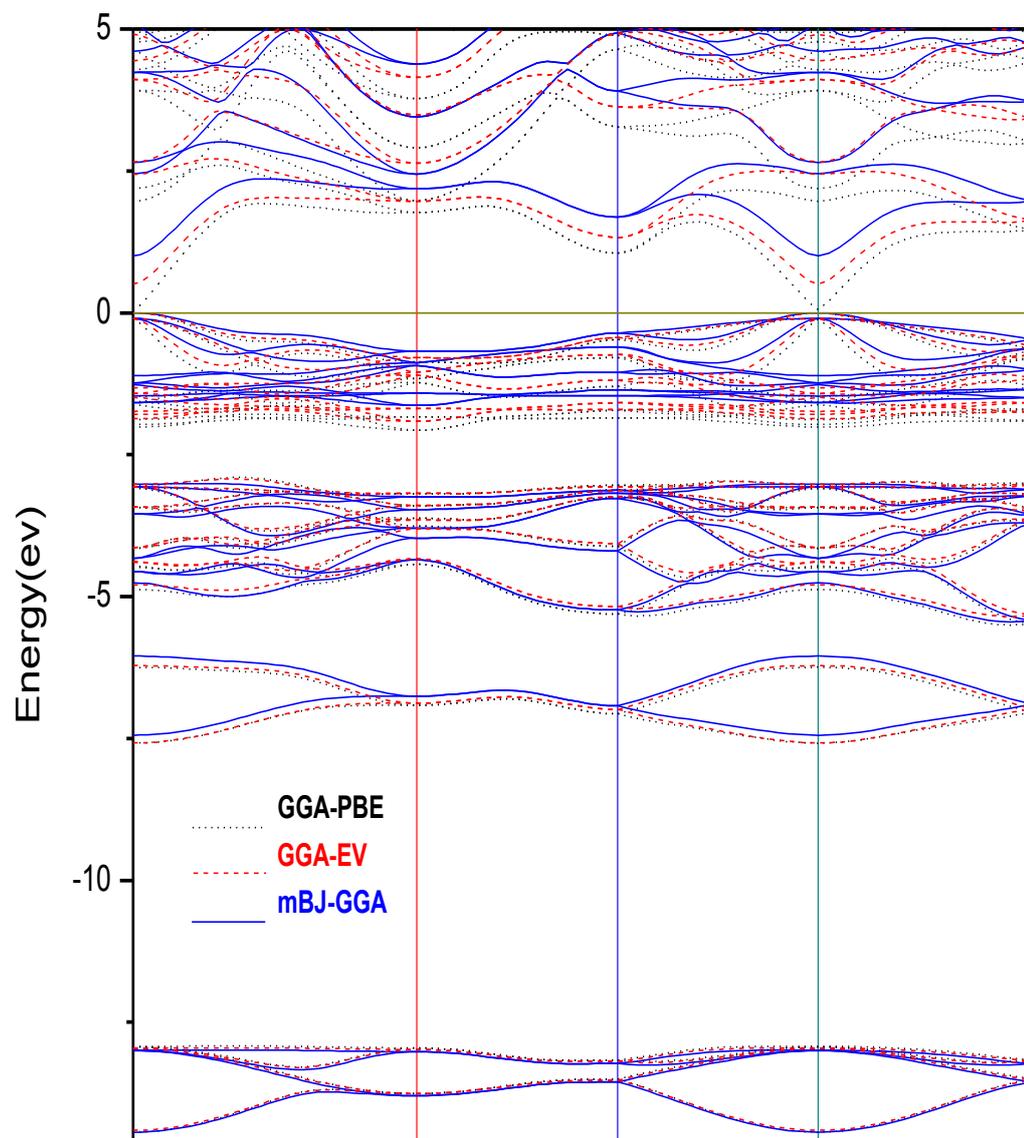


Figure IV.4 : Structure de bande du composé CuGaSe_2 avec mBJ-GGA, GGA-EV et GGA-PBE.

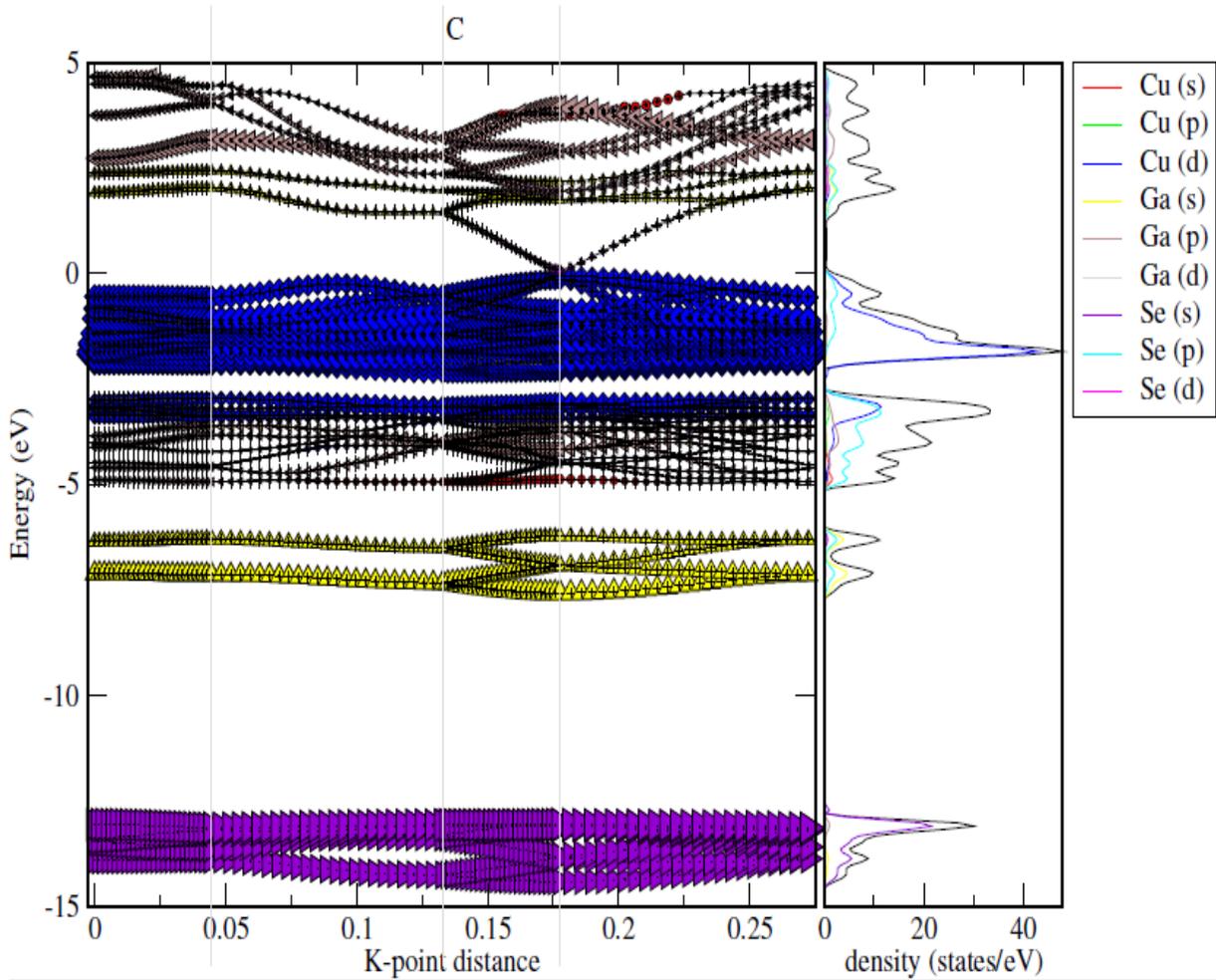


Figure IV.5 : Caractère de structure de bande et DOS pour le composé chalcopyrite CuGaSe_2 à pression 0 GPa avec l'approximation GGA-PBE.

b. Densité d'états :

En parallèle, la composition et l'origine des bandes peuvent être mieux comprises en analysant le diagramme de la densité électronique totale des états (TDOS) et la densité partielle des états (PDOS). TDOS et PDOS ainsi que les diagrammes de caractères de bande du composé CuGaSe_2 sont montrés dans les (**Figure IV.5**, **Figure IV.6**, **Figure IV.7**, **Figure IV.8** et **Figure IV.9**). On remarque qu'il y a quatre régions distinctes : autour de -13 eV, les bandes sont principalement dues aux états s-Se. Les bandes supérieures suivantes, allant d'environ -7.5 à -6.0 eV sont principalement composées des états p de l'atome de Se et des états s de l'atome Ga. Les bandes allant de -5.0 à -2.5 eV sont essentiellement composées des états p de l'atome Se et les états d de l'atome Cu. La même remarque pour les bandes allant de -2 jusqu'au niveau de Fermi, elles sont principalement formées par les orbitales d-Cu et p-Se.

Quant à les bandes de conduction, elles sont faites à partir de l'état s-Se et des orbitales p de l'atome de Ga. L'interaction spin-orbite n'est pas importante au dessus de la bande de interdite et a donc été négligée dans nos calcul [21].

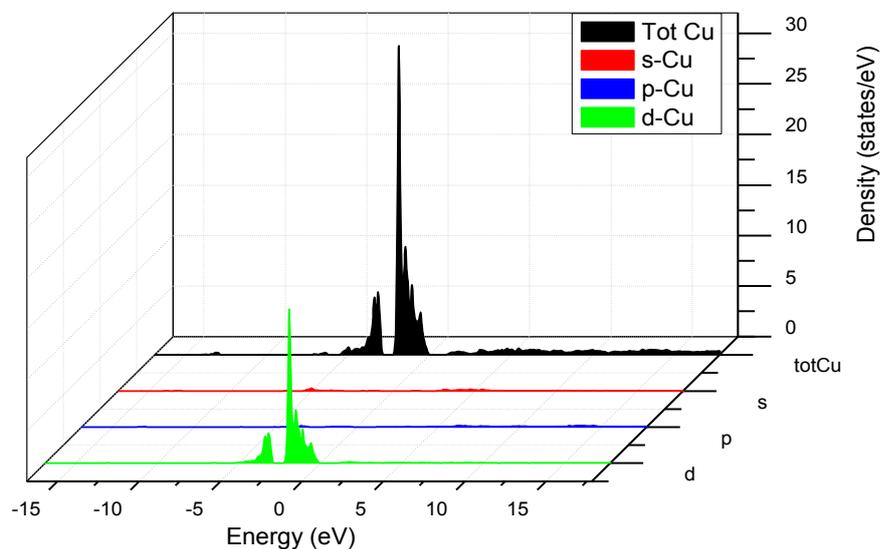


Figure IV.6 : La densité d'états partielle de Cu du composé CuGaSe₂.

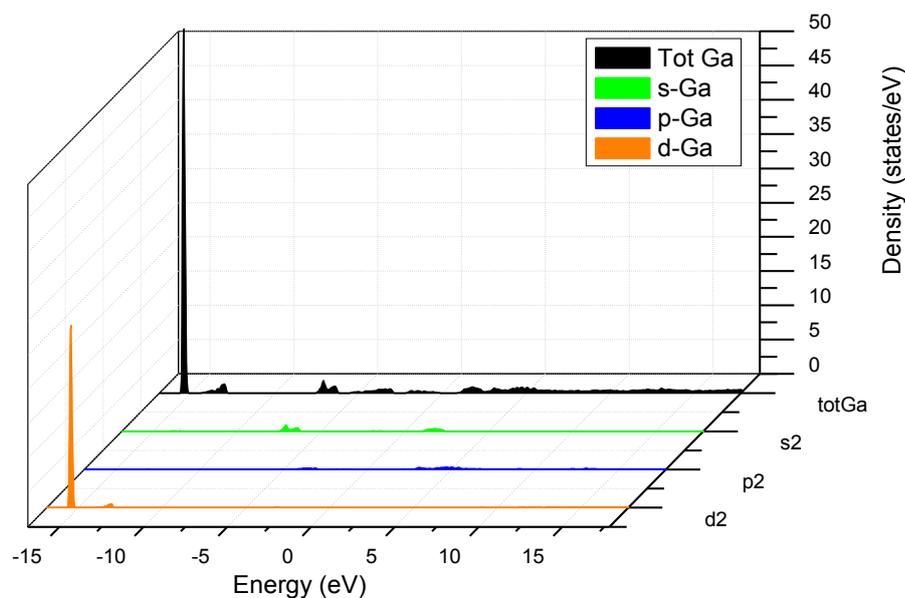


Figure IV.7 : La densité d'états partielle de Ga du composé CuGaSe₂.

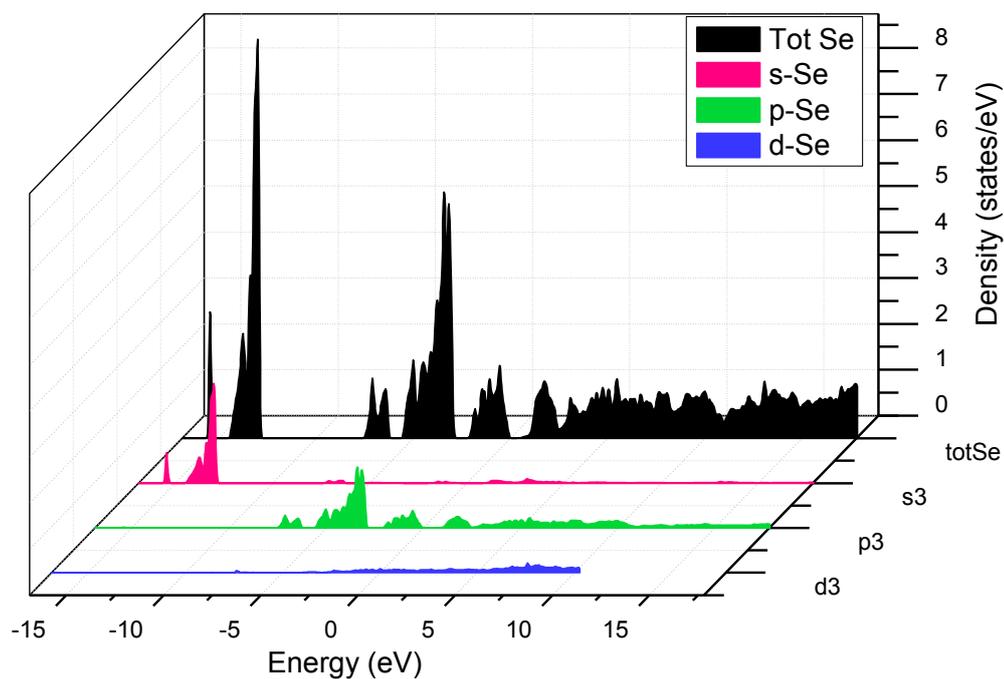


Figure IV.8 : La densité d'états partielle de Se du composé CuGaSe₂.

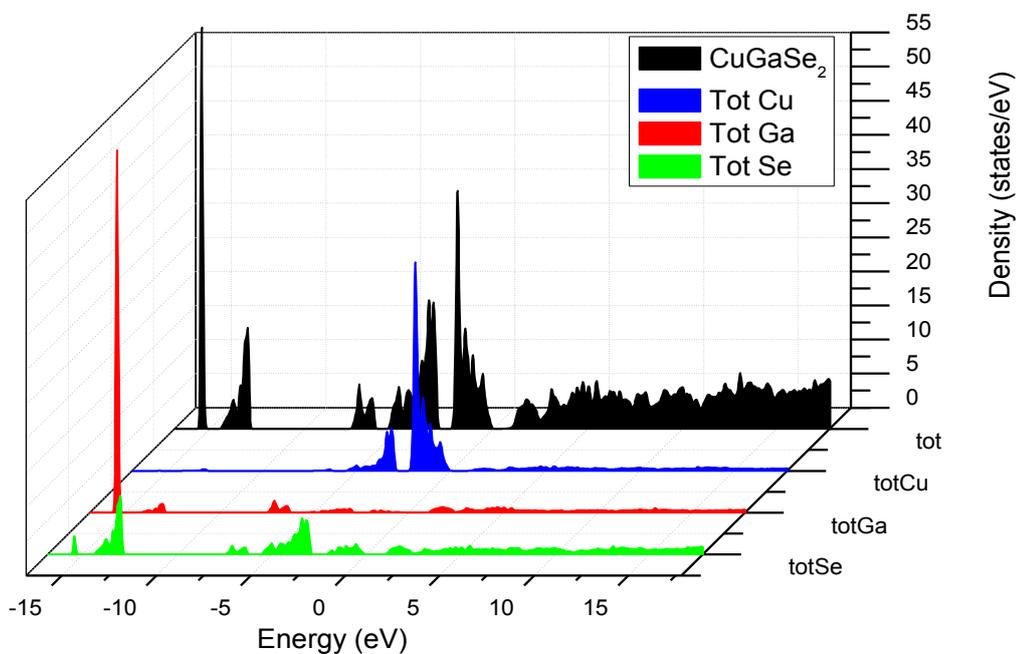


Figure IV.9 : La densité d'états partielle du composé CuGaSe₂.

2.2. Propriétés optiques:

Les propriétés optiques des matériaux sont des paramètres importants pour comprendre la structure électronique et d'autres propriétés physiques. Dans le présent travail, nous étudions les propriétés optiques linéaires. Ici, la fonction diélectrique complexe $\varepsilon(\omega)$ peut être utilisée pour décrire les propriétés optiques linéaires des solides et est donnée par Eq (IV.5):

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (\text{IV. 5})$$

Où $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ sont respectivement, les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique.

$\varepsilon_2(\omega)$ sont obtenues à partir des éléments de matrice de quantité de mouvement calculés entre les états électroniques occupés et non occupés [22]

$$\varepsilon_2(\omega) = \left(\frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2}\right) \sum_{i,j} \int \langle i|M|j \rangle^2 f_i(1-f_j) \delta(E_f - E_i - \omega) d^3k \quad (\text{IV. 6})$$

Avec e et m sont la charge d'électrons et la masse d'électrons libres, respectivement. ω est la fréquence, M est la matrice dipolaire, i et j sont les états initial et final, respectivement. f_i est la fonction de distribution de Fermi pour le $i^{\text{ème}}$ état et E_i est l'énergie de l'électron dans le $i^{\text{ème}}$ état.

$\varepsilon_1(\omega)$ peut être exprimé en fonction de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ en utilisant la transformation de Kramers-Kronig [23-26]:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon_2(\omega') \omega' d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (\text{IV. 7})$$

En connaissant $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ nous pouvons évaluer des propriétés optiques importantes telles que: [27-29]

- Coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$:

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2}\omega \left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad (\text{IV. 8})$$

- La partie imaginaire $k(\omega)$ et la partie réelle $n(\omega)$ de l'indice de réfraction :

$$N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) \quad (\text{IV. 9})$$

$$n(\omega) = \left[\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} + \varepsilon_1(\omega)}{2} \right]^{1/2} \quad (\text{IV. 10})$$

$$k(\omega) = \left[\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega)}{2} \right]^{1/2} \quad (\text{IV. 11})$$

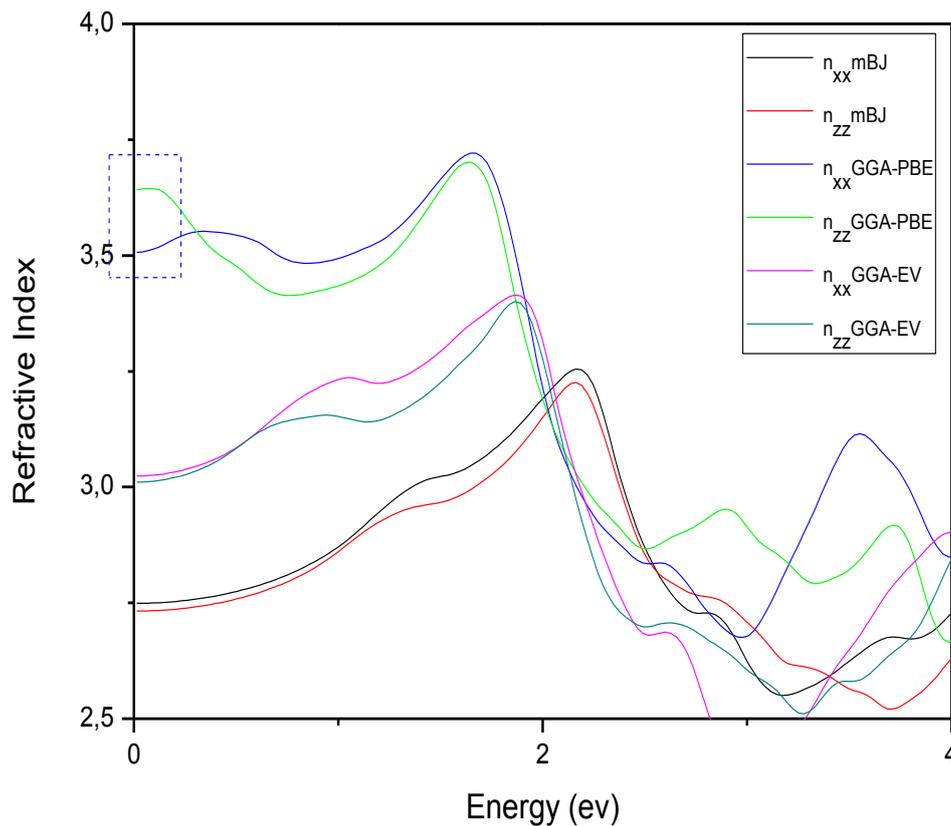


Figure IV.10 : Indice de réfraction n du matériau chalcopyrite CuGaSe_2 . La région entourée d'une ligne bleue pointillée indique le désaccord produit par GGA_PBE à 0 eV.

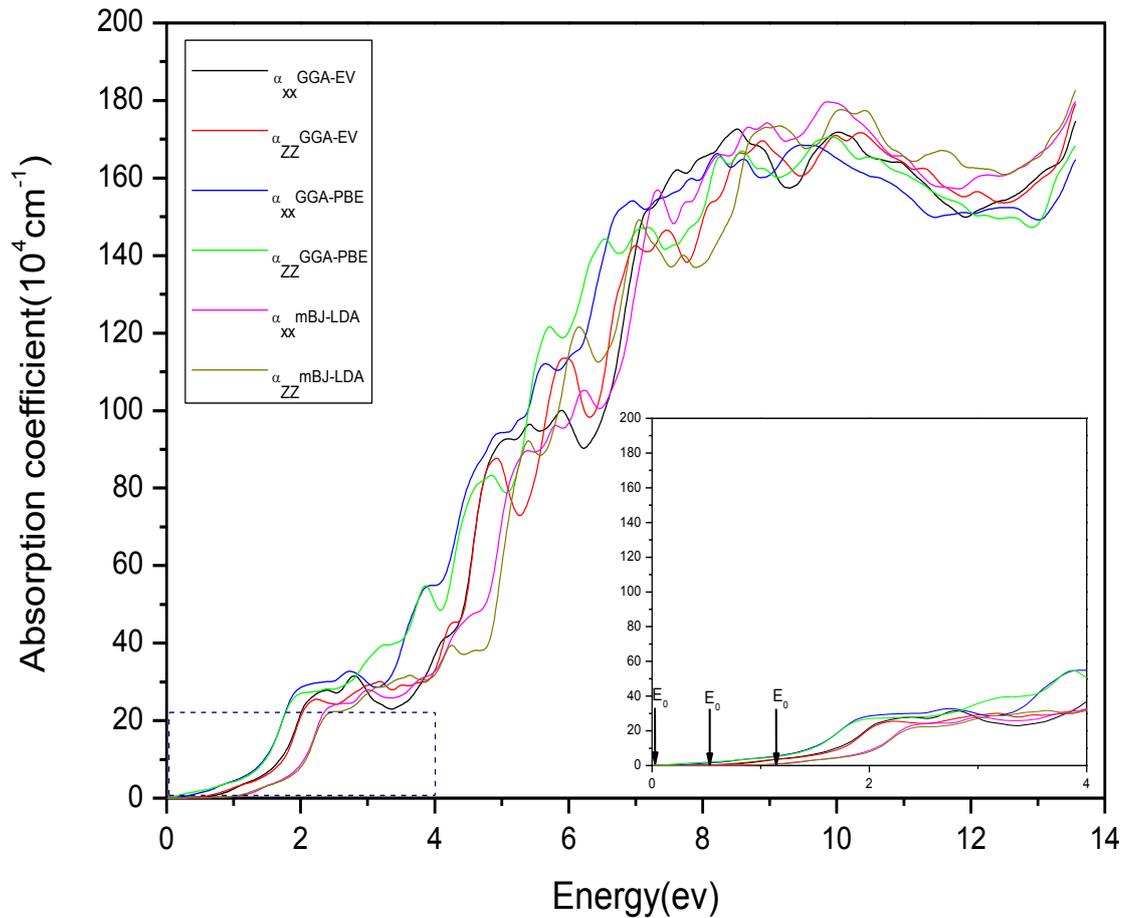


Figure IV.11 :.coefficient d'absorption α du composé chalcopyrite CuGaSe_2 .

En raison de la symétrie tétragonale de la structure cristalline de ces composés, l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption ont des composantes suivant deux directions de polarisation différentes, l'une parallèle (zz) et l'autre perpendiculaire à l'axe c (xx). L'indice de réfraction (n) et le coefficient d'absorption (α) ont été calculés à partir de la fonction diélectrique. Nous traçons les résultats sur la **Figure IV.10** et la **Figure IV.11**. Nous pouvons voir que le désaccord produit par GGA_PBE à zéro énergie a été considérablement corrigé par les corrections GGA_EV et mBJ.

Nous concluons que cette différence existe mais ne correspond pas à l'énergie nulle comme cela est montré dans les courbes GGA_EV et mBJ. L'indice de réfraction statique $n(0)$ est de 3,5 avec GGA-PBE, de 3,2 avec GGA-EV et de 2,75 avec mBJ, respectivement. Le tableau 4 affiche les indices de réfraction corrigés. Un bon accord est obtenu par rapport aux calculs expérimentaux [3].

La bande d'énergie allant jusqu'à 10 eV montre un pourcentage d'absorption élevé dans la courbe du coefficient α (voir **Figure IV.11**). Celle-ci illustre l'absorption inter-bandes au-dessus du bord de la bande. La région jusqu'à 12 eV entourée par une ligne bleue pointillée; montre que le coefficient d'absorption calculé dans mBJ est plus grand que celui avec GGA_EV et plus large que celui avec GGA_PBE.

Alors qu'à faible énergie pour des longueurs d'onde comprises entre 2,318 et 0,1033 μm , le coefficient d'absorption a plutôt un pourcentage plus faible. Ici, le calcul mBJ favorise davantage l'accord avec les résultats expérimentaux.

2.3. Effet de la pression sur les propriétés électroniques et optiques :

2.3.1. Effet de la pression sur l'énergie de gap :

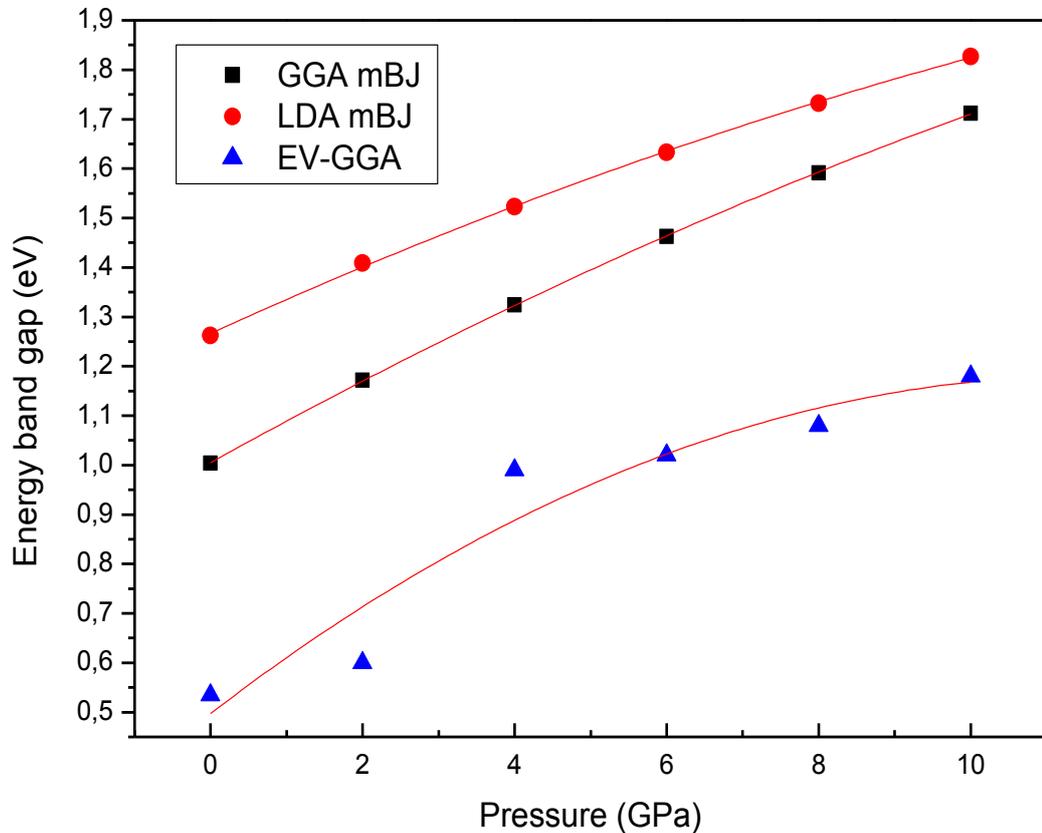


Figure IV.12 : La variation de l'énergie de gap en fonction de la pression appliquée pour CuGaSe_2 .

L'influence de la pression hydrostatique sur la structure électronique est illustrée à travers les gaps énergétiques fondamentaux comme le montre la **Figure IV.12**. Les valeurs tracées sont calculées en utilisant la GGA-EV, mBJ-GGA et mBJ-LDA. Nous pouvons observer que gap énergétique augmente sublinéairement avec la pression appliquée.

Dans le **Tableau IV.3**, nous avons résumé nos coefficients de pression linéaire et sublinéaire calculés pour le gap d'énergie directe. Il est bien clair que les coefficients de pression sont influencés par le choix du potentiel utilisé.

Nous comparons nos résultats avec les seuls paramètres linéaires disponibles puisqu'aucune extension sublinéaire n'a été faite à notre connaissance. Un bon accord a été obtenu.

Tableau IV.3: Les coefficients sublinéaires b et c pour CuGaSe₂ correspondant au gap énergétique $E_g(P) = E_g(0) + b.P + c.P^2$. Les valeurs entre parenthèses correspondent au coefficient linéaire

	Méthode	$E_g(0)$ (eV)	b (meV/GPa)	c (meV/GPa ²)
Notre travail	EV-GGA	0.535	118 (67)	-5.11
	mBJ-GGA-PBE	1.004	85.4 (70.5)	-1.49
	mBJ-LDA	1.262	70.0 (55.7)	-1.43
Autres calc. [14]	LDA		49a	-
Exp. [15]			50a	-

^a Coefficient linéaire.

2.3.2. Effet de la pression sur l'indice de réfraction :

Comme une autre quête de notre étude, est d'analyser l'évolution des propriétés optiques calculées en fonction de la pression. En effet, la connaissance de l'influence de la pression sur le comportement des propriétés optiques par exemple sur le composé chalcopyrite CuGaSe_2 est essentielle dans la conception et l'analyse des matériaux à base d'hétérostructures. En effet, le matériau CuGaSe_2 peut être utilisé comme couche absorbante de cellules solaires en couche mince en combinaison avec des couches tampons telles que CdS. Dans une telle application, les matériaux peuvent être soumis à une contrainte naturelle, et cette contrainte affecte les propriétés optoélectroniques des dispositifs résultants.

Par conséquent, pour explorer l'effet d'une telle contrainte, nous avons également calculé la variation de l'indice de réfraction en fonction de la pression comme illustré sur la **Figure IV.13**.

La courbe montre une décroissance non linéaire décrite par l'équation $(P) = n(0) + b(P) + c(P^2)$. Ici, nous avons donné les coefficients de pression de certains paramètres optiques en fonction de la pression, voir **Tableau IV.4**. L'application de basse pression (c'est-à-dire inférieure à 10 GPa) conduit à une réduction de l'indice de réfraction d'environ 1,7% dans la direction xx et de 1,56% dans la direction zz.

Tableau IV.4: L'indice de réfraction d'équilibre n et les coefficients b et c correspondants pour le composé CuGaSe_2 .

Matériau	Méthode	n_{xx}	n_{zz}	$b_{xx} (10^{-3} \text{ GPa}^{-1})$	$b_{zz} (10^{-3} \text{ GPa}^{-1})$	$c_{xx} (10^{-4} \text{ GPa}^{-2})$	$c_{zz} (10^{-4} \text{ GPa}^{-2})$
CuGaSe₂	mBJ-LDA	2.75	2.72	-9.2	-8.5	4.66	4.52
	mBJ_GGA	2.75	2.73	-15.09	-12.89	7.54	6.07
	GGA-PBE	3.64	3.51				
	EV-GGA	2.82	2.81				

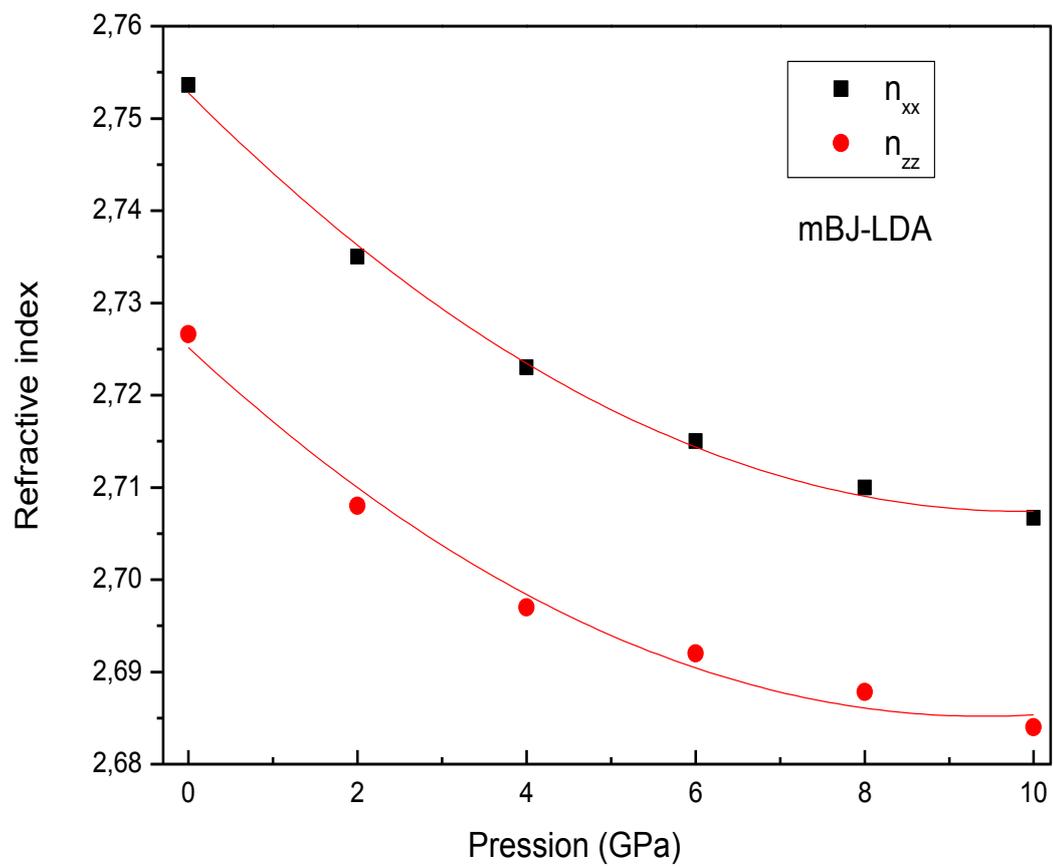


Figure IV.13 : L'indice de réfraction en fonction de la pression appliquée pour le composé CuGaSe₂.

2.4. Propriétés thermodynamiques de CuGaSe_2 :

Les propriétés thermodynamiques d'un matériau sont étroitement liées aux vibrations du réseau et donc aux phonons. La détermination de ces propriétés est basée sur la connaissance de l'équation d'état EOS et le potentiel chimique. L'équation d'état d'une phase cristalline décrit le comportement de celle-ci en fonction du changement des paramètres macroscopiques tels que la pression et la température. Le potentiel chimique est une grandeur qui gouverne plutôt le changement et la stabilité des phases. Expérimentalement, la mesure de μ est loin d'être triviale et les paramètres de l'EOS sont déterminés en ajustant les valeurs expérimentales de volume et pression à une équation empirique. Du point de vue théorique, le calcul de ces grandeurs par des approches du premier principe, représente un des objectifs principaux de la physique et chimie du solide.

Nous allons voir dans cette partie de ce manuscrit l'effet de la température et de la pression sur quelques paramètres qui caractérisent les alliages tels que : le paramètre cristallin, le module de compressibilité, la température de *Debye*, la capacité calorifique, le coefficient de dilatation thermique et l'entropie.

Dans l'étude des propriétés thermique, on s'est intéressé à l'étude du composé CuGaSe_2 , en appliquant le modèle quasi-harmonique de *Debye* [30], qui est une explication du comportement de la capacité thermique des solides en fonction de la température. Il consiste à étudier les vibrations du réseau d'atomes qui forment le solide appelées. Il rejoint également la loi de *Dulong et Petit* (*Louis Dulong et Alexis Thérèse Petit, 1819*) [31] à hautes températures. Cette dernière stipule qu'à une température élevée, la capacité thermique d'une mole d'un solide tend vers une valeur constante et indépendante de la nature du solide, égale à $3R$ (en $J.K^{-1}.mol^{-1}$) où R est la constante des gaz parfaits.

2.4.1. Le modèle quasi harmonique de Debye :

L'équation d'état *EOS* (*Equation Of State*) et le potentiel chimique sont des propriétés thermodynamiques principales d'un solide. L'équation d'état d'une phase cristalline donnée détermine son comportement envers des changements des paramètres macroscopique, notamment la pression P et la température T . Le potentiel chimique (équivalent à la fonction molaire de *Gibbs Gm*) est la grandeur qui régit la stabilité et la transition de phase du matériau. Pour déterminer l'*EOS* et le potentiel chimique théoriquement, on doit faire attention au concept de l'état d'équilibre thermodynamique :

Si un système est tenu à une température fixe T et subit une pression hydrostatique P , l'état d'équilibre est celui qui réduit au minimum l'énergie de *Gibbs* de cette phase [32]. La fonction de *Gibbs* (ou non equilibrium *Gibbs* energy) s'écrit sous la forme suivante :

$$G^*(V; P, T) = E(V) + PV + A_{vib}[\theta(V); T] \quad (\text{IV. 12})$$

Où $E(V)$ est l'énergie totale d'une cellule unitaire, PV correspond à la condition de la pression hydrostatique constante, $\theta(T)$ la température de *Debye* et A_{vib} est le terme vibrationnelle qu'on peut obtenir en utilisant le modèle de *Debye* de la densité d'état des phonons [33] soit :

$$A_{vib}(\theta, T) = nk_b T \left[\frac{9\theta}{8T} + 3 \ln(1 - e^{-\theta T}) - D \frac{\theta}{T} \right] \quad (\text{IV. 13})$$

Tel que n est le nombre d'atomes par cellule unitaire et $D \frac{\theta}{T}$ représente l'intégral de *Debye*.

Pour un solide isotrope, θ s'exprime comme suit [34] :

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} [6\pi^2 V^{1/2} n]^{1/3} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_s}{M}} \quad (\text{IV. 14})$$

Avec M la masse moléculaire par cellule unitaire et B_s est le module de compressibilité adiabatique approximé par la compressibilité statique $B(V)$ [35], soit :

$$B_s = B(V) = \left\{ \frac{d^2 E(V)}{dV^2} \right\} \quad (\text{IV. 15})$$

(σ) [33-36] est donnée par :

$$f(\sigma) = \left\{ 3 \left[2 \left(\frac{21 + \sigma}{31 - 2\sigma} \right)^{3/2} + \left(\frac{11 + \sigma}{31 - \sigma} \right)^{3/2} \right]^{-1} \right\}^{1/3} \quad (\text{IV. 16})$$

Le facteur de Poisson σ est égal à 0.25 [37]. En conséquence, la fonction de Gibbs $G^*(V; P, T)$ peut être minimiser par rapport au volume :

$$\left[\frac{\partial G^*(V, P, T)}{\partial V} \right]_{P, T} = 0 \quad (\text{IV. 17})$$

La résolution de l'équation (IV – 26) donne l'équation d'état thermique (EOS) : $V(P, T)$. Le module de compressibilité thermique B_T , la capacité calorifique C_V et le coefficient de dilatation thermique α sont donnés comme suit [38] :

$$B_T(P, T) = V \left[\frac{\delta^2 G(V; P, T)}{\delta V^2} \right]_{P, T} \quad (\text{IV. 18})$$

$$C_V = 3nk_B \left[4D \left(\frac{\theta}{T} \right) - \frac{3\theta/T}{e^{\theta/T} - 1} \right] \quad (\text{IV. 19})$$

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{B_T V} \quad (\text{IV. 20})$$

Où γ est le paramètre de *Grüneisen* défini par :

$$\gamma = - \frac{d \ln \gamma \theta (V)}{d \ln V} \quad (\text{IV. 21})$$

Enfin, l'entropie d'un système s'écrit ainsi :

$$S = nk \left[4D \left(\frac{\theta}{T} \right) - 3 \ln(1 - e^{-\theta/T}) \right] \quad (\text{IV. 22})$$

Comme premier pas, nous prenons l'ensemble des valeurs de l'énergie totale calculée en fonction du volume (E-V). Ces valeurs sont déterminées dans la partie des propriétés structurales précédemment à l'état fondamental $T=0$ et $P=0$ dans le cadre de l'approximation GGA-PBE implémenté dans le code WIEN2K. Les valeurs de $E(V)$ sont alors ajustées à une équation d'état numérique afin de déterminer ses paramètres structuraux à $P=0$ et $T=0$. Puis, nous en tirons les propriétés macroscopiques en fonction de

P et T à partir des relations thermodynamiques standards. Les propriétés thermiques sont déterminées dans l'intervalle de température [0,1100] K, où le modèle quasi-harmonique reste valide. L'effet de la pression est étudié dans l'intervalle de pression [0,10] GPa.

2.4.2. La température de Debye :

La température de *Debye* est une température caractéristique du comportement de la capacité thermique des solides. Elle est définie comme la température maximale qui peut provoquer une vibration normale des atomes du réseau.

La **Figure IV.14** montre que la température de *Debye* est presque constante de 0 jusqu'à 100K, puis elle diminue presque linéairement avec la température aux températures supérieures à 100K.

Nous pouvons voir aussi que qu'à une température fixe, la température de *Debye* augmente linéairement avec la pression appliquée (**Figure IV.15**). La température de *Debye* calculée à T=300K et P=0GPa est égale à 337.56K pour le composé CuGaSe₂.

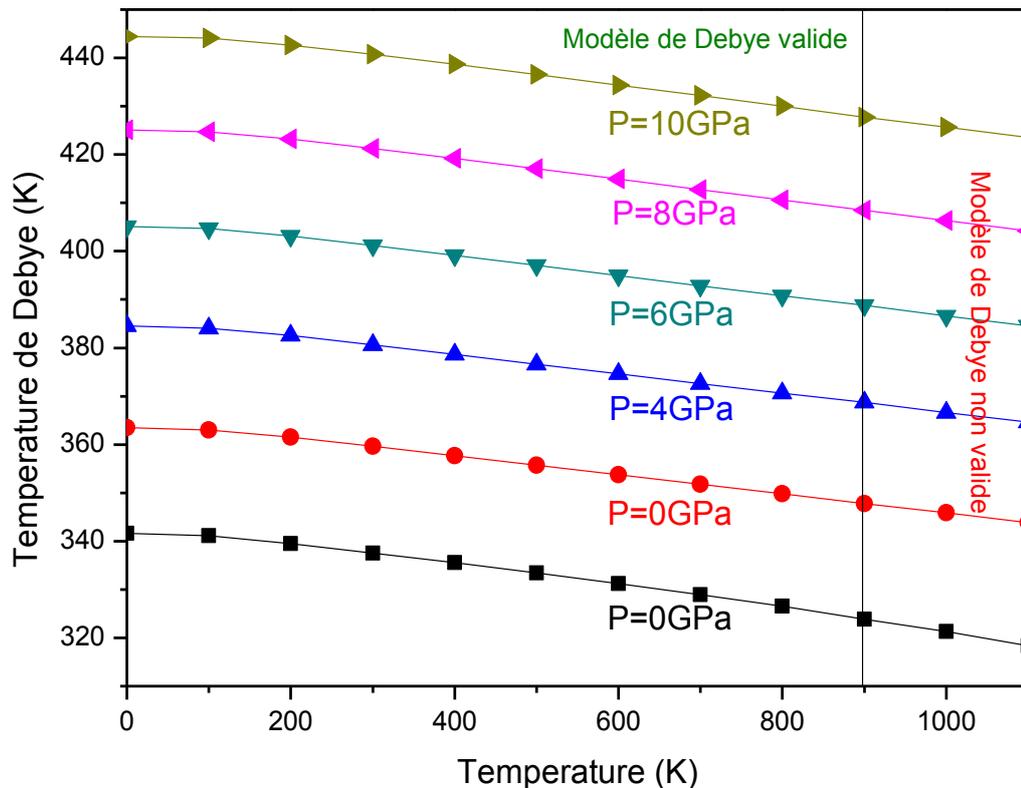


Figure IV.14: La variation de la température de *Debye* en fonction de la température à différentes pressions pour le composé CuGaSe₂.

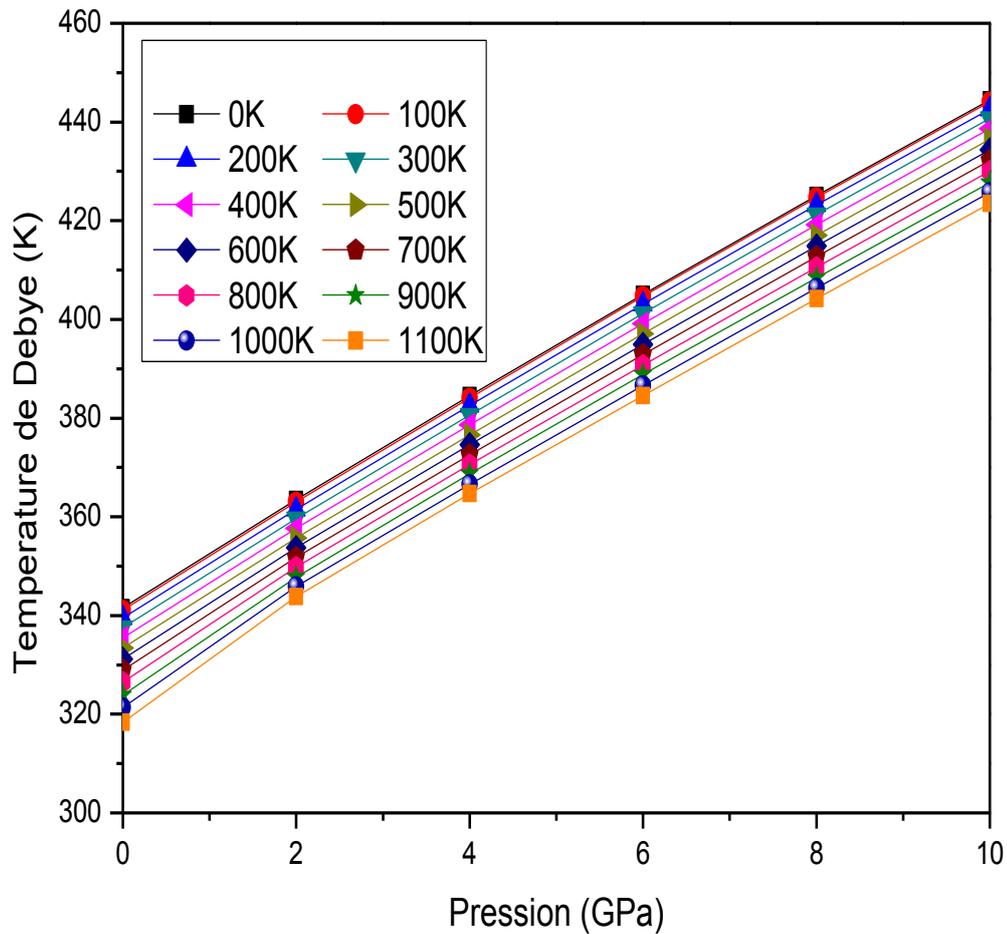


Figure IV.15 : La Variation de la température de *Debye* en fonction de la pression à différentes températures pour le composé CuGaSe_2 .

2.4.3. Les capacités calorifiques C_V et C_P :

La capacité calorifique des matériaux est un des paramètres thermiques les plus importants qui reflètent leurs propriétés vibrationnelles. C'est l'énergie qu'il faut apporter à une mole d'un corps pour augmenter sa température d'un *Kelvin*. L'évolution de la capacité calorifique à un volume constant C_V avec la température à différentes pressions pour le composé CuGaSe_2 est illustrée sur la **Figure IV.16**.

L'augmentation de la température provoque une croissance rapide de la valeur de la capacité calorifique aux faibles températures (inférieures à 300K), puis elle augmente lentement aux températures élevées en s'approchant de la limite de *Dulong et Petit*.

C'est ce qu'on voit pour tous les solides. Nous constatons aussi qu'à une température donnée, la capacité calorifique C_V diminue presque linéairement avec la croissance de la pression appliquée. La valeur de C_V calculée à $T=300\text{K}$ et $P=0\text{ GPa}$ est égale à 93.733 GPa pour le composé ternaire CuGaSe_2 .

La variation de la capacité calorifique à une pression constante C_P en fonction de la température pour le composé ternaire CuGaSe_2 est illustrée sur la **Figure IV.17**. Aux basses températures. Nous remarquons que les deux graphes sont similaires. Les capacités calorifiques C_P et C_V sont proportionnelles à T^3 aux basses températures, et s'approchent de la limite de Dulong et Petit à hautes températures. A une température donnée, la capacité calorifique C_P décroît en augmentant la pression. La valeur calculée de C_P à $T=300\text{K}$ et $P=0\text{GPa}$ vaut 95.40315 J/mol.K pour le composé CuGaSe_2 .

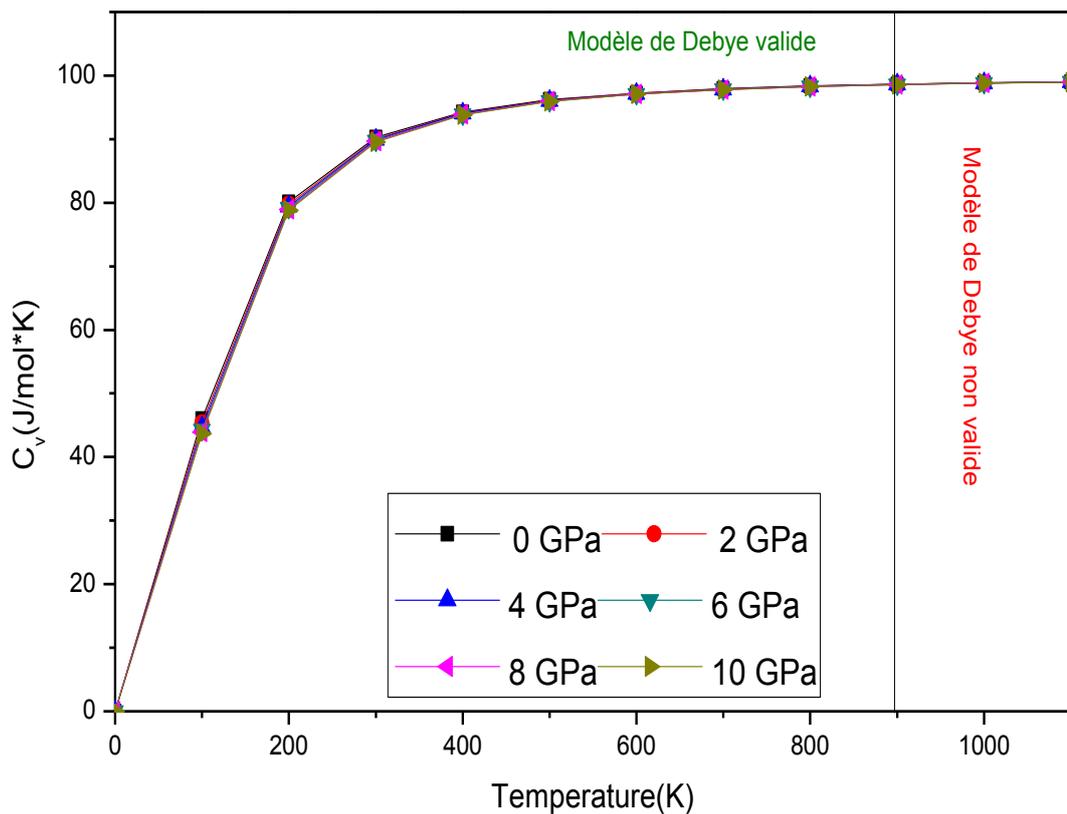


Figure IV.16 : La variation de la capacité calorifique C_V en fonction de la température à différentes pressions pour le composé CuGaSe_2

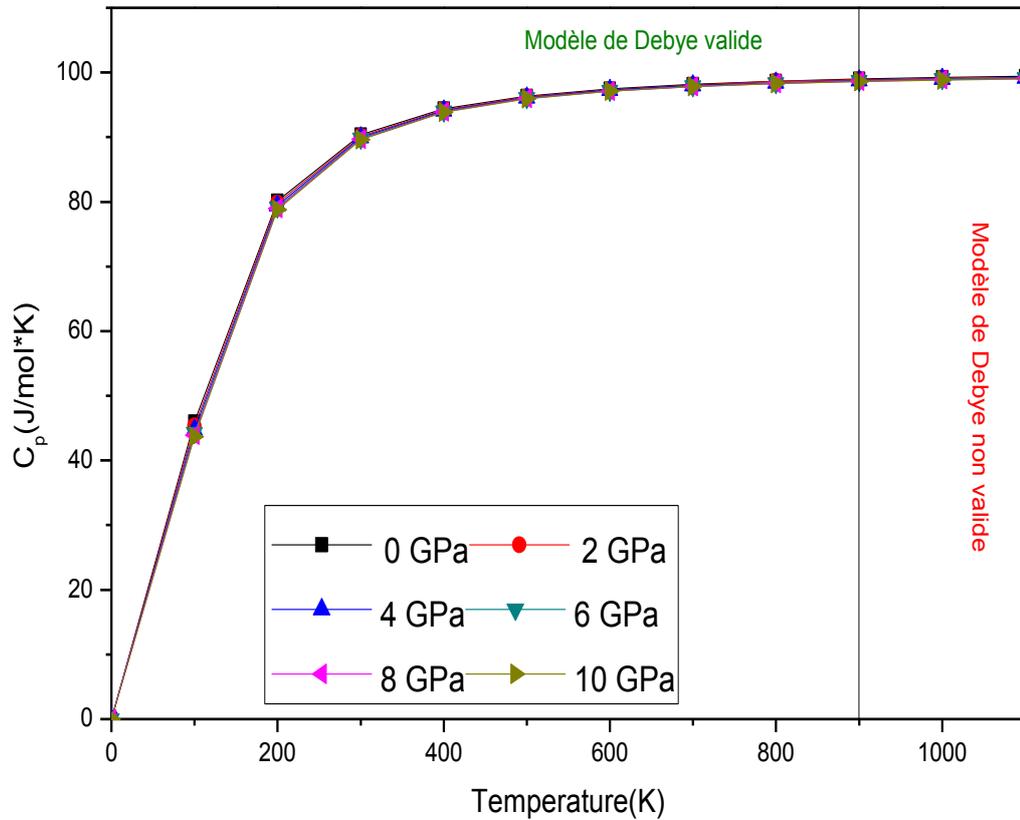


Figure IV.17 : La variation de la capacité calorifique C_p en fonction de la température à différentes pressions pour le composé CuGaSe_2

2.4.4. Le coefficient de dilatation thermique:

Le coefficient de dilatation thermique β exprime la relation entre le volume du matériau et la température qu'il subit. La variation du coefficient de dilatation thermique du ternaire CuGaSe_2 en fonction de la température à diverses pressions est schématisée dans la **Figure IV.18**. D'après cette dernière, nous observons qu'à une pression donnée, il y a une augmentation brusque du coefficient de dilatation avec la température dans l'intervalle $0 < T < 300\text{K}$.

Aux températures supérieures à 300K , la dilatation thermique s'accroît lentement avec l'élévation de la température et devient presque constante, elle atteint un maximum de 0.622K , 0.526K , 0.435K , 0.349K , 0.265K et 0.184K correspondants à 0 GPa , 2 GPa , 4 GPa , 6 GPa , 8 GPa and 10 GPa respectivement.

De ce fait, les hautes températures n'influent pas sur la dilatation thermique. Nous pouvons voir aussi que la dilatation thermique est plus sensible à l'augmentation de la température pour $P=0\text{GPa}$. Quand nous fixons la température, la dilatation thermique diminue presque linéairement avec l'augmentation de la pression. Le coefficient de dilatation thermique β de notre composé à $T=300\text{K}$ et à $P=0\text{GPa}$ vaut $2.92499823 \times (10^5/\text{K})$.

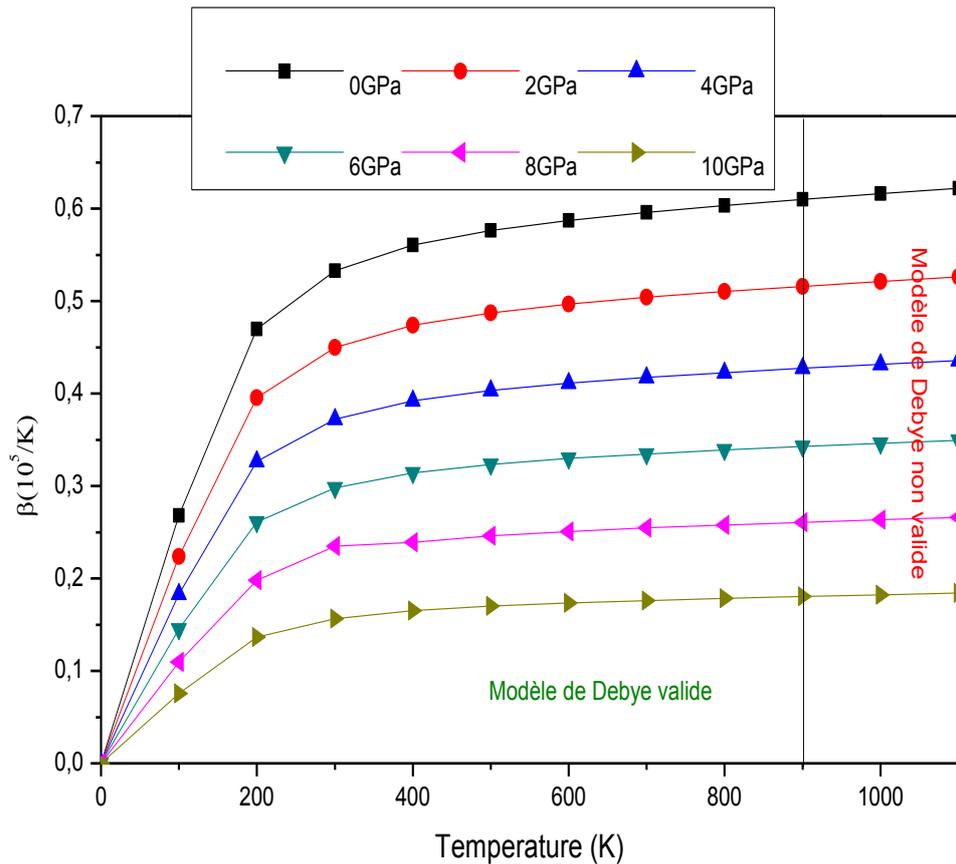


Figure IV.18: La variation du coefficient de dilatation thermique α en fonction de la température à différentes pressions pour le composé CuGaSe_2

2.4.5. L'entropie du système:

La dispersion d'énergie et de matière est décrite par l'entropie S . À l'échelle microscopique, l'entropie peut être définie comme la mesure du désordre d'un système. La dépendance de l'entropie S de notre composé des deux paramètres : la température et la pression est illustrée dans la **Figure IV.19**. Nous remarquons que l'entropie S augmente exponentiellement avec l'augmentation de la température, alors qu'elle diminue légèrement en augmentant la pression. Nous constatons que l'entropie est plus sensible à la pression au fur et à mesure que la température augmente. La compréhension de cette dépendance nécessite un calcul et une analyse plus profonde. La contribution vibrationnelle à l'entropie augmente avec l'augmentation de la température. Il est bien connu qu'aux températures élevées, la contribution des phonons devient importante. A $T=300K$ et $P=0GPa$, l'entropie du matériau $CuGaSe_2$ est égale à $124.35079 J/mol \times K$.

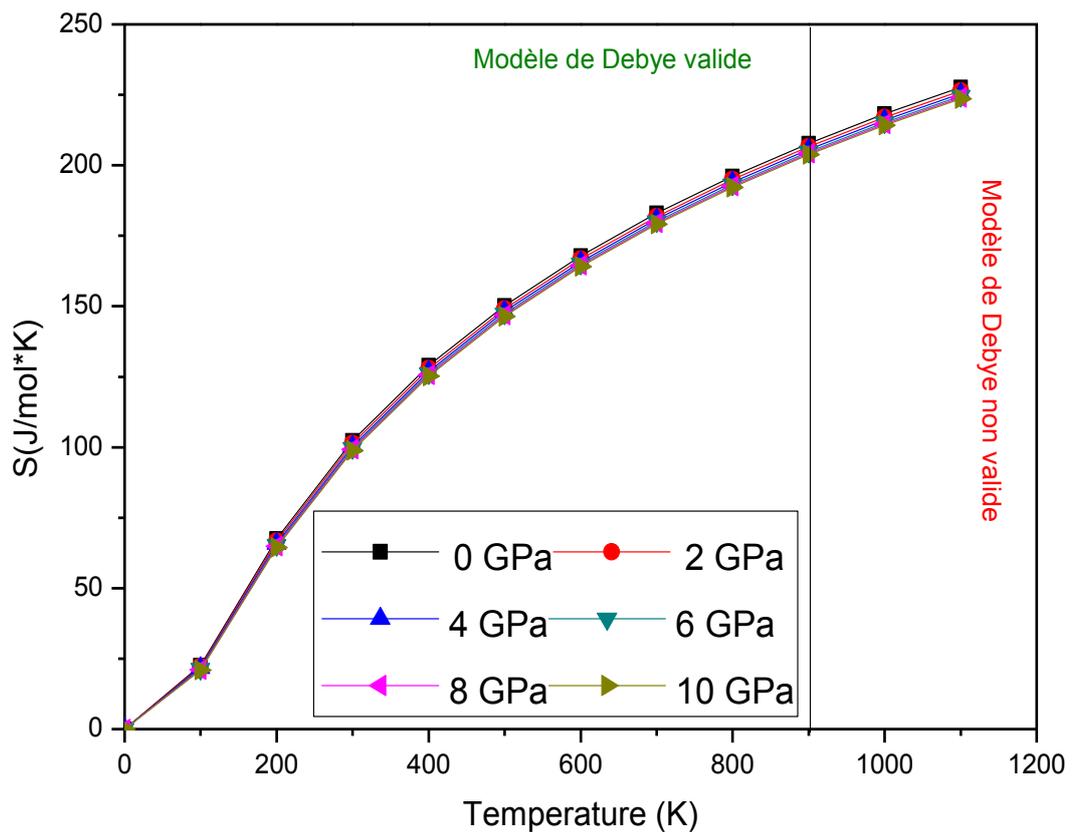


Figure IV.19 : La variation de l'entropie S en fonction de la température à différentes pressions pour le composé $CuGaSe_2$.

2.4.6. Module de compressibilité :

Le module de compressibilité représente la résistance du matériau au changement de volume lorsqu'il est comprimé. L'évolution du module de compressibilité avec la température et la pression est montrée sur la **Figure IV.20**. Le module de compressibilité est presque constant de 0 jusqu'à 100K. Mais au-delà de 100K, le module de compressibilité diminue pour les différentes valeurs de pression. La figure montre aussi que le module de compressibilité s'accroît presque linéairement avec la pression à une température donnée. En conclusion, la dureté de notre matériau décroît avec l'augmentation de la température et elle augmente quand il est comprimé. A $T=300\text{ K}$ et $P=0\text{ GPa}$, le module de compressibilité du CuGaSe_2 est égale à 58.97 GPa .

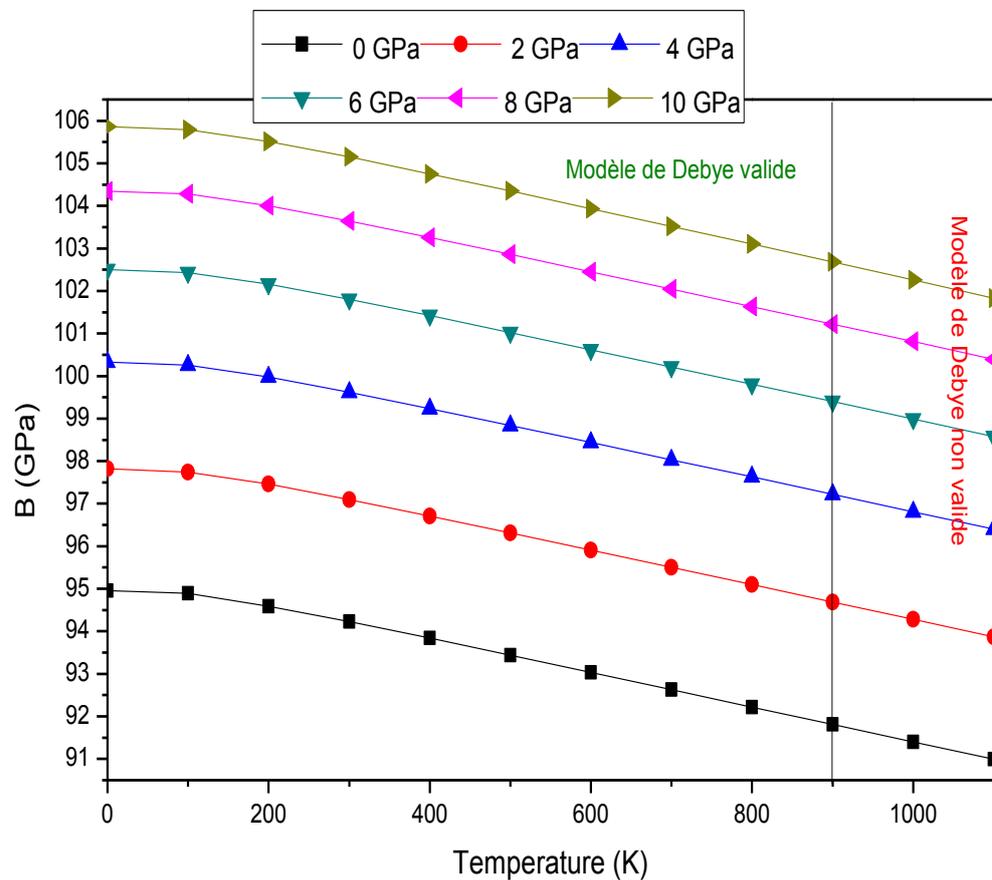


Figure IV.20 : La variation du module de compressibilité en fonction de la température à différentes pressions pour le composé CuGaSe_2

2.4.7. Volume d'équilibre :

La **Figure IV.21** montre la variation du volume d'équilibre du composé CuGaSe_2 avec la température à différentes valeurs de pression. Nous remarquons qu'à une température donnée, le volume d'équilibre décroît lorsque la pression augmente. D'autre part, le volume d'équilibre croît linéairement avec la température pour une pression donnée. Nous pouvons en déduire que notre composé est plus compressible avec une température décroissante et une pression croissante. La valeur calculée du volume d'équilibre du composé CuGaSe_2 à $T=300\text{K}$ et $P=0\text{GPa}$ est égale à $1233.12 (\text{bohr})^3$.

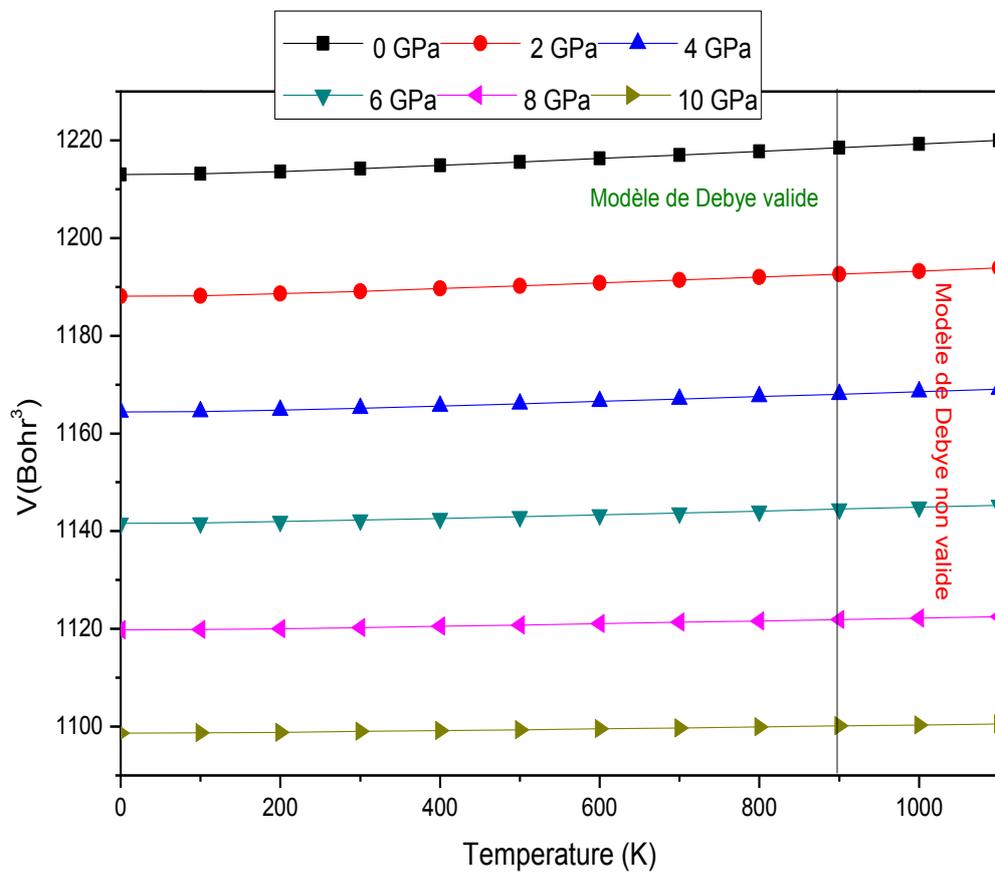


Figure IV.21 : La variation du volume d'équilibre en fonction de la température à différentes valeurs de pression pour le composé CuGaSe_2 .

Références bibliographiques:

- [1] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136 (1964) 684.
- [2] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev.* 140 (1965) A1133.
- [3] P. Blaha, K. Schwarz, J. Luitz, WIEN2k. An Augmented Plane Wave Plus Local Orbital Program for Calculating the Crystal Properties. Vienna University of Technology, Austria, 2001.
- [4] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, Computer code WIEN2K (Vienna University of Technology, 2002), improved and updated Unix version of the original [P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S.B. Trickey, *Comput. Phys. Comm.* 59 (1990) 399].
- [5] J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 244.
- [6] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [7] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997) 1396.
- [8] E. Engel, S.H. Vosko, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 13164.
- [9] F. Tran, P. Blaha. Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semi local exchange-correlation potential. *Phys. Rev. Lett.* 102, (2009)226401-226404.
- [10] M.R. Boufatah, A.E. Merad, Structural stability, elastic and electronic properties of zincblende $(\text{GaN})_1/(\text{ZnO})_1$ superlattice: Modified Becke–Johnson exchange potential, *Mater. Sci. Semicond.* 19 (2014) 179–185.
- [11] H. I. Berrezoug, A. E. Merad, M. Aillerie and A. Zerga, First principle study of structural stability, electronic structure and optical properties of Ga doped ZnO with different concentrations, *Mater. Res. Express* 4 (2017) 035901.
- [12] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 30 (1944) 244.
- [13] L. Garbato, F. Ledda, and R. Rucci, *Prog. Cryst. Growth Charact.* **15**, 1 (1987).
- [14] B. Fernandez and S. M. Wasim, *Phys. Status Solidi A* **122**, 235 (1990).
- [15] S. Chen, X. G. Gong and S.-H. Wei, *Phy. Rev. B* **75**, 205209-4 (2007).

- [16] H. Xue, F. Tang, W. Lu, Y. Feng, Z. Wang, Y. Wang, *Comput. Mater. Sci.* 67 (2013) 23.
- [17] J. Paier, R. Asahi, A. Nagoya, G. Kresse, *Phys. Rev. B* 79 (2009) 115126.
- [18] M. Belhadj, A. Tadjer, B. Abbar, Z. Bousahla, B. Bouhafs, H. Aourag, *Phys. Stat. Sol. (b)* 241 (2004) 2516.
- [19] P. Singh, R. Gautam, S. Sharma, S. Kumari, A. S. Verma, “Simulated solar cell device of CuGaSe₂ by using CdS, ZnS and ZnSe buffer layers”, *Materials Science in Semiconductor Processing* 42 (2016) 288–302.
- [20] *Semiconductors: Data Handbook*, 3rd ed., edited by O. Madelung (Springer, Berlin, 2004).
- [21] M.I. Alonso, K. Wakita, J. Pascual, M. Garriga, N. Yamamoto, *Phys. Rev. B* 63(2001) 075203-9.
- [22] Okoye CMI Theoretical study of the electronic structure, chemical bonding and optical properties of KNbO₃ in the paraelectric cubic phase. *J Phys*(2003) 15:5945.
- [23] A B Kuzmenko 2005, Kramers–Kronig constrained variational analysis of optical spectra
Rev. Sci. Instrum. (2005) **76** 083108.
- [24] G. Wang, S. Wu, Z.H. Geng, S.Y. Wang, L.Y. Chen, Y. Jia, *Opt. Commun.* 283 (2010) 4307.
- [25] B. Amin, M. I. Ahmad, S. Maqbool, G. Said, R. Ahmad. Ab initio study of the band gap engineering of Al_{1-x}Ga_xN for optoelectronic applications. *J Appl Phys* (2011) 109:023109.
- [26] N. Korozlu, K. Colakoglu, E. Deligoz, Y.O. Ciftci, B.V. Korzun, A.A. Fadzeyeva, A.V. Mudryi, S. Schorr, *Opt. Commun.* 284 (2011) 1863.
- [27] J. Sun, H. Wang, J. He, Y. Tian. Ab initio investigations of optical properties of the high-pressure phases of ZnO. *Phys Rev B* (2005)71:125132.
- [28] S Ozaki, S Adachi. Optical constants of ZnS_xSe_{1-x} ternary alloys. *J Appl Phys* (1994) 75:7470.

- [29] S. Saha, T. P. Sinha (2000) Electronic structure, chemical bonding, and optical properties of paraelectric BaTiO₃. *Phys Rev B* (2000) 62:8828.
- [30] P. Debye, *Ann. Phys.* 39 (1912) 789.
- [31] A.T. Petit, P.L. Dulong, *Ann. Chim. Phys.* 10 (1819) 395.
- [32] A. A. Maradudin, E. W. Montroll, G. H. Weiss, I. P. Ipatova, *Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation*, Academic Press, (1971).
- [33] M. Flórez, J. M. Recio, E. Francisco, M. A. Blanco, A.Martín Pendás, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 144112.
- [34] M. A. Blanco, A.Martín Pendás, E. Francisco, J. M. Recio, R. Franco, *J. Mol. Struct. Theochem.* (1996) 368 245.
- [35] M. A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* (2004) 158 57.
- [36] E. Francisco, M. A. Blanco, G. Sanjurjo, *Phys. Rev. B* 63(2001) 094107.
- [37] J. P. Poirier, *Introduction to the Physics of the Earth's Interior*, Cambridge University Press, Oxford, (2000) 39.
- [38] R. Hill, *Proc. Phys. Soc. Lond. A* 65 (1952) 349.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

La conclusion qui peut être tirée du présent travail concerne les propriétés structurales, électroniques, optiques et thermodynamiques du composé chalcopyrite CuGaSe_2 . Pour cette tâche, nous avons appliqué des techniques théoriques comprenant des calculs *ab-initio* se basant sur la théorie de la fonctionnelle de densité DFT utilisant les approximations suivantes : l'approximation de gradient généralisé GGA-PBE, l'approximation de la densité locale LDA, l'approximation de Engel-Vosko EV-GGA, l'approximation du potentiel modifié de Becke-Johnson mBJ_GGA-PBE, l'approximation du potentiel modifié de Becke-Johnson mBJ_LDA pour traiter le terme d'échange et corrélation, associés à la méthode des Ondes Plane Augmentées linéarisées implémentées dans le code WIEN2K. Les calculs sont effectués sur la phase chalcopyrite après avoir confirmé que c'est la phase la plus stable dans laquelle le matériau semi-conducteur CuGaSe_2 se cristallise.

Pour les propriétés structurales, nous avons calculé le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée et le paramètre interne. Les résultats obtenus étaient en bon accord avec l'expérience et d'autres travaux théoriques.

Concernant les propriétés électroniques : premièrement nous avons étudié la structure de bande, le composé CuGaSe_2 présente un gap direct, notre prédiction montre une amélioration de la bande interdite calculée. En fait, l'utilisation du potentiel bien connu mbj-LDA a permis d'obtenir une valeur de bande interdite en accord avec les données expérimentales disponibles. Deuxièmement, Nous avons calculé les densités d'états totales (DOS) et partielles (PDOS) du CuGaSe_2 . La bande de valence est principalement constitué des orbitales s et p du Sélénium, les orbitales s du Gallium et des orbitales d de l'atome de Cuivre. La bande de conduction résulte d'une hybridation des états s de l'atome Se et les états p de Ga.

Nous avons ensuite obtenus les propriétés optiques, telles que le coefficient d'absorption où nous avons constaté que le désaccord résultant de la GGA_PBE à zéro énergie a été considérablement corrigé par les approximations GGA_EV et mBJ. Les indices de réfraction statiques sont calculés en utilisant la GGA-PBE, la GGA-EV et la mBJ, un bon accord est obtenu par rapport aux calculs expérimentaux

Dans une étude plus approfondie, nous avons étudié les propriétés électroniques et optiques à basse pression c'est à dire en dessous de la valeur de transition. L'application de la basse pression élargie la bande jusqu'à un intervalle de 0-10 GPa, ce qui contribue également à l'augmentation du coefficient d'absorption dans la région de l'ultraviolet. Ce résultat fournit des informations réalisables pour les expérimentateurs ouvrant des voies appropriées pour une application substantielle dans les applications photovoltaïques.

La variation des gaps énergétiques sous effet de pression est sublinéaire. Quand la pression augmente, la largeur de la bande augmente, ceci indique que nos composés deviennent covalents sous l'effet de la pression. Nous avons calculé les coefficients de pression linéaires et sublinéaires des gaps directs. Nous concluons que les coefficients de pression sont influencés par le choix du potentiel utilisé.

La variation de l'indice de réfraction en fonction de la pression est non linéaire. Lorsque la pression augmente, l'indice de réfraction diminue. Nous avons aussi donné les coefficients de pression des indices de réfraction. Nous avons pu conclure que l'indice de réfraction est réduit en appliquant une pression en dessous de la pression de transition du matériau CuGaSe_2 .

En utilisant le modèle de Debye. Nous avons pu étudier les propriétés thermodynamiques du composé CuGaSe_2 : La température de Debye est presque nulle de 0 à 100K, après elle diminue avec l'augmentation de la température, elle augmente avec l'augmentation de la pression. Pour les capacités calorifiques à volume constant et à pression constante C_v et C_p respectivement nous avons remarqué une forte augmentation jusqu'à 300 K, au dessus de cette dernière la C_v et la C_p deviennent constantes et s'approchent de la limite de Dulong et Petit. Concernant le coefficient de dilatation thermique, il augmente brusquement avec l'augmentation de la température et ceci jusqu'à une température de 300K, puis elle augmente lentement jusqu'à devenir constante à haute pression. Pour l'entropie, nous avons constaté qu'elle augmente avec l'augmentation de la température car la contribution des phonons devient importante quand la température augmente. Le module de compressibilité est presque constant jusqu'à 100K, après il diminue en augmentant la température. Enfin, le volume d'équilibre croît avec l'augmentation de la température.

Comme perspectives, nous proposons d'effectuer une étude ab initio approfondie afin de voir l'influence des défauts sur les propriétés du matériau étudié. Aussi, nous visons à

effectuer une simulation numérique afin d'étudier une supercellule en introduisant un dopage du matériau CuGaSe_2 par les atomes de In.



Original research article

An insight into electronic and optical properties of the chalcopyrite CuGaSe₂ compound under low pressure, calculations from mBJ potential and topological analysis of electron density

H. Benzaghoul^a, A.E. Merad^{a,*}, T. Ouahrani^{b,c}, M.R. Boufatah^a

^a *Equipe: Physique de l'Etat Solide, Laboratoire de Physique Théorique, Département de Physique, Faculté des Sciences, Université A Belkaïd, BP 119, 13000 Tlemcen, Algeria*

^b *Ecole Supérieure en Sciences Appliquées (ESSA), BP 165, 13000 Tlemcen, Algeria*

^c *Laboratoire de Physique Théorique, Université A Belkaïd, B.P. 119, 13000 Tlemcen, Algeria*

ARTICLE INFO

Keywords:

CuGaSe₂
 Pressure applied
 mBJ potential
 Electronic structures
 Optical properties
 Bonding properties

ABSTRACT

In this study, we pay attention to electronic, bonding and optical properties of the CuGaSe₂ compound as well as in the absence and under the application of hydrostatic pressure. We conducted this study within the approach of first principles calculations based on density functional theory. Our work yielding within the mBJ potential and other approximations, provide an improved theoretical prediction of both energy band gap value and optical quantities. In addition, results based topological partition of electron density give an adequate bonding description of both bonds and related dipolar momentums. The study provides also analysis of the investigated properties under pressure. We found that the pressure promotes the use of the CuGaSe₂ compound for more photovoltaic applications.

1. Introduction

Chalcopyrite type semiconductors are nowadays broadly used as an absorber layer in thin-film solar cells [1–4], as non-centrosymmetric crystals for nonlinear optic [5,6] and in optical frequency conversion, applications based tunable laser systems [7]. This interest is because such crystals have excellent optical properties. Thus, more precise knowledge of the optoelectronic properties of this material remains essential for designing and manufacturing new electronic and electro-optical devices. In addition, an accurate analysis of these properties can play an important role in determining some properties of their mixed compounds by engineering their band gap profiling. The Cu(Ga,In)(S,Se)₂ chalcopyrite semi-conductors are one of the promising candidates for this task [8]. This family of crystals crystallizes in tetragonal structure with space group I-42d. Copper Gallium diselenide (CuGaSe₂) for example, has attracted the attention of many theorists and experimenters' physicists because of its applications in nonlinear optic [1,9], light emitting diodes and as a promising absorbing material for the production of high efficiency solar cells [1–12].

In its benchmarked study, Jaffe and Zunger [13] used the potential-variation mixed-basis (PVMB) approach to analyze the chemical trends in the electronic structure of CuAlS₂, CuGaS₂, CuInS₂, CuAlSe₂, CuGaSe₂ and CuInSe₂ materials. Gonzalez and Rincon [14] studied the optical absorption of three CuInTe₂, CuGaS₂ and CuGaSe₂ single crystals grown by the Bridgman technique and chemical vapor transport method. This measurement was lead under hydrostatic pressure up to the corresponding transition

* Corresponding author at: Equipe: Physique de l'Etat Solide, Laboratoire de Physique Théorique, Département de Physique, Faculté des Sciences, Université A Belkaïd, BP 119, Tlemcen, Algeria.

E-mail addresses: k_merad@mail.univ-tlemcen.dz, aemerad@gmail.com (A.E. Merad).

<https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2018.08.024>

Received 2 June 2018; Accepted 13 August 2018

0030-4026/ © 2018 Elsevier GmbH. All rights reserved.

pressures to the studied compounds. The data have shown that energy gap (E_g) increases linearly as a function of pressure and the rate of change of E_g with pressure (dE_g/dp) of CuInTe_2 , CuGaS_2 and CuGaSe_2 compounds is respectively 22 meV/GPa, 40 meV/GPa, and 50 meV/GPa. The study presented also data about an observed phase transition from I42d to Fm3m structure, which occurs at 2.8 GPa for CuInTe_2 , 16.5 GPa for CuGaS_2 and 13.6 GPa for CuGaSe_2 . The value of 22 meV/GPa for CuInTe_2 , in particular, was questionable after by S. H. Wei et al using LDA calculation [15] and suggested that the proposed value is rather 59 meV/GPa. The origin of this discrepancy is also discussed.

A lot of endeavors have also done by Tinoco et al. [16] in order to perform a combination of x-ray absorption spectroscopy and x-ray diffraction techniques in order to analyze the pressure effect on the CuGaSe_2 . This work determined the pressure transition of I42d \rightarrow Fm3m sequence at 13 GPa and the volume collapse of 13%. Parlak and Eryiğit [3] have also presented results from first principles study of volume-dependent elastic and lattice dynamical properties of CuGaSe_2 . They have calculated born effective charge tensors, dielectric permittivity tensors, and phonon frequencies at the Brillouin zone center and from them the Grüneisen parameters.

More recently, Xue et al. [17] have carried out first-principles calculations by applied a hydrostatic on the CuGaSe_2 crystal up to 100 GPa. They found a new I42d \rightarrow Fm3m \rightarrow CmCm polymorphic sequence, at respectively 11.87 GPa and 51.4 GPa. Additionally, Pluengphon and Bovornatanaraks [18] have reported stability calculations of high-pressure phases of CuGaSe_2 up to 100 GPa. They observed that the CuGaSe_2 compound undergoes a distortion from Fm3m to CmCm phase along a transition path of Pmm, P21/m, Amm2 and P4/mmm structures.

Indeed the wide number of predictions made on the CuGaSe_2 crystal under high pressure. The sol study performed by Xue et al. [17] has shown the evolution of the gap energy as a function of pressure.

Several routes were borrowing to study the optical properties of a compound. Most of them rely on an overall look of macroscopic properties, like optical dielectric function and its derivatives [18] or measuring the trend of energy gap [19]. However, in order to have a more efficient analysis and accurate description of microscopic quantities related optical properties; and highlight the relationship between polarizations of bonds and macroscopic optical properties, geometrical direct-space description of the electronic density into domains within the ordinary tridimensional domains is used. The design of such interpretative techniques like Quantum Theory of Atoms in Molecules (QTAIM) [20] and Electron Localization Function (ELF) [21], introduced respectively by Bader and Becke-Edgecombe, offers an Atom-based partition of the molecular space grounded on the gradient dynamical system theory using a local measure. Moreover, our contribution aimed at a full understanding of the interplay between unit cell structural change along applied low pressure and electronic and optical properties. The effect of pressure is then investigated, on both band gap and refractive index. This task is made in order to provide more analysis and numerical values for future eventual experimental study.

We organize the paper in three more sections. Next, we detail the computational parameters of our electronic structure calculations. The results and discussion section is split into three subsections dealing, respectively, with the electronic, the bonding and linear optical properties. The paper ends by summarizing the most important findings of our study.

2. Calculation method and structural optimization

The first principles study was performed using the Full Potential Linearized Augmented Plane Wave plus local orbital method (FP-LAPW + lo) within a density functional theory (DFT) with generalized gradient approximation (GGA) by the Perdew Burke Ernzerhof (PBE) exchange-correlation [22] implemented in the Wien2K code [23,24]. We have used both the Engel-Vosko (EV) and the modified Beck-Johnson potentials [25–28] to improve the calculation of the energy band structure. Relativistic approximations have used for core electrons, and scalar relativistic approximations are to the valence ones. We have chosen the muffin-tin radiuses as 2.42, 2.30 and 2.15 a.u for Cu, Ga, and Se respectively for the CuGaSe_2 compound. The maximum quantum number for the wave function expansion inside atomic spheres was confined to $l_{\text{max}} = 10$. The charge density and the potential were Fourier expanded in the interstitial region up to $G_{\text{max}} = 12 (\text{Ry})^{1/2}$. The wave function cut-off for the plane-waves expansion of the wave function in the interstitial region was $K_{\text{max},R_{\text{MT}}} = 7$ where R_{MT} is the smallest Muffin-Tin radius in the unit cell.

The atomic positions were relaxed according to the calculated forces on the nuclei. Optimized lattice parameters (a, c) and anion displacement u being calculated, the bulk modulus B_0 and its first pressure derivative B' were extracted by fitting the calculated total energy as a function of volume by the empirical Murnaghan equation of state (Table 1).

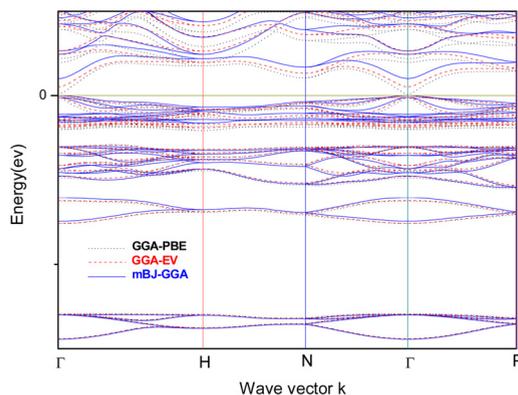
3. Results and discussion

3.1. Electronic properties

To obtain a quantitative understanding of the electronic properties of the tilted structures, we calculated their band structures based on the mBJ potential for both LDA and GGA approximations. We despite on Fig. 1 calculated zero pressure of electronic band structures along the symmetry points of the Brillouin zone showing the comparison between EV and mBJ potentials with fixed GGA approximation. The Fermi level is set at zero energy and denoted by a solid horizontal (vertical) line. As result, we conclude that CuGaSe_2 has direct band-gap at Γ - Γ points. The prediction of the band gap value within the mBJ-LDA and mBJ-GGA has been improved by 161% and 88% compared to that of the GGA-EV. This later gives an improvement of about 715% compared to the GGA_PBE one. Our mBJ-LDA prediction (1.398 eV) is in good agreement with the experimental one (1.680 eV) [31]. Calculated energy gaps are displayed in Table 2 compared with other theoretical calculations using mBJ-GGA-WC [35], GGA-PW91 [32] and experimental data [36]. We can conclude from this comparison that the choice of any LDA or GGA varieties plays an important role in improving the energy band gap when they are coupled with the mBJ potential.

Table 1Calculated equilibrium lattice constant, bulk modulus B_0 and its first pressure derivative B' for I42d and Fm3m CuGaSe₂.

Compound	Phase	Lattice constants (Å)	u	B_0 (GPa)	B'	
CuGaSe ₂	I42d	$a = b = 5.6626$ and $c = 11.2006$	0.2557	61.940	4.128	Present (GGA-PBE)
		$a = b = 5.6140^a$	0.25 ^a , 0.2443 ^c	71 ^b	–	Exp
		$a = b = 5.6704^c$	–	60.3 ^c	–	Calc.
		$a = b = 5.6810$ and $c = 11.209^d$	–	57.7 ^d	4.75 ^d	Calc.
		$a = b = 5.6850$ and $c = 11.220^e$	–	57.84 ^f	–	–
	Fm3m	$a = b = c = 4.18$	–	–	–	Present (GGA-PBE)
		$a = b = c = 5.325^d$		71.5 ^d	4.38 ^d	Calc.

^a From Ref. [29].^b From Ref. [30].^c From Ref. [31].^d From Ref. [32].^e VASP PAW-GGA from Ref. [33].^f FP-LAPW + LDA from Ref. [34].**Fig. 1.** Band structure plots of CuGaSe₂ using mBJ-GGA, GGA-EV and GGA-PBE.**Table 2**Calculated energy band gaps in CuGaSe₂ compared with other calculations and experiment.

Band Gap (eV)	Approach	Ref.
0.0656	GGA-PBE	Our work
0.5350	GGA-EV	Our work
1.004	mBJ_GGA-PBE	Our work
1.398	mBJ_LDA	Our work
1.23	mBJ_GGA-WC	[35]
0.0291	GGA-PW91	[32]
1.68	Exp.	[36]

In parallel, the composition and origin of bands can further understand by analyzing the total electronic density of states (TDOS) diagram and the partial density of states (PDOS). DOS and PDOS, as well as band character plots of the CuGaSe₂ compound are shown in Fig. 2. Around -13 eV, the bands are primarily derived from the s-Se states. The next higher bands, ranging from about -7.5 to -6.0 eV are composed mainly of p states of Se atom and s states of Ga atom. The bands ranging from -5.0 to -2.5 eV are essentially composed by p states of Se atom and d states of Cu atom. While the bands ranging from -2 up Fermi level, are mostly formed by d-Cu and p-Se orbitals. The conduction bands as for it are made from the s-Se state and p orbitals of Ga atom. The spin-orbit interaction is not meaningful above the band gap so it was neglected in our calculations [37].

The influence of the hydrostatic pressure on the electronic structure is displayed through the fundamental energy gaps as shown in Fig. 3. The plotted values are calculated within GGA-EV, mBJ-GGA and mBJ-LDA schemes. We can observe that the energy band gap has a sublinear increase with the applied pressure. In Table 3, we have summarized respectively our calculated linear and sublinear pressure coefficients for the direct energy gap. It is clear that the pressure coefficients are affected by the choice of the used potential. We compare our results with only available linear parameters since no extension was made to the sublinear one from our knowledge. Good agreement was achieved.

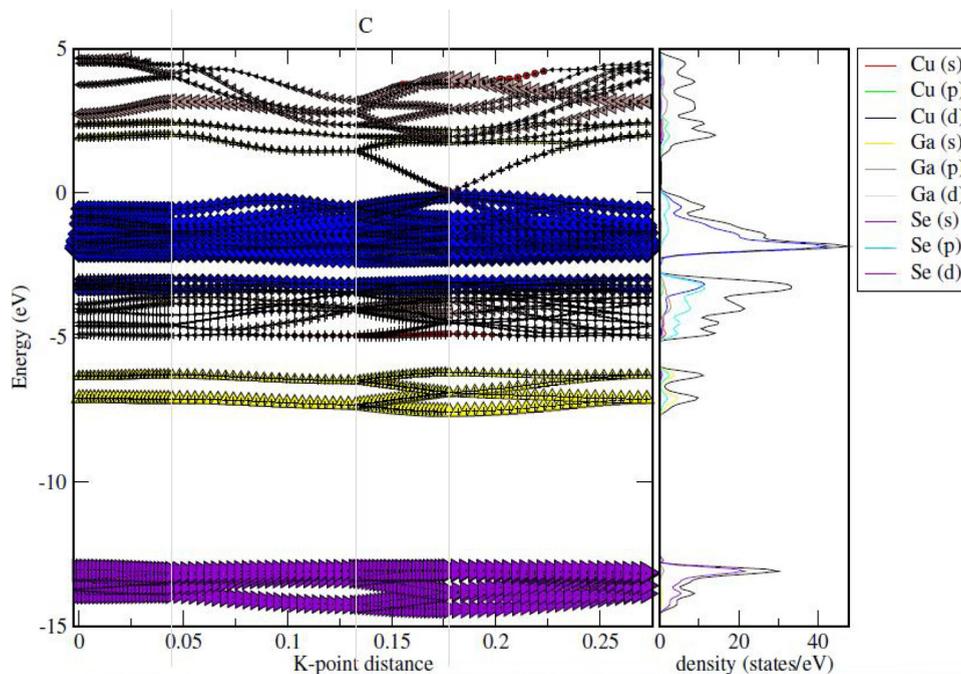


Fig. 2. Band structure character and DOS for the tetragonal chalcopyrite CuGaSe₂ at zero pressure with GGA-PBE.

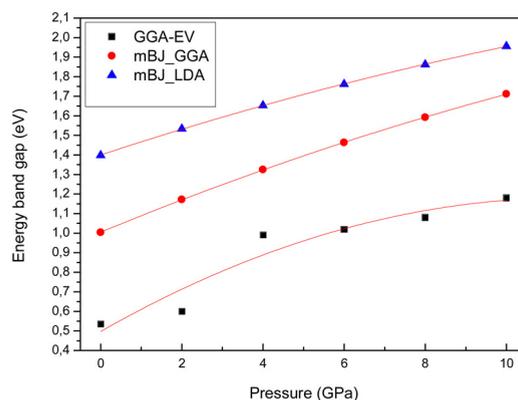


Fig. 3. Direct energy band gap vs. applied pressure for CuGaSe₂.

Table 3

The sublinear coefficients b and c for CuGaSe₂ corresponding to the energy band gap $E_g(P) = E_g(0) + b.P + c.P^2$. Values in parentheses correspond to the linear coefficient.

		b (meV/GPa)	c (meV/GPa ²)
Our work	EV-GGA	118 (67)	-5.11
	mBJ-GGA-PBE	85.4 (70.5)	-1.49
	mBJ-LDA	68.24 (55.47)	-1.2
Other calc. [14]	LDA	49 ^a	-
Exp. [15]		50 ^a	-

^a Linear coefficient.

3.2. Bonding properties

In order to make a more efficient analysis and accurate description of chemical bonding of our chalcopyrite, we will use the geometrical direct-space description of the electronic density $\rho(r)$ into domains within the ordinary tridimensional domains. For this aim, Quantum Theory of Atoms in Molecules (QTAIM) [20] can offers an atom-based partition of the molecular space grounded on

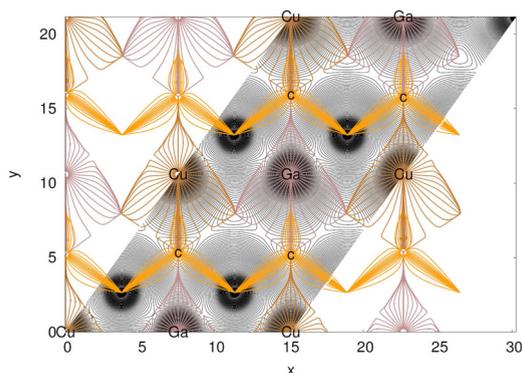


Fig. 4. In colored trajectories traced out by electron density gradient, vector field (in electron/bohr³) of CuGaSe₂ at its denser plane. The set of trajectories that terminates at each bond critical points (**b**) defines an interatomic surface. The set of trajectories that originate at the ring critical (**r**) points defines the perimeter of the interatomic surface. The gradient paths associated with the negative eigenvalues at the (**n**) point terminate at this CP and define the zero-flux surfaces that partition the crystal into unique fragments (the atomic basins).

the gradient dynamical system. This choice was made; because QTAIM divide direct space of $\rho(\mathbf{r})$ into discrete atomic basins, which predicts self-consistent locals measures such as net charges ($Q(\Omega)$) and atomic volumes ($V(\Omega)$) as a topological interatomic bond path motif [20]. In this approach, the electron density has exhaustively partitioned into a set of electronic domains called basins (Ω). These basins are disjoint, with space filling regions [aim]. Each ones contains a maximum or attractors formed by four types of critical points (CP) which are emerged from the condition of zero flux of the gradient of the electron density: $\nabla\rho(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}) = 0$ [20] (where \mathbf{r} is the position vector and $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ the unit vector normal to the surface of the basin). Fig. 4 shows the charge density $\rho(\mathbf{r})$ and the trajectory of its gradient ($\nabla\rho(\mathbf{r})$) along its denser plane. This plot clearly showed that the charge distribution is not spherically symmetric. Attending to charges associated with each basin, we can determine a single parameter describing the global charge transfer by averaging the ratios between topological charges and nominal oxidation states (OS (Ω)), this index is given by the equation $CT(\Omega) = 1 - (\text{OS}(\Omega) - Q(\Omega))/\text{OS}(\Omega)$. We have found that the charge transfer of the Ga and Se atoms are almost equal by 31.30% and 31.17% of its charge, whereas, electrons from the Cu one are transferred by a percentage of 16%. Here, we can clearly see that if we measure the energy of the charge transfer from the selenium orbitals to the gallium ones we can found the key of the HOMO-LUMO energy gap in the CuGaSe₂ compound.

Further support to the bonding characterization has done via the analysis of electronic domain along each bond. Here, we employed another tool named electron localization function (ELF) [elf]. This function is based on a measure of the likelihood of finding an electron in the neighborhood space of a reference electron located at a given point and with the same spin. One can see on the 3D representation of the ELF domains Fig. 5, that the electrons pairs are distributed to form closed atomic electronic shells around each nucleus. Three core K-shell, K(Cu), K(Ga) and K(Se), an outer-core L-shell and M-shell for the selenium, gallium and copper atoms, and finally two bonding basins B(Cu–Se) and B(Ga–Se) located along the axis of bonds. The integration of the electronic population of bonding attractor has given respectively 1.94 and 2.00 electrons. The ELF maxima of the Cu–Se and Ga–Se bonds suggest the ionic character of both on them.

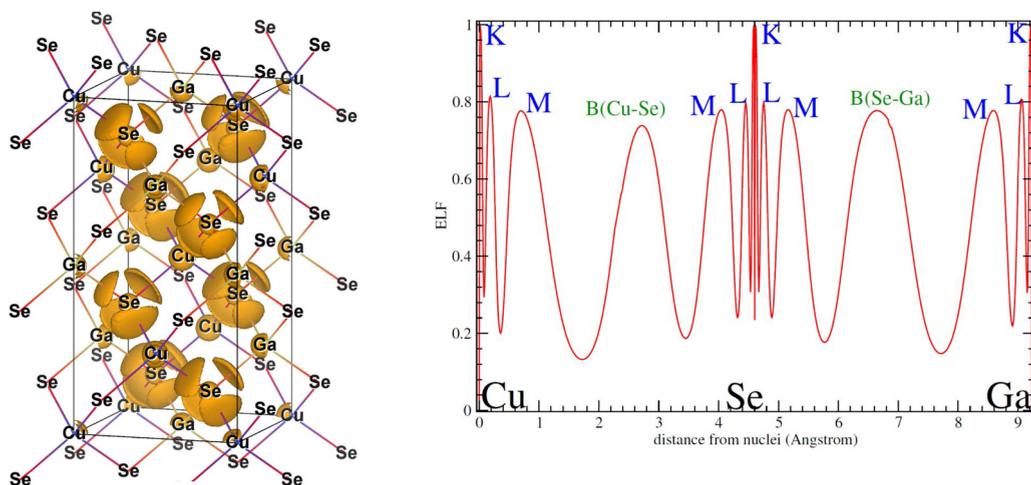


Fig. 5. Right panel, one dimensional electron localization profile and left panel 3D isosurface of ELF basins of CuGaSe₂ compound.

3.3. Optical properties

The optical properties of materials are important parameters to understand the electronic structure and other physical properties. In present work, we investigate linear optical properties based on the random phase approximation (RPA) [38] treating the response of the electrons in solids. Here, the complex dielectric function $\varepsilon(\omega)$ can be used to describe the linear optical properties of solids and is given by Eq. (1):

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + \varepsilon_2(\omega) \quad (1)$$

Where $\varepsilon_1(\omega)$ and $\varepsilon_2(\omega)$ are respectively, the real and the imaginary parts of the dielectric function. $\varepsilon_2(\omega)$ is obtained from the momentum matrix elements calculated between the occupied and unoccupied electronic states, as [39]

$$\varepsilon_2(\omega) = \left(\frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \right) \sum_{ij} \int \langle iMj \rangle^2 f_i (1-f_j) \delta(E_f - E_i - \omega) d^3k \quad (2)$$

Where, e and m are the electron charge and the free electron masse, respectively. ω is the frequency, M is the dipole matrix, i and j are the initial and final states, respectively. f_i is the Fermi distribution function for the i th state and E_i is the energy of an electron in the i th state.

$\varepsilon_1(\omega)$ can be expressed as a function of the imaginary part $\varepsilon_2(\omega)$ by using Kramers–Kronig transformation [40–43]:

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

From $\varepsilon_1(\omega)$ and $\varepsilon_2(\omega)$ functions, we can evaluate important optical properties [44–46] such as the refractive index and the absorption coefficient. Due to the tetragonal symmetry of the crystal structure of these compounds, these two later properties have to components along two different directions of polarization, one parallel (zz) and the other perpendicular to the c -axis (xx). The refractive index (n) and absorption coefficient (α) were calculated from the dielectric function using the following equations:

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

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

We plot in Fig. 6 the refractive index using GGA (-PBE, -EV, -mBJ) potentials. We can see that the GGA-PBE predict a large positive birefringence Δn at zero energy. Using GGA-EV and mBJ-GGA corrections, this disagreement in the birefringence has been considerably reduced and the obtained birefringence has changed to negative. Table 4 displays the corrected refractive indices. Good agreement is achieved in comparison to experimental evidence [24]. The band range of energy up to 10 eV show a high absorption percentage in the α coefficient curve (see Fig. 7). This one illustrates the interband absorption above the band edge. The region up to 12 eV surrounded by dashed blue line (For interpretation of the references to colour in this text, the reader is referred to the web version of this article.); show that the calculated absorption coefficient within mBJ-LDA is larger than that with GGA_EV and wider if we compare it with that of the GGA_PBE one. While at low energy for wave's lengths between 2.318 and 0.1033 μm , α has rather a smaller percentage. Here, mBJ-LDA calculation favors more the agreement with the experimental evidence.

The calculation of the dipolar polarization [47] in the CuGaSe₂ shows that the dominant components are along the x -direction and are equal to $\mu = 2.31$ (electrons.bohr) for the Se atom and $\mu = 6.2789/5.5293$ (electrons.bohr) for the Se–Ga and Se–Cu bonds. These values find their origin from the percentage of charge transferred from the Cu and Ga atoms to Selenium one, as well as from the almost equal bond polarity index $p_{\text{XSe}} = 0.85$ found in each of B(Se, Cu) and B(Se, Ga) basins. Therefore, μ has a more

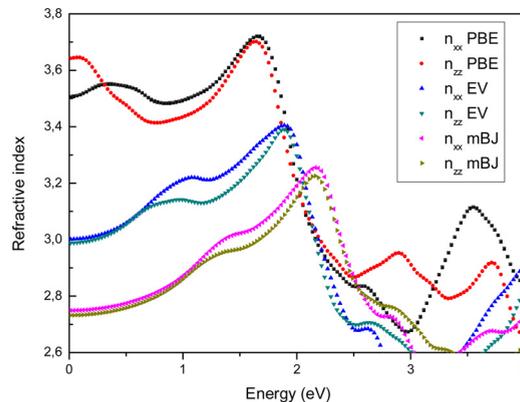
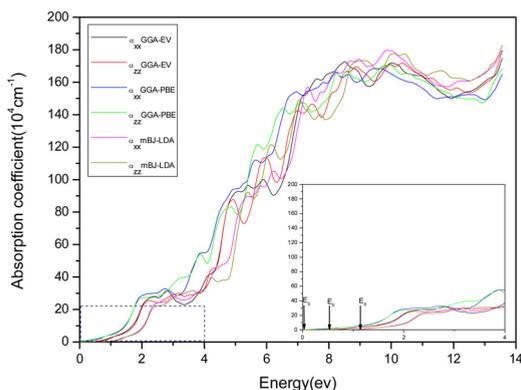


Fig. 6. Refractive index of the chalcopyrite CuGaSe₂ compound. Calculations are fixed for GGA approximation for comparison.

Table 4Our calculated equilibrium refractive index n and the corresponding coefficients b and c for CuGaSe₂ obtained with mBJ potential.

Material		$n_{xx}(0)$	$n_{zz}(0)$	$b_{xx} (10^{-3} \text{ GPa}^{-1})$	$b_{zz} (10^{-3} \text{ GPa}^{-1})$	$c_{xx} (10^{-4} \text{ GPa}^{-2})$	$c_{zz} (10^{-4} \text{ GPa}^{-2})$
CuGaSe ₂	mBJ-LDA	2.753	2.727	-9.2	-8.5	4.66	4.52
	mBJ-GGA	2.749	2.731	-15.09	-12.89	7.54	6.07
	EV-GGA	3.001	2.988	-	-	-	-
	GGA-PBE	3.506	3.642	-	-	-	-

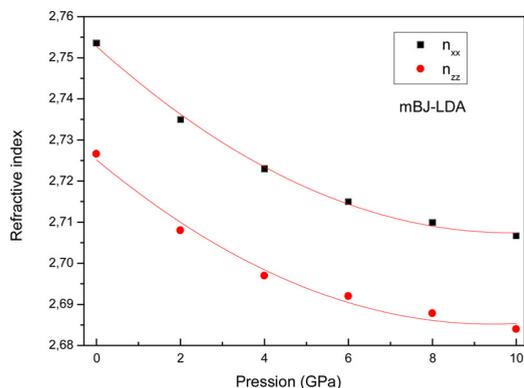
**Fig. 7.** Absorption coefficient α of chalcopyrite CuGaSe₂.

pronounced trend when an atom is bonded to a more electronegative one. Indeed, all of the results based on the dipole moments and ELF topology demonstrate that the large optical properties are mainly attributable to the cooperative effects of GaSe₄ and CuSe₄ units.

As another quest of our study, is to analyze the trend of calculated optical properties as a function of pressure. In fact, the knowledge of the influence of the pressure on the behavior of optical properties for example on the CuGaSe₂ chalcopyrite is essential in the design and the analysis of the heterostructure based material. Indeed, CuGaSe₂ chalcopyrite compound can be used as an absorber layer of thin-film solar cells in combination to buffer layers such as CdS. In such an application, the materials can be stressed naturally, and this stress affects the optoelectronic properties of the resulting devices. Therefore, to explore the effect of such stress, we also calculated the pressure dependence of the refractive index as illustrated in Fig. 8. The plot shows a smooth non-linear decrease described by the equation $n(P) = n(0) + b(P) + c(P^2)$. Here, we provide the pressure coefficients of some optical parameters as a function of pressure, see Table 4. The application of low pressure (*i.e.* less than 10 GPa) yields to a reduction of the refractive index of about 1.7% in the xx direction and 1.56% in the zz one.

4. Conclusion

The conclusion that can be drawn from the present work concerns both band gap, optical and bonding properties of the CuGaSe₂ chalcopyrite compound. For this task, we used theoretical techniques including *ab-initio* calculations and analysis based on the topology of electron densities. From the electronic properties view point, our prediction shows an improvement of the calculated band gap. In fact, use of the well known mBJ-LDA potential yielded band gap value, refractive index and absorption coefficient that generally agreed well with the available experimental data. In addition, we have been able to estimate through a reasonable estimation

**Fig. 8.** Pressure dependence of the refractive index for CuGaSe₂.

of dipolar momentum components along the broadening of the ELF/AIM scope. These tools have also provided adequate and unambiguous descriptions of the nature of the bonding properties in the CuGaSe₂ compound. Furthermore, we investigated the electronic and optical properties at an applied low pressure below of the transition value. This trend is adequate to the *c/a* ratio, which remains constant in this pressure range. The application of low-pressure open the band up to a range of 0–10 GPa, which also aid in the rise of the absorption coefficient in the ultraviolet region. This result gives feasible information for the experimentalists opening suitable routes for substantial application in the photovoltaic applications.

Acknowledgement

This work is supported by the ATRST (Agence Thématique de Recherche en Sciences et Technologie) agency of Algeria with the thematic project N° 60/2015.

References

- [1] J.E. Jaffe, A. Zunger, *Phys. Rev. B* 28 (1983) 5822.
- [2] M.I. Alonso, K. Wakita, J. Pascual, M. Garriga, N. Yamamoto, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 075203-1.
- [3] C. Parlak, R. Eryig'it, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 245217.
- [4] F.Y. Liu, J. Yang, J.L. Zhou, Y.Q. Lai, M. Jia, J. Li, Y.X. Liu, *Thin Solid Films* 520 (2012) 2781.
- [5] A.H. Reshak, *Physica B* 369 (2005) 243.
- [6] V. Kumar, S.K. Tripathy, Vijeta Jha, *Appl. Phys. Lett.* 101 (2012) 192105.
- [7] J.L. Shay, J.H. Wernick, *Ternary Chalcopyrite Semiconductor Tors: Growth, Electronic Properties, and Applications*, Perga-Phys. Mon Press, New York, 1975.
- [8] I. Aguilera, P. Palacios, P. Wahnon, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 94 (1903) (2010) and references therein.
- [9] R. Pamplin, T. Kiyosawa, K. Masumoto, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* 1 (1979) 331.
- [10] Andreas Popp, Christian Pettenkofer, *Phys. Status Solidi B* 1700193 (2017).
- [11] M. Elbar, S. Tobbeche, A. Merazga, Effect of top-cell CGS thickness on the performance of CGS/CIGS tandem solar cell, *Sol. Energy* 122 (2015) 104, <https://doi.org/10.1016/j.solener.2015.08.029>.
- [12] M. Elbar, S. Tobbeche, Numerical simulation of CGS/CIGS single and tandem thin-film solar cells using the silvaco-atlas software, *Energy Proc.* 74 (2015) 1220, <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.07.766>.
- [13] J.E. Jaffe, A. Zunger, *Phys. Rev. B* 28 (1983) 5823.
- [14] J. Gonzalez, C. Rincon, *J. Phys. Chem. Solids* 51 (1990) 1093.
- [15] S.H. Wei, A. Zunger, I.-H. Choi, P.Y. Yu, *Phys. Rev. B* 58 (1998) R1710.
- [16] T. Tinoco, J.P. Itie, A. Polian, A.S. Miguel, E. Moya, P. Grima, J. Gonzalez, *J. Phys. IV* (4) (1994) C9–C151.
- [17] H. Xue, F. Tang, W. Lu, Y. Feng, Z. Wang, Y. Wang, *Comput. Mater. Sci.* 67 (2013) 21.
- [18] P. Pluengphon, T. Bovornratanarak, *Solid State Commun.* 218 (2015) 1.
- [19] T. Ouahrani, A.H. Reshak, A. Otero de la Roza, M. Mebrouki, V. Luana, R. Khenata, B. Amrani, *Eur. Phys. J. B* 72 (2009) 361–366.
- [20] R.F.W. Bader, *Atoms in Molecules, A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, 1990.
- [21] A.D. Becke, K.E. Edgecombe, A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems, *J. Chem. Phys.* 92 (1990) 5397.
- [22] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [23] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, Computer code WIEN2K (Vienna University of Technology, 2002), improved and updated Unix version of the original [P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S.B. Trickey, *Comput. Phys. Comm.* 59 (1990) 399].
- [24] P. Blaha, K. Schwarz, J. Luitz, WIEN2k, Vienna University of Technology, 2001 and references therein.
- [25] E. Engel, S.H. Vosko, *Phys. Rev. B* 47 (13164) (1993).
- [26] F. Tran, P. Blaha, Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential, *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009) 226401.
- [27] M.R. Boufatah, A.E. Merad, Structural stability, elastic and electronic properties of zincblende (GaN)₁/(ZnO)₁ superlattice: modified Becke–johnson exchange potential, *Mater. Sci. Semicond.* 19 (2014) 179–185.
- [28] H.I. Berrezoug, A.E. Merad, M. Aillerie, A. Zerga, First principle study of structural stability, electronic structure and optical properties of Ga doped ZnO with different concentrations, *Mater. Res. Express* 4 (2017) 035901.
- [29] L. Garbato, F. Ledda, R. Rucci, *Prog. Cryst. Growth Charact.* 15 (1) (1987).
- [30] B. Fernandez, S.M. Wasim, *Physica Status Solidi A* 122 (1990) 235.
- [31] S. Chen, X.G. Gong, S.-H. Wei, *Phys. Rev. B* 75 (2007) 205209-4.
- [32] H. Xue, F. Tang, W. Lu, Y. Feng, Z. Wang, Y. Wang, *Comput. Mater. Sci.* 67 (2013) 23.
- [33] J. Paier, R. Asahi, A. Nagoya, G. Kresse, *Phys. Rev. B* 79 (2009) 115126.
- [34] M. Belhadj, A. Tadjer, B. Abbar, Z. Bousahla, B. Bouhafis, H. Aourag, *Phys. Status Solidi B* 241 (2004) 2516.
- [35] P. Singh, R. Gautam, S. Sharma, S. Kumari, A.S. Verma, Simulated solar cell device of CuGaSe₂ by using CdS, ZnS and ZnSe buffer layers, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 42 (2016) 288–302.
- [36] O. Madelung (Ed.), *Semiconductors: Data Handbook*, 3rd ed., Springer, Berlin, 2004.
- [37] M.I. Alonso, K. Wakita, J. Pascual, M. Garriga, N. Yamamoto, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 075203–075209.
- [38] C. Ambrosch-Draxl, J.O. Sofo, Linear optical properties of solids within the full-potential linearized augmented planewave method, e-print arXiv:cond-mat/0402523.
- [39] C.M.I. Okoye, Theoretical study of the electronic structure, chemical bonding and optical properties of KNbO₃ in the paraelectric cubic phase, *J. Phys.* 15 (2003) 5945.
- [40] A.B. Kuzmenko, Kramers–Kronig constrained variational analysis of optical spectra, *Rev. Sci. Instrum.* 76 (2005) 083108.
- [41] G. Wang, S. Wu, Z.H. Geng, S.Y. Wang, L.Y. Chen, Y. Jia, *Opt. Commun.* 283 (2010) 4307.
- [42] B. Amin, M.I. Ahmad, S. Maqbool, G. Said, R. Ahmad, Ab initio study of the band gap engineering of Al_{1-x}Ga_xN for optoelectronic applications, *J. Appl. Phys.* 109 (2011) 023109.
- [43] N. Korozlu, K. Colakoglu, E. Deligoz, Y.O. Ciftci, B.V. Korzun, A.A. Fadzeyeva, A.V. Mudryi, S. Schorr, *Opt. Commun.* 284 (2011) 1863.
- [44] J. Sun, H. Wang, J. He, Y. Tian, Ab initio investigations of optical properties of the high-pressure phases of ZnO, *Phys. Rev. B* 71 (2005) 125132.
- [45] S. Ozaki, S. Adachi, Optical constants of ZnS_xSe_{1-x} ternary alloys, *J. Appl. Phys.* 75 (7470) (1994).
- [46] S. Saha, T.P. Sinha, Electronic structure, chemical bonding, and optical properties of paraelectric BaTiO₃, *Phys. Rev. B* 62 (2000) 8828.
- [47] R. Mahiaoui, T. Ouahrani, A. Chikhaoui, A. Morales-García, A.H. Reshak, *J. Phys. Chem. Solids* 119 (2018) 220–227.

Abstract:

In this study, we pay attention to electronic and optical properties of the CuGaSe_2 compound as well as in the absence and under the application of hydrostatic pressure. This study is performed by first-principle calculations based density functional theory. Our work yielding within the mBJ potential and other approximations, provide improved theoretical prediction of both energy band gap value and optical quantities. The study provides also calculation of structural and thermodynamic properties. The analysis of investigated properties under low pressure, we found that the pressure promote the use of the CuGaSe_2 compound for more photovoltaic applications.

Keywords: CuGaSe_2 ; Pressure applied, mBJ potential, Electronic structures, Optical properties, Thermodynamic properties, Photovoltaic.

Résumé:

Dans cette étude, nous avons accordé une attention particulière aux propriétés électroniques et optiques du composé CuGaSe_2 à pression nulle ainsi qu'à l'application de la pression hydrostatique. L'étude est effectuée par des calculs de premier principe dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Notre travail utilisant le potentiel mBJ et d'autres approximations fournit une prédiction théorique améliorée de la valeur de la bande interdite et des quantités optiques. L'étude fournit également le calcul des propriétés structurales et thermodynamiques. D'après l'analyse des propriétés électroniques et optiques sous effet de pressions basses (inférieures à la pression de transition), nous avons constaté que la pression favorise l'utilisation du composé CuGaSe_2 pour plus d'applications photovoltaïques.

Mots-clés: CuGaSe_2 , Pression appliquée, Potentiel mBJ, Structures électroniques, Propriétés optiques, Propriétés électroniques, Propriétés thermodynamiques, Photovoltaïque.

ملخص :

في هذه الدراسة ، نولي اهتمامًا للخصائص الإلكترونية والبصرية للمركب CuGaSe_2 وذلك في حالتي غياب وتحت تأثير الضغط الهيدروستاتيكي. أجرينا هذه الدراسة من خلال حسابات المبدأ الأول في سياق نظرية دالية الكثافة الوظيفية. إن استعمالنا لكمون mBJ وتقريبات أخرى يوفر تنبؤًا نظريًا محسنًا لقيمة فجوة نطاق الطاقة والكميات الضوئية. كما توفر هذه الدراسة حساب الخصائص الهيكلية والخصائص الديناميكية الحرارية. وفقا لتحليل الخصائص الإلكترونية والبصرية تحت تأثير الضغط المنخفض (أقل من قيمة الضغط الانتقالي) وجدنا أن الضغط يؤدي استخدام مركب CuGaSe_2 لمزيد من التطبيقات الضوئية.

الكلمات المفتاحية : CuGaSe_2 ، الضغط المطبق، كمون mBJ، التركيبات الإلكترونية ، الخصائص البصرية ، الخصائص الإلكترونية، الخصائص الديناميكية الحرارية، الكهرضوئية.