

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE Dr. TAHAR MOULAY SAIDA

FACULTE DES SCIENCES

Département de physique



MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

Spécialité : PHYSIQUE

Option : spectroscopie moléculaire

Par

Madani Abderrahmane

Sur le thème

**Etude ab initio des propriétés structurales, électroniques ,
élastiques et optiques des composés $\text{CuZn}_2\text{AlS}_4$ et
 $\text{CuMg}_2\text{AlS}_4$**

Soutenu le 28/06/2013 devant la commission d'examen :

Président :	Meskine Mohamed	MCA (Univ. Saida)
Rapporteur :	Amara Kadda	MCA (Univ. Saida)
Examineur :	El Keurti Mohammed	Prof. (Univ. Saida)
Examineur :	Zemouli Mostefa	MCA (Univ. Saida)

Année Universitaire 2016 - 2017

Remerciements

Ce travail a été réalisé au département de physique de l'université de Saida.

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

Ensuite, Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mon encadreur **Kadda Amara** qui m'a dirigé tout au long de ce travail.

Je souhaite remercier l'ensemble des membres du jury pour le temps et l'énergie qu'ils ont dédiés à la lecture et à la correction de mon manuscrit.

Un grand merci à tous mes amis qui m'ont aidé dans la réalisation de ce travail.

Enfin, nous adressons également nos remerciements à tous les membres du département de physique.

MADANI ABDERRAHMANE

Dédicaces

**Je dédie ce modeste travail à :
Les plus chères personnes dans la vie :**

ma mère et mon père.

A mes frères et mes sœurs.

A Toute ma famille.

A tous mes amis.

A monsieur Morsli Bekki .

A tous ceux qui m'ont aidé

de près ou de loin.

Résumé :

Les propriétés structurales, électroniques, optiques et élastiques de $\text{CuZn}_2\text{AlS}_4$ (CZAS) et $\text{CuMg}_2\text{AlS}_4$ (CMAS) dans la phase stannite sont étudiées en utilisant la théorie de la densité fonctionnelle dans le cadre de la méthode FP-LAPW + l_0 dans une approximation de gradient généralisée basée sur Perdew 2008 functional (GGA-PBE). Les paramètres structurels, le module de compressibilité et sa dérivée par rapport à la *pression* sont calculés. De plus, les constantes élastiques ont été calculées afin d'étudier leur stabilité mécanique. En outre, le facteur d'anisotropie, le module de cisaillement, le module de Young, le coefficient de Lamé et le rapport de Poisson ont été estimés à partir des constantes élastiques monocristallines calculées. Les résultats obtenus sont comparés aux données expérimentales disponibles et à d'autres calculs théoriques.

Mots clés : DFT, ab initio, FP-LAPW, semi-conducteur, bande interdite.

الملخص:

لقد تم دراسة الخصائص الهيكلية، الإلكترونية، الضوئية والمرنة للمركبات $\text{CuZn}_2\text{AlS}_4$ (CZAS) و $\text{CuMg}_2\text{AlS}_4$ (CMAS) في المرحلة stannite باستخدام نظرية الكثافة الوظيفية في سياق طريقة FP-LAPW + l_0 في تقريب التدرج المعمم Perdew عام 2008 على أساس وظيفي (GGA-PBE) وتحسب المعلمات الهيكلية، ومعامل الحجم ومشتقاته فيما يتعلق الضغط. وبالإضافة إلى ذلك، تم حساب الثوابت المرنة لدراسة استقرارها الميكانيكية. وبالإضافة إلى ذلك، فإن العامل تباين، معامل القص، وقدرت معامل يونغ، ومعامل للشفرة ونسبة بواسون من الثوابت المرنة أحادية المحسوبة. تتم مقارنة النتائج مع البيانات التجريبية المتاحة وغيرها من الحسابات النظرية.

كلمات مفتاحيه :

المبادئ الأولية	Ab-Initio
أمواج مستوية مزادة و خطية مع كمون كامل	FP-LAPW
تقريب كثافة الموضع	LDA
تقريب التدرج المعمم	GGA

Table des Matières

Remerciements	I
dédicace	II
Liste des figures	III
Liste des tableaux	IV
<u>Introduction générale</u>	1
• Bibliographies	4
<u>Chapitre I :</u>	
I. Généralités sur les semi-conducteurs I-II₂-IV-VI₄	7
• Bibliographies	9
<u>Chapitre II:</u>	
Théorie de la fonctionnelle de densité DFT	
• II.1.Introduction	10
• II.2. Approches ab-initio	11
▪ II.2.1. Equation de Schrödinger	11
▪ II.2.2. Approximation de Born-Oppenheimer	12
▪ II.2.3. Approximation Hartree (des électrons libres)	13
▪ II.2.4.Théorie de la fonctionnelle de la densité(DFT)	15
• II.2.4.1. Théorèmes de Hohenberg- Kohn	15
• II.2.4.2.Equations de Kohn-Sham	17
• II.2.4.3. Traitement de terme d'échange et corrélation	19
• II.2.4.3.a. Approximation de la densité locale(LDA)	20
• II.2.4.3.b. Approximation du gradient généralisé (GGA)	22
• II.2.4.4. Résolution des équations de Kohn-Sham	23
▪ II.3. Méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW)	26
▪ II.3.1. Méthode des ondes planes augmentées (APW)	26
▪ II.3.2. Principe de la méthode des ondes planes augmentées	

linéarisées (LAPW)	29
• II.4. Rôles des énergies de linéarisation	31
• II.5. Développement en orbitales locales	31
▪ II.5.1. Méthode LAPW+LO	32
▪ II.5.2. Méthode APW+lo	32
• Bibliographies	35

Chapitre III :

Résultats et discussions

• III.1. Propriétés structurales	37
• III.2. Propriétés élastiques	40
• III.3. Propriétés électroniques	43
▪ III.3.1. Structure de bandes	43
▪ III.3.2. Densité d'états électronique	44
▪ III.3.3. Densité de charge	47
• III.4. Propriétés optiques	48
• Bibliographies	56

Conclusion générale 58

Table des Matières

Résumé

ملخص

Liste des figures

Figures	Titres	Pages
II.1	Interdépendance des équations de Kohn-Sham	19
II.2	Schéma du calcul self consistant de la fonctionnelle de densité.	25
II.3	Représentation de potentiel Muffin-Tin «MT»	27
III.1	Les structures cristallines des composés $\text{CuZn}_2\text{AlS}_4$ (CZAS) et $\text{CuMg}_2\text{AlS}_4$ (CMAS) en phase Stannite	37
III.2	Énergie totale calculée (Ry) par rapport au volume (u.a) pour les composés CZAS et CMAS.	39
III.3	Structure de bandes le long des principales directions de symétrie élevée dans la zone Brillouin des composés CZAS et CMAS en Stannite phase.	44
III.4	Densités totales et partielles des états des composés CZAS et CMAS en Stannite phase.	46
III.5	la Densité de charge électronique calculée pour des composés CZAS et CMAS en Stannite phase.	47
III.6	Les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique pour les composés CMAS et CZAS en phase Stannite	50
III.7	Réflectivité optique pour les composés CMAS et CZAS en phase Stannite selon les directions cristallographiques	51
III.8	Spectre de perte d'énergie d'électrons pour les composés CMAS et CZAS en phase Stannite selon les directions cristallographiques	51
III.9	Coefficient d'absorption pour les composés CMAS les directions cristallographiques. et CZAS en phase Stannite selon	53
III.10	Indice de réfraction $n(\omega)$ des composés CZAS et CMAS	53
III.11	Coefficient d'extinction $k(\omega)$ des composés CZAS et CMAS	54
III.12	Détermination du gap optique pour les composés CMAS et CZAS en phase Stannite.	55

Liste des tableaux

Tableaux	Titres	Pages
III.1	Paramètres structuraux d'équilibre (a (Å), c / a , volume d'équilibre / f.u (V_0 (Å ³)) et positions atomiques), module de compressibilité (B) et sa dérivée (B') pour les composés (CZAS) et (CMAS)	40
III.2	. Constantes élastiques calculées (C_{ij} , en GPa) et paramètres élastiques pour les composés $\text{CuZn}_2\text{AlS}_4$, $\text{CuMg}_2\text{AlS}_4$ dans la phase ST: module de compressibilité (B_V , B_R , B_{VRH} , en GPa), modules de cisaillement (G_V , G_R , G_{VRH} , en GPa), indicateur de Pugh (B / G), les modules de Young (E , en GPa), le ratio de Poisson (σ), la constante de Lamé (λ , dans GPa), les indices d'anisotropie élastique (A^U).	41
III.3	Les différents gaps des composés CZAS et CMAS en stannite structure.	46

Introduction générale

Introduction générale :

La résurgence de l'intérêt pour le photovoltaïque solaire a stimulé la recherche de nouveaux matériaux et approches pour la fabrication de cellules solaires à couches minces à faible coût. matériaux absorbants utilisés dans les cellules solaires à couches minces commerciaux, tels que $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})\text{S}(\text{Se})_2$ (CIGS) et CdTe , utilisent rares et / ou des éléments toxiques tels que In, Ga, Te et Cd [1,2]. Le chalcogénure quaternaire $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}(\text{Se})_4$ (CZTS) a été étudié comme une alternative en raison de son écart de bande direct optimal (≈ 1.5 eV), d'un coefficient d'absorption élevé ($\approx 10^4$ - 10^5 cm^{-1}) [3-5] et de constituants de matériaux abondants dans la terre. De plus, les alliages binaires-ternaires, tels que $\text{Zn}_{2-2x}(\text{CuB})_x\text{X}_2$ (B = Ga, In et X = S, Se, Te), ont été étudiés pour être appliqués dans des cellules solaires à couche mince [6].

La conception des chalcogénures du groupe quaternaire $\text{I-II}_2\text{-III-VI}_4$, produite par substitution croisée par cation entre le ternaire I-III-VI_2 et les composés binaires II-VI , offre une voie attrayante pour explorer de nouveaux matériaux susceptibles d'être rentables Comme couche absorbante dans les cellules solaires. Le travail expérimental et théorique dans la littérature des systèmes à substitution croisée est assez limité. D'après la littérature, la famille $\text{I-II}_2\text{-III-VI}_4$ composés (I = Cu, Ag; II = Zn, Cd;; III = Ga, In et VI = S, Se) sont signalés comme ayant une structure tétragonale, à proximité à la structure de chalcopyrite parente[7.11].

Ces matériaux quaternaires de type diamants peuvent être utiles pour des applications telles que des semi-conducteurs accordables[12], photovoltaïque[13], spintronics [14], optiques non linéaires [15] et thermoélectriques [16]. En général, les composés quaternaires $\text{I-II}_2\text{-III-VI}_4$ peuvent être formés par addition d'un composé binaire II-VI à des structures de chalcopyrite ternaire I-III-VI_2 [17,18].

Delgado et al. (2008) ont déterminé que $\text{CuFe}_2\text{InSe}_4$ cristallise dans la structure de la stannite tétragonale de groupe d'espace $I\bar{4}2m$ [9]. Chen et al. [19] ont calculé la stabilité de plusieurs phases cristallines à partir d'une perspective de substitution croisée par cation et ont constaté que la structure de la stannite a généralement une énergie supérieure à celle de la structure kesterite après la relaxation. Chen et al. [19] ont calculé la stabilité de plusieurs phases cristallines à partir d'une perspective de substitution croisée par cation et ont constaté que la structure de la stannite a généralement une énergie supérieure à celle de la structure kesterite après la relaxation.

Récemment, les nanocristaux $\text{CuZn}_2\text{AlS}_4$ (CZAS) de la phase stannite ont été synthétisés comme nanocristaux à l'aide d'une injection à chaud en forme de nanofils d'une part et d'autre part en forme de nanoplaques à partir d'un processus hydrothermique présentant des gaps optique de 1,64 eV et 1,69 eV, respectivement, où il a été constaté que ce composé cristallise dans le groupe d'espace $I\bar{4}2m$ de structure tétragonale[20]. Dans le même travail, le gap optique de ce composé a été calculé par simulation d'une valeur de 1,66 eV, ce qui convient bien aux applications photovoltaïques dans les dispositifs d'énergie solaire. Dans un autre travail [21] différente approximation ont été utilisées notamment l'approximation du gradient généralisé (GGA) dans le potentiel Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE), le potentiel modifié de Becke-Johnson (mBJ) et le Yukawa Screened-PBE0 (YS-PBE0). La rareté ou l'absence de données physiques dans la littérature pour les composé $\text{CuZn}_2\text{AlS}_4$ (CZAS) et $\text{CuMg}_2\text{AlS}_4$ (CMAS) nous a motivé à étudier leurs propriétés physiques la phase ST (groupe d'espace $I\bar{4}2m$).

Par conséquent, dans ce travail, nous présentons les résultats des calculs des propriétés structurelles, élastiques, électroniques et optiques des quaternaires $\text{CuZn}_2\text{AlS}_4$ (CZAS) et $\text{CuMg}_2\text{AlS}_4$ effectués au moyen de calculs ab-initio self-consistent dans le cadres de la théorie de la fonctionnelle de la densité par la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées tout-potentiel, avec

orbitales locales (FP-LAPW+lo) dans l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE)[22]. Afin de familiariser le lecteur avec les chalcogénures, nous présenterons dans le chapitre (1) des généralités sur les semi-conducteurs I-II₂-IV-VI₄ et sa formation à partir des semi-conducteurs binaires (II-VI) et ternaires(I-III-VI₂).

Dans le chapitre (2) nous présenterons le cadre théorique dans lequel à été effectué ce travail. Les fondements de la DFT sont exposés, et l'accent est porté sur la partie échange et corrélation de l'énergie, qui conditionne de façon cruciale la qualité des résultats obtenus.

Dans le chapitre (3) nous présenterons nos résultats, leurs interprétations ainsi qu'une comparaison avec certains travaux théoriques et expérimentaux disponibles dans la littérature. Cette partie de cette thèse est composée de trois parties la première est une étude des propriétés structurales et élastiques, la deuxième est une étude des propriétés électroniques et la troisième est une étude des propriétés optiques

Bibliographies :

- [1] H. Wang, Y. Zhang, X. L. Kou, Y. A. Cai, W. Liu, T. Yu, J. B. Pang, C. J. Li and Y. Sun, *Semicond. Sci. Technol.*, 2010, **25**, 055007.
- [2] B.Y. Li, Y. Zhang, H. Wang, B. Wang, L. Wu and Y. Sun, *Res. Appl.*, 2012, **21**, 838.
- [3] H. Katagiri, K. Jimbo, W. S. Maw, K. Oishi, M. Yamazaki, H. Araki and A. Takeuchi, *Thin Solid Films*, 2009, **517**, 2455
- [4] D. B. Mitzi, O. Gunawan, T. K. Todorov, K. Wang and S. Guha, *Solar Energy Mater. Solar Cells*, 2011, **95**, 1421
- [5] D. A. R. Barkhouse, O. Gunawan, T. Gokemen, T. K. Todorov and D. B. Mitzi, *Prog. Photovoltaics*, 2012, **20**, 6.
- [6] S. Schorr, V. Riede, D. Spemann, and T. Doering, *J. Alloys Compd.* 2006, **414**, 26.
- [7] G.P.Gallardo, K. Cardenas, M.Quintero, J. Ruiz, G. E. Delgado, *Mater. Res. Bull.*, 2001, **36**, 861.
- [8] G.P.Gallardo, K.Cardenas, L. Molina , M. Quintero, J. Ruiz, G. E. Delgado, J. M. Briceno, *Phys. Stat. Sol. (a)* 2001, **187**, 395.
- [9] G. E.Delgado, A. J. Mora, G. P. Gallardo, M. Quintero, *J. Alloys Comp.*, 2008, **454**, 306.
- [10] G. P. Gallardo, S. Duran, M. Quintero, M. Munoz, G. Delgado, J. M. Briceno, H. Romero, J. Ruiz, *Phys. Stat. Sol. (a)* 2002, **193**, 217.
- [11] G. P. Gallardo, M. Munoz, J. Ruiz, C. Power, J. Gonzalez, Y. Legodec, P. Munsch, J.P. Itie, V. Briceno, J.M. Briceno, *Phys. Stat.*
- [12] Grima-Gallardo, P., Muñoz, M., Ruiz, J., Power, C., González, J., Legodec, Y., ... & Briceño, J. M. (2004). *physica status solidi (b)*, 241(8), 1795-1802.

- [13] Ford GM, Guo Q, Agrawal R, Hillhouse HW, Hugh W. Earth abundant element $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_4$ nanocrystals for tunable band gap solar cells: 6.8% efficient device fabrication. *Chemistry of Materials*. 2011;23(10):2626-2629.
- [14] Guo Q, Ford GM, Yang WC, Walker BC, Stach EA, Hillhouse HW, et al. Fabrication of 7.2% efficient CZTS_{Se} solar cells using CZTS nanocrystals. *Journal of American Chemical Society*. 2010;132(49):17384-17386.
- [15] 12. Chambers SA, Yoo YK. New materials for spintronics. *MRS Bulletin*. 2003;28:706-710.
- [16] Li Y, Fan W, Sun H, Cheng X, Li P, Zhao X. Electronic, optical and lattice dynamic properties of the novel diamond-like semiconductors $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ and $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2011;23(22):225401.
- [17] Sevik C, Çağın T. *Ab initio* study of thermoelectric transport properties of pure and doped quaternary compounds. *Physical Review B*. 2010;82(4):045202.
- [18] Grima-Gallardo P, Cárdenas K, Molina L, Quintero M, Ruiz J, Delgado GE, et al. *Physica Status Solidi (a)*. 2001;187(2):395-406.
- [19] S. Chen and X. G. Gong, *Phys. Rev. B*. 2009, **79**, 165211.

- [20] A. Ghosh, R. Thangavel, and A. Gupta, *Chemical synthesis, characterization and theoretical investigations of stannite phase CuZn₂AlS₄ nanocrystals*, *New J. Chem.* 40 (2016), pp. 1149–1154.
- [21] Yalcin, B. G. (2016). Thermoelectric properties of stannite-phase CuZn₂AS₄ (CZAS; A= Al, Ga and In) nanocrystals for solar energy conversion applications. *Philosophical Magazine*, 96(21), 2280-2299.
- [22] Perdew, J. P., Ruzsinszky, A., Csonka, G. I., Vydrov, O. A., Scuseria, G. E., Constantin, L. A., Zhou X and Burke, K. (2008). *Physical Review Letters*, 100(13), 136406.

Chapitre I :

Généralités sur les semi- conducteurs I-II₂-IV-VI₄

I.1 Généralités sur les semi-conducteurs I-II₂-IV-VI₄ :

Il est bien connu que dans la structure diamant (groupe d'espace $F\bar{d}3m$) chaque atome est entouré par quatre plus proches voisins situés dans les coins d'un tétraèdre régulier. Sa maille peut être vue comme l'interpénétration de deux cubes à face centrées. La structure diamant forme la source d'une famille de structures basée sur l'emplacement des atomes sur deux substructures.

Notant que dans toutes les structures tétraédriques chaque atome peut être décrit comme ayant quatre liaisons covalentes et exige donc quatre électrons de valence. Tout composant dont la structure dérive du diamant est appelé "adamantine". Etant donné la règle que le nombre moyen d'électrons de valence par atome est quatre (règle d'octet); une large gamme de structures tétraédriques peuvent être dérivée. Dans les composés multiples, les deux substructures sont peuplées par des cations et des anions respectivement. Les binaires ont la formule commune $A^N B^{8-N}$ ($N = 1, 2, 3$) [1]. Les matériaux connus sont les composés $A_{II} B_{VI}$ ($N = 2$; $A = Zn, Cd, Hg$; $B = S, Se, Te$) qui cristallisent dans la structure cubique de type sphalérite (blende) (groupe d'espace $F\bar{4}3m$) et dans le type hexagonale wurtzite (groupe d'espace $P63mc$). Pour les composés ternaires la formule est $A^{N-1} B^{N+1} X_2^{8-N}$ [1]. Dans les composés $A^I B^{III} X_2^{VI}$ ($N = 2$; $A = Cu, Ag$, $B = Al, Ga, In$, $X = S, Se, Te$). Il existe deux structures fondamentales qui obéissent à la règle de l'octet: la structure tétragonale ($a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) de type chalcopyrite (CH) (groupe d'espace $I\bar{4}2d$) [1] et la structure (CA). La structure CH avec un gap plus large est toujours plus stable que la structure de CA. Cela conduit à un déplacement des anions à partir du site idéal tétraédrique par une quantité $|u - 1/4|$ (où u est l'anion coordonnée x). Les paramètres η et u sont appelés les degrés de liberté structurelle de la structure type chalcopyrite [2]. Le prototype de ce groupe est la chalcopyrite minérale ($CuFeS_2$). L'abaissement de la symétrie est une étape qui mène par la suite à la structure stannite (groupe d'espace $I\bar{4}2m$) nommé d'après le stannite minérale

Cu₂FeSnS₄ [3]. Une diminution de la symétrie n'est pas possible que par la substitution ordonnée des métaux, mais aussi en changeant le métal principal, c'est à dire l'agencement des cations sur les sites de structure de la cellule unité. Ce faisant, la structure de type kesterite (groupe d'espace $I\bar{4}$) peut être déduite de la structure type-stannite, qui tire son nom du kesterite minérale Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) [3]. Notez que dans la structure type-chalcopyrite deux cations différents sont impliqués dans les tétraèdres des cations (A₂B₂X) alors que dans la structure de type stannite et kesterite trois cations différents forment le tétraèdre (A₂BCX).

La conception des chalcogénures du groupe quaternaire I-II₂-III-VI₄, produite par substitution croisée des cations entre le ternaire I-III-VI₂ et les composés binaires II-I, offre une voie attrayante pour explorer de nouveaux matériaux susceptibles d'être rentables comme couche absorbante dans les cellules solaires.

L'une de ces familles dérivées sont les semi-conducteurs quaternaires de formule I-II₂-III-VI₄ et I₂-II-IV-VI₄ qui appartiennent au composé normal des quatrième dérivations des semi-conducteurs binaires II-VI avec trois types de cations[4]. En général, les composés quaternaires I-II₂-III-VI₄ peuvent être formés par addition d'un composé binaire II-VI à des structures ternaires de chalcopyrite I-III-VI₂ [5,6]. Les études structurelles réalisées dans certains membres de cette famille indiquent qu'elles se cristallisent dans une structure dérivée de la sphalérite (stannite) avec le groupe d'espace tétragonal $I\bar{4}2m$ (No 121) [7], ou dans une structure dérivée de wurtzite (wurtzitestannite) avec un groupe d'espace orthorhombique Pmn₂₁ (No 31) [8].

Bibliographies :

- [1] G. Kühn and H. Neumann, *Z. Chem.* 27, pp. 197, (1987).
- [2] D. S. Su and S. H. Wei, “Kesterites and Chalcopyrite: A Comparison of Close Cousins”, *Appl. Phys. Lett.* 74, pp. 2483–2485, (1999).
- [3] J.E. Jaffe and Zunger, “Theory of the band-gap anomaly in ABC₂ chalcopyrite semiconductors”, *Phys. Rev.*, B 29, pp. 1882–1906, (1984).
- [4] Delgado JM. Crystal chemistry of diamond-like and other derivative semiconducting compounds. *Journal of Physics: Conference Series.* 1998;152:45-50
- [5] Grima-Gallardo P, Cárdenas K, Molina L, Quintero M, Ruiz J, Delgado GE, et al. A comparative study of (Cu-III-Se₂) X-(FeSe)_{1-X} alloys (III : Al, Ga, In) ($0 \leq x \leq 1$) by X-ray diffraction (XRD), differential thermal analysis (DTA) and scanning electron microscopy (SEM). *Physica Status Solidi (a)*. 2001;187(2):395-406. [http://dx.doi.org/10.1002/1521-396X\(200110\)187:2<395::AID-PSSA395>3.0.CO;2-2](http://dx.doi.org/10.1002/1521-396X(200110)187:2<395::AID-PSSA395>3.0.CO;2-2)
- [6] Grima-Gallardo P, Cárdenas K, Quintero M, Ruiz J, Delgado G. X-ray diffraction (XRD) studies on (CuAlSe₂)X(FeSe)_{1-X} alloys. *Materials Research Bulletin.* 2001;36(5-6):861-866. [http://dx.doi.org/10.1016/S0025-5408\(01\)00546-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0025-5408(01)00546-3)
- [7] Hall SR, Szymanski JT, Stewart JM. Kesterite, Cu₂(Zn,Fe) SnS₄, and stannite, Cu₂(Fe,Zn)SnS₄, structurally similar but distinct minerals. *Canadian Mineralogist.* 1978;16:131-137. <http://canmin.geoscienceworld.org/content/16/2/131.extract>
- [8] Parthé E, Yvon K, Deitch RH. The crystal structure of Cu₂CdGeS₄ and other quaternary normal tetrahedral structure compounds. *Acta Crystallographica, B.* 1969;25:1164-1174.

Chapitre II :

**Théorie de la fonctionnelle de densité
DFT**

II.1. Introduction :

Les simulations numériques ont acquis depuis quelques années une place de choix dans les sciences physiques. Il est devenu courant de les appeler «expériences numériques ». Cette appellation définit de fait un champ de la physique apparenté à la fois aux approches expérimentales et théoriques. Il s'agit d'une part d'observer aussi finement que possible le comportement de la matière à l'échelle désirée : en cela, les simulations numériques peuvent seconder les expériences (voire même s'y substituer). D'autre part, la comparaison des résultats obtenus avec l'expérience permet de valider la pertinence des approches théoriques dont les simulations ne sont que des mises en œuvre numériques. En science des matériaux, ce type d'approches s'est développé pour comprendre et explorer le comportement de la matière à l'échelle atomique. Nous nous efforcerons ici de présenter les usages et les limites des simulations numériques quantiques dans ce domaine.

Les simulations quantiques permettent d'étudier aujourd'hui des systèmes comprenant jusqu'à plusieurs centaines d'atomes. L'expérience acquise montre que des grandeurs aussi diverses que la structure atomique (distances et angles de liaisons), les coefficients élastiques ou fréquences de vibration, l'énergie de cohésion, la largeur de la bande interdite des semi-conducteurs ou encore les spectres d'absorption optique peuvent être calculés avec des précisions de l'ordre de quelques pour cent par rapport aux résultats expérimentaux. La liste des grandeurs calculables ab-initio est longue et de nombreuses propriétés mécaniques ou électroniques des matériaux sont couramment calculées dans les laboratoires. Retrouver les valeurs expérimentales par un calcul complexe réalisé par l'ordinateur n'est certes pas une fin en soi. Les simulations permettent surtout de mieux comprendre le comportement de la matière à l'échelle atomique en rendant par exemple visible la répartition des électrons ou

la grandeur relative des différentes énergies en jeu (énergie cinétique, échange et corrélation électronique, etc.).

II.2. Approches ab-initio :

II.2.1. Equation de Schrödinger :

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : Les ions et les électrons. Le problème théorique fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation intime de ces particules à l'origine de leurs propriétés. Toute l'information que l'on peut obtenir sur un système composé de N ions et n électrons, est contenue dans la fonction d'onde Ψ du système ; elle est une fonction de coordonnées des noyaux et des électrons, obtenue par la mécanique quantique dont la base est résolvant l'équation de *Schrödinger* indépendante du temps qui s'écrit sous la forme:

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

Où : \mathbf{E} est l'énergie totale du système, Ψ sa fonction d'onde et \mathbf{H} est l'opérateur hamiltonienne.

Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentes dans le cristal. L'hamiltonien exact du cristal (non relativiste) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : Répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons) [1].

$$\mathbf{H}_{total} = \mathbf{T}_e + \mathbf{T}_n + \mathbf{V}_{e-e} + \mathbf{V}_{e-n} + \mathbf{V}_{n-n} \quad (\text{II.2})$$

Avec :

$$\mathbf{T}_e = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 : \text{L'énergie cinétique des électrons.}$$

$$\mathbf{T}_n = - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2 : \text{L'énergie cinétique des noyaux.}$$

$V_{n-n} = \frac{1}{2} \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}$: L'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.

$V_{e-n} = - \sum_{I,i} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|}$: L'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons.

$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$: L'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.

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

$$\Psi = \left[- \sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2 - \sum_{I,i} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \right] \quad (\text{II.3})$$

La solution de l'équation (II.3) conduit à la résolution d'un problème à \mathbf{N} corps qui n'est accessible qu'au prix de certaines approximations. Ces dernières doivent refléter une certaine réalité physique.

II.2.2 Approximation de Born-Oppenheimer :

Suivant *Born* et *Oppenheimer* [2], on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons. Elle est justifiée par le fait que la masse des noyaux est plus de trois ordres de grandeur supérieure à celle des électrons. Alors les électrons se déplacent donc plus rapidement que les noyaux atomiques. On néglige ainsi l'énergie cinétique T_n des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux V_{n-n} devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies. L'hamiltonien total (II.2) peut alors être remplacé par l'hamiltonien électronique suivante [2] :

$$\mathbf{H}_{total} = \mathbf{T}_e + \mathbf{V}_{e-e} + \mathbf{V}_{e-n} \quad (\text{II.4})$$

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

$$\mathbf{H}_e \Psi_e = \mathbf{E}_e \Psi_e \quad (\text{II.5})$$

Avec Ψ_e et E_e : l'état propre et l'énergie propre du système de N_e électrons.

E_{total} : l'énergie totale du système est alors donnée par :

$$E_{total} = E_e + E_{noy} \quad (\text{II.6})$$

Bien que le problème soit grandement simplifié, la résolution exacte de (II.5) est toujours impossible. Cependant il est possible d'accéder à l'état fondamental du système, l'énergie associée répondant à un principe variationnel. En effet l'état fondamental du système de N_e électrons est par définition l'état qui minimise l'énergie E_e . C'est dans la recherche de minimum d'énergies que les techniques ab-initio vont intervenir.

II.2.3. Approximation Hartree (des électrons libres) :

L'approximation de *Hartree* [3] consiste à chercher les fonctions propres de l'hamiltonien H sous la forme approchée :

$$\Psi_{approchée} = \Psi_1(\mathbf{r}_1) \cdot \Psi_2(\mathbf{r}_2) \dots \Psi_N(\mathbf{r}_N) \quad (\text{II.7})$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et des états de spin. Ceci a deux conséquences importantes :

- La répulsion coulombienne totale V_{ee} du système électronique est surestimée.
- Le principe d'exclusion de *Pauli* n'est pas pris en compte.

Cette seconde conséquence étant plus grave que la première, l'approximation de «*Hartree-Fock* » [4] a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

L'énergie moyenne électronique est obtenue par minimalisation de l'opérateur hamiltonien par la méthode variationnelle:

$$\langle \mathbf{H} \rangle = \frac{\langle \Psi | \mathbf{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (\text{II.8})$$

Le calcul variationnel montre que chaque fonction d'onde $\Psi_i(\mathbf{r})$ doit, pour rendre minimale l'énergie moyenne $\langle \mathbf{H} \rangle$, être elle-même solution d'une équation différentielle du second ordre qui a la forme d'une équation de Schrödinger à une particule :

$$[-\nabla^2 + \mathbf{W}(\mathbf{r}) + U_i(\mathbf{r})]\Psi_i(\mathbf{r}) = E_i\Psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{II.9})$$

Le premier terme potentiel $\mathbf{W}(\mathbf{r})$ d'équation (II.9) est issu directement du hamiltonien \mathbf{H} . Il représente l'interaction coulombienne de l'électron avec tous les noyaux du cristal, et il possède la périodicité du réseau de Bravais.

Le second terme potentiel $U_i(\mathbf{r})$ de l'équation (II.9) appelé potentiel moyen auto-cohérent représente la répulsion coulombienne exercée sur l'électron i par tous les autres électrons $i \neq j$, chacun étant dans son état Ψ_j :

$$U_i(\mathbf{r}) = \iiint \frac{q^2 \rho_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' \quad (\text{II.10})$$

Où:

$$\rho_i(\mathbf{r}') = \sum_{i \neq j} |\Psi_i(\mathbf{r}')|^2 \quad (\text{II.11})$$

Pour chaque densité électronique au point \mathbf{r}' , il existe \mathbf{N} équations de la forme (II.9), toutes différentes et couplées entre elles par les différents potentiels $\mathbf{U}(\mathbf{r})$. Le calcul est donc sans solution en pratique si l'on ne procède pas à des approximations supplémentaires. Par conséquent, il faut résoudre l'équation par approximations successives, jusqu'à ce qu'il y ait auto-cohérence des solutions trouvées.

II.2. 4. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

Résoudre l'équation de Schrödinger avec N électrons doit utiliser des méthodes approximatives qui permettent de reproduire le plus exactement les quantités physiques contenant le plus d'informations. La théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**) offre ainsi des perspectives intéressantes puisque, en principe, elle permet d'obtenir la densité électronique ρ et l'énergie totale du système exactement.

La méthode est basée sur le postulat proposé par *Thomas* et *Fermi* [5,6] à la fin des années 30. Il stipule que les propriétés électroniques peuvent être décrites en terme de fonctionnelles de la densité électronique ρ définie sur l'espace usuel \mathbf{R}^3 .

La densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ étant la probabilité de présence un électron dans un volume unitaire en \mathbf{r} . Cette quantité est définie de la façon suivante [7] :

$$\rho(\vec{r}_1) = N \int_{\text{tout l'espace}} \dots \int_{\text{tout l'espace}} \Psi^*(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) \Psi(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \quad (\text{II.12})$$

Et :

$$N = \int_{\text{tout l'espace}} \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{II.13})$$

Cette propriété, sur laquelle se base les techniques du calcul DFT, a été démontré par *Pierre Hohenberg* et *Walter Kohn* (prix Nobel de chimie en 1998).

II.2.4.1. Théorèmes de Hohenberg-Kohn :

Le formalisme de base de la DFT est basé sur le théorème de *Hohenberg-Kohn* (1964) [8]. Cette approche s'applique pour tout système à plusieurs

particules en interaction évoluant dans un potentiel externe. Elle repose sur deux théorèmes :

Théorème 1: Ce théorème montre que la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ est la seule fonction nécessaire pour obtenir toutes les propriétés électroniques d'un système quelconque. En d'autres termes, il existe d'une correspondance biunivoque entre la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(\mathbf{r})$ et le potentiel externe $V_{ext}(\mathbf{r})$ et donc entre

$\rho_{fond}(\mathbf{r})$ et la fonction d'onde de l'état fondamental Ψ_{fond} .

$$E = E[\rho_{fond}] = F_{HK}[\rho_{fond}] + \int V_{e-n}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (\text{II.14})$$

Avec :

$$F_{HK}[\rho_{fond}] = T[\rho] + V[\rho] \quad (\text{II.15})$$

Où :

$F_{HK}[\rho_{fond}]$ La fonctionnelle de Hohenberg et Kohn.

$T[\rho]$: L'énergie cinétique.

$V[\rho]$: L'interaction électron-électron.

Nous savons que la densité électronique de l'état fondamental est suffisante pour obtenir toutes les propriétés de cet état mais comment savoir si une densité quelconque est celle de l'état fondamental ? Ceci est l'objet du deuxième théorème de Hohenberg et Kohn.

Théorème 2 : Ce théorème montre que la fonctionnelle d'énergie $E[\mathbf{r}]$ est minimum quand une densité électronique quelconque $\rho[\mathbf{r}]$ correspond à la densité électronique de l'état fondamental $\rho_{fond}(\mathbf{r})$.

$$E(\rho_{fond}) = \min E(\rho) \quad (\text{II.16})$$

C'est-à-dire, d'après le premier théorème, une densité électronique d'essai ρ_{test} définit son propre hamiltonien et de même sa propre fonction d'onde d'essai Ψ_{test} . A partir de là, nous pouvons avoir une correspondance entre le principe variationnel dans sa version fonction d'onde et dans sa version densité électronique telle que :

$$\langle \Psi_{test} | \mathbf{H} | \Psi_{test} \rangle = E | \rho_{test} | \geq E_{fond} \langle \Psi_{fond} | \mathbf{H} | \Psi_{fond} \rangle \quad (\text{II.17})$$

En résumé : toutes les propriétés d'un système défini par un potentiel externe V_{ext} peuvent être déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental.

L'énergie du système $E(\mathbf{r})$ atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental.

Cependant, il reste un problème de taille à régler, comment réécrire une formulation analytique exacte de la fonctionnelle $F_{H,K}[\rho]$ pour un système à N électrons interagissant ?

II.2.4.2. Equations de Kohn-Sham :

En 1965 *Walter Kohn et Lu Sham* [9] proposent une méthode pratique permettant d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité. Tout d'abord ils supposent qu'il existe un système fictif de N électrons indépendants ayant la densité dans son état fondamental $\rho_{fond}(\mathbf{r})$. L'intérêt vient du fait que les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentiel pour ce système fictif sont connues. Puis, ils montrent que pour qu'il en soit ainsi, ces électrons doivent être plongés dans un potentiel extérieur effectif, c'est la première équation de *Kohn-Sham (K.S)* $V_{eff}[\rho(\vec{\mathbf{r}})]$:

$$V_{eff}[\rho(\vec{\mathbf{r}})] = V_{e-n}(\vec{\mathbf{r}}) + V_{Hartree}(\vec{\mathbf{r}}) + V_{xc}[\rho(\vec{\mathbf{r}})] \quad (\text{II.18})$$

Avec $V_{Hartree}(\vec{\mathbf{r}})$ le potentiel de Hartree qui définit par :

$$V_{Hartree}(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}')d\vec{r}'}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \quad (\text{II.19})$$

Et $V_{xc}[\rho(\vec{r})]$ le potentiel d'échange et corrélation :

$$V_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II.20})$$

Dans cette expression (II.20) E_{xc} est l'énergie d'échange-corrélation, qui regroupe tout ce qui n'est pas connu dans le système, à savoir les effets de corrélations dues à la nature quantique des électrons. Ce terme définie par :

$$E_{xc}[\rho] = F_{HK}[\rho] - \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int d^3r' \frac{\rho(\vec{r}')\rho(\vec{r})}{|\vec{r}-\vec{r}'|} - T_{fond}[\rho] \quad (\text{II.21})$$

$T_0[\rho]$ est l'énergie cinétique des électrons de *Kohn-Sham* et le second terme le terme électrostatique de Hartree.

Pour calculer la densité électronique ρ_{fond} et l'énergie E du système, ils ont ainsi remplacé le problème de départ :

$$E \begin{cases} H\Psi_j = E_j\Psi_j \\ \rho_{fond}(\vec{r}) = \int d^3r_2 \dots d^3r_N |\Psi_{fond}(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, r_N)|^2 \end{cases} \quad (\text{II.22})$$

Par le problème plus simple :

$$E' \begin{cases} H_{KS}\varphi_j(\vec{r}) = \epsilon_j\varphi_j(\vec{r}) \equiv \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{eff}\right)\varphi_j(\vec{r}) = \epsilon_j\varphi_j(\vec{r}) \\ \rho_{fond}(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N |\varphi_j(\vec{r})|^2 \end{cases} \quad (\text{II.23})$$

Le problème E' est plus simple que le problème E car :

- On a résoudre une équation de *Schrödinger* à une seule particule (mono-électronique) utilisant le potentiel V_{eff} qui permet d'obtenir la seconde équation de *Kohn-Sham* à N_e états φ_j .

- On donne l'expression de la densité électronique en fonction des N_e fonctions d'onde φ_j . C'est la troisième équation de *Schrödinger*.

Ces trois équations interdépendantes doivent être résolues de manière auto-cohérente afin de trouver la densité de l'état fondamental (figure II.1). Tous les calculs de type DFT sont basés sur la résolution itérative de ces équations. Notons que pour la DFT, seules l'énergie totale, l'énergie de fermi et la densité électronique ont un sens physique. Les états et les énergies de *Kohn-Sham* ne sont que des intermédiaires de calcul. Néanmoins, ils sont utilisés dans de nombreux travaux scientifiques, pour calculer certaines grandeurs comme les structures de bande.

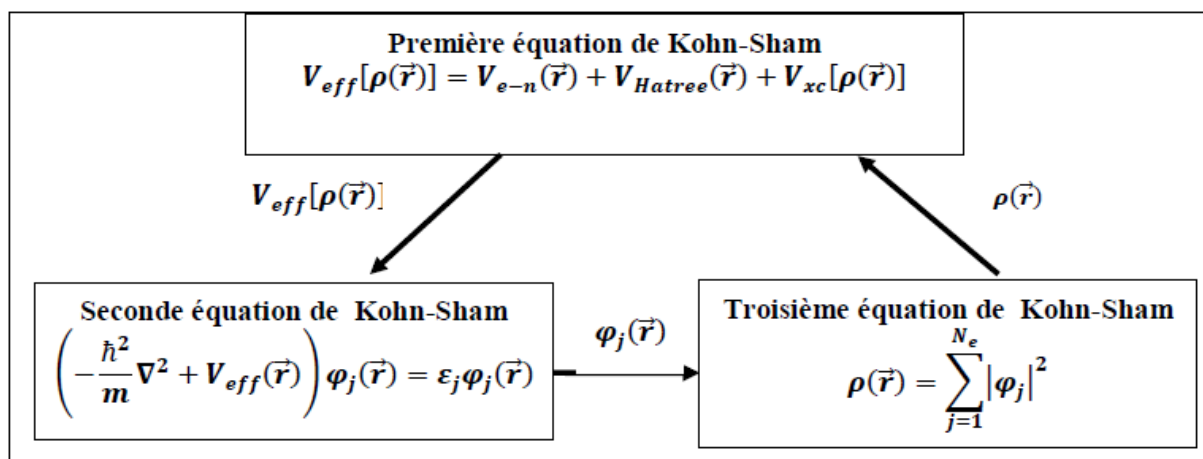


Figure II.1. Interdépendance des équations de Kohn-Sham

II.2.4.3 .Traitement de terme d'échange et corrélation :

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

II.2.4.3.a. Approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité local ou LDA [10] considère le potentiel d'échange et corrélation comme une quantité locale, définie en un point \mathbf{r} , dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce point \mathbf{r} [11,12]. Ainsi, en un point \mathbf{r} auquel correspond une densité $\rho(\mathbf{r})$, il sera associé un potentiel d'échange et corrélation comparable à celui d'un gaz homogène d'électrons de même densité $\rho(\mathbf{r})$. L'énergie d'échange et corrélation $E_{xc}^{LDA}[\rho]$ s'exprime alors de la manière suivant :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{\mathbf{r}})] d\vec{\mathbf{r}} \quad (\text{II.24})$$

Où : ε_{xc} représente l'énergie d'échange et corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électrons de densité ρ . Elle peut-être considéré comme la somme d'une contribution d'échange et corrélation :

$$E_{xc} = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (\text{II.25})$$

Le terme d'échange $\varepsilon_x(\rho)$, appelé échange de *Dirac* [13], est connu exactement par la relation suivante :

$$E_{xc} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(\vec{\mathbf{r}}) \right)^{3/4} \quad (\text{II.26})$$

La partie corrélation $\varepsilon_c(\rho)$ ne peut être exprimée de manière exacte. L'approximation de ce terme est basée sur l'interpolation de résultats de calculs Monte-Carlo quantique de *Ceperley* et *Alder* (1980) [14]. Aujourd'hui, il existe dans la littérature des paramétrisations, numériques ou analytiques de $\varepsilon_c(\rho)$ comme celle de *Hedin* et *Lundqvist* (1971) [15] ou *Perdew* et al [16].

En utilisant la LDA (II.24) pour une molécule ou un solide on suppose implicitement que l'on peut obtenir l'énergie d'échange-corrélation pour un système inhomogène en considérant le gaz d'électrons comme homogène dans des portions infinitésimales de celui-ci. On peut alors appliquer localement à ces

régions les résultats du gaz homogène et la sommation de ces contributions individuelles $\rho(\mathbf{r})\varepsilon_{xc}(\rho)d\mathbf{r}$ donne une valeur approchée de l'échange-corrélation du système inhomogène.

Il va de soi que la validité de LDA suppose des systèmes où la densité électronique ne varie pas trop rapidement. L'efficacité de cette approximation est apparue à partir des années 1977 avec les travaux de *Zunger* et *Freeman* [17,18], ainsi que ceux de *Moruzzi et al* (1978) [19].

Enfin, notons qu'un précurseur de la LDA a été introduit par Slater en 1951 [20] où il proposa la méthode $X\alpha$ comme une simplification de la méthode Hartree-Fock. Cette simplification aboutit à l'équation suivante :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_j^2 + V_{e-n}(\vec{r}) + V_{Hartree}(\vec{r}) + V_{X\alpha}^{LDA}(\vec{r}) \right) \varphi_j(\vec{r}) = \varepsilon_j \varphi_j(\vec{r}) \quad (\text{II.27})$$

Avec le potentiel local $V_{X\alpha}$:

$$V_{X\alpha}(\rho) = -\frac{3}{4} \alpha \left(\frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{1/3} \quad (\text{II.28})$$

Dans l'équation (II.28), α désigne un paramètre qui a été initialement pris comme étant égal à **1**. Par la suite il a été évalué pour tous les atomes neutres par Schwarz [21]. Il faut aussi noter que *Kohn* et *Sham* ont réalisé que l'équation X_α était équivalente à la LDA, si la corrélation était ignorée et si en plus $\alpha=2/3$ La méthode X_α peut donc être considérée comme un formalisme de fonctionnelle de densité, qui néglige la corrélation et dont l'énergie est donnée par ;

$$E_X^{LDA}[\rho] = -\frac{9}{8} \alpha \left[\frac{3}{4} \right]^{\frac{1}{3}} \int \rho(\vec{r})^{1/3} d\vec{r} \quad (\text{II.29})$$

II.2.4.3.b. Approximation du gradient généralisé (GGA) :

La plus grande source d'erreur de la LDA provient de l'énergie d'échange qui est souvent sous-estimée tandis que l'énergie de corrélation est souvent surestimée même si, en valeur absolue, sa contribution à l'énergie totale est plus petite. Ces deux erreurs ont tendance à s'annuler. Pour améliorer la précision des calculs DFT, nous avons besoin de meilleures approximations pour la fonctionnelle d'échange-corrélation. Certains auteurs ont eu l'idée de définir une fonctionnelle de la densité qu'ils ont associée à ses dérivées propres dans le but de prendre en compte l'inhomogénéité du système. Dans un premier temps, la LDA fut traitée comme le premier terme d'un développement en série de

Taylor :

$$E_{xc}^{GEA}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}^{GEA}(\rho(\mathbf{r})) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int C_{xc}(\rho(\mathbf{r})) \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{\rho^{3/4}(\mathbf{r})} d\mathbf{r} + \dots \quad (\text{II.30})$$

Cette forme de fonctionnelle est l'approximation du gradient (GEA ou *Gradient Expansion Approximation* en anglais). Malheureusement, ceci donne de plus mauvais résultats que la LDA. En effet, le trou d'échange-corrélation ne satisfait plus les conditions qui assuraient à la LDA un certain sens physique. Afin de corriger ces problèmes, la fonctionnelle ci-dessus a été modifiée pour la forcer à respecter les principales conditions aux limites. Nous obtenons alors l'approximation du gradient généralisé (GGA ou *Generalized Gradient Approximation* en anglais) à l'origine du succès de la DFT :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho; \nabla\rho] = \int \varepsilon_{xc}^{GGA}(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (\text{II.31})$$

Souvent les contributions pour l'échange et la corrélation sont développées séparément :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho; \nabla\rho] = \varepsilon_x^{GGA}(\rho, \nabla\rho) + \varepsilon_c^{GGA}(\rho, \nabla\rho) \quad (\text{II.32})$$

Le problème majeur de la LDA provenant de l'échange, une attention toute particulière fut portée sur le développement de cette partie :

$$\varepsilon_x^{GGA}(\rho, \nabla\rho) = \varepsilon_x^{LDA} - \int F(S(\mathbf{r}))\rho^{\frac{3}{4}}(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (\text{II.33})$$

Où F est une fonction du gradient de densité réduite (sans dimension) :

$$S(\mathbf{r}) = \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{\rho^{3/4}(\mathbf{r})} \quad (\text{II.34})$$

En revanche, il existe plusieurs façons d'inclure le gradient de la densité [22,23]. Dans ce travail, on a systématiquement préféré la formulation de *Perdew, Burke* et *Ernzerhof* (*PBE*) [24] de la construction est transparente et libre de paramètres.

II.2.4.4. Résolution des équations de Kohn-Sham :

La résolution des équations de Kohn-Sham (II.23) nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de Kohn-Sham écrites sous forme:

$$\Psi_j(\vec{r}) = \sum C_{j\alpha}\varphi_\alpha \quad (\text{II.35})$$

Où: les $\varphi_\alpha(\vec{r})$ sont les fonctions de base et les $C_{j\alpha}$ sont les fonctions de l'expansion.

Puisque l'énergie totale est variationnelle dans la DFT, la solution auto-cohérente des équations de *KS* revient à déterminer les $C_{j\alpha}$ pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de *KS* pour les points de symétrie dans la première zone de *Brillouin* permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itération auto-cohérent illustré par l'organigramme de la figure (II.2). On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire:

$$(\mathbf{H} - \varepsilon_j \mathbf{S})\mathbf{C}_j = \mathbf{0} \quad (\text{II.36})$$

Avec : \mathbf{H} représente la matrice hamiltonienne et \mathbf{S} la matrice de recouvrement.

Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées.

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

$$\rho_{in}^{j+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^j + \alpha\rho_{out}^j \quad (\text{II.37})$$

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

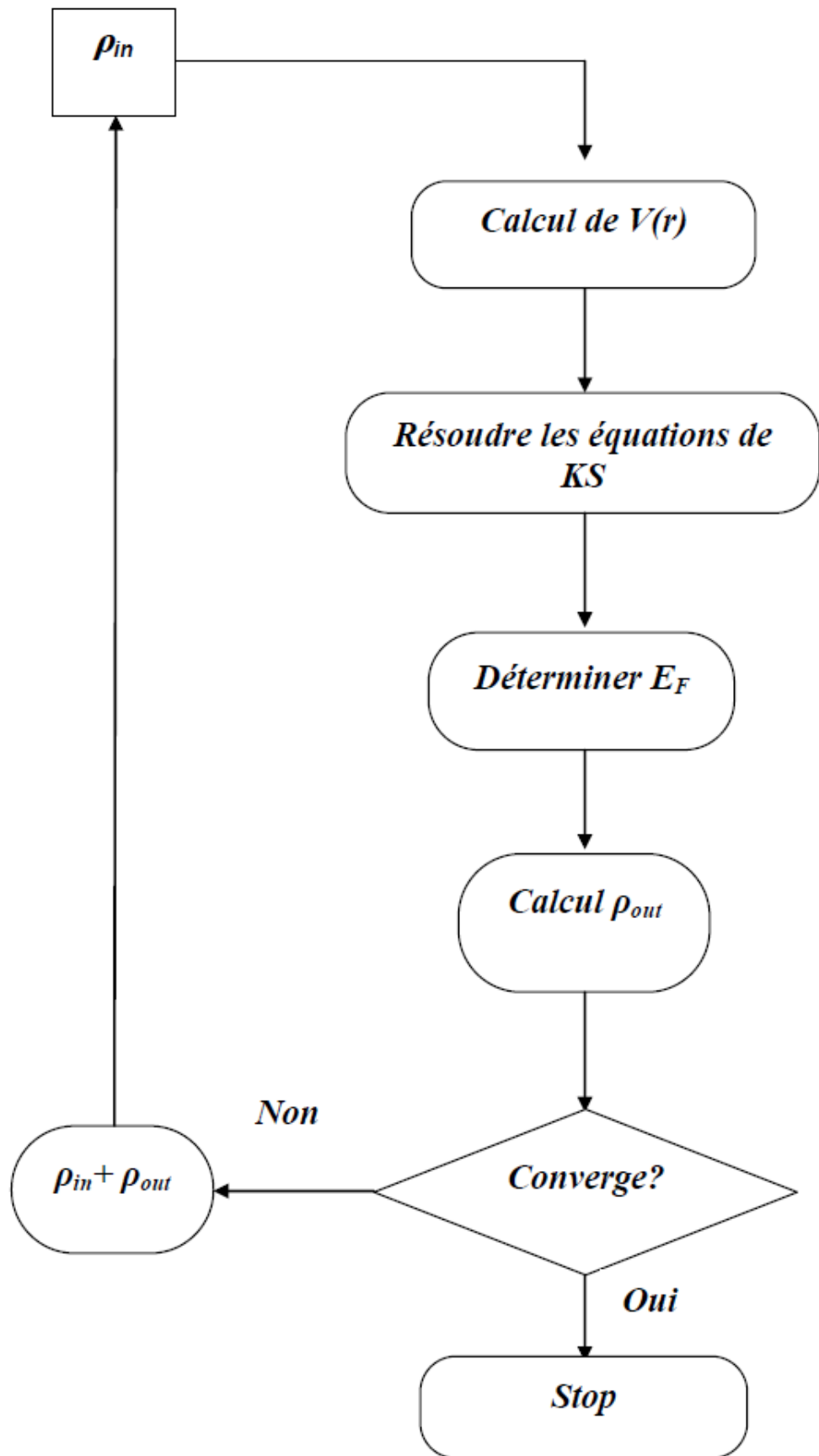


Figure II.2. Schéma du calcul self consistant de la fonctionnelle de densité.

II.3. Méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) :

Différentes méthodes de calcul ont été développées, basées sur le formalisme de la DFT. Toutes utilisent le fait qu'il est possible de séparer les états électroniques en deux: les états de cœur, très proches du noyau, fortement liés et les états de valence. Quelque que soit l'approche utilisée, ces états sont traités séparément. L'équation de Schrödinger est appliquée aux seuls états de valence. Les états de cœur sont traités soit par un calcul atomique ou bien leur contribution est introduite dans un potentiel effectif qui n'agit que sur les électrons de valence, les électrons de cœur étant ainsi éliminés. Par conséquent, les méthodes de la DFT sont classées en deux grandes catégories: les méthodes tout électrons et les approches dites pseudo-potentiels. De même pour les potentiels, il existe deux grandes classes: les potentiels tout électron et les pseudo-potentiels.

Dans la première catégorie, le potentiel peut être total (Full potentiel) dans le sens où aucune approximation n'est utilisée pour sa description. Si non, il peut être décrit par l'approximation Muffin Tin (MT) selon laquelle, le potentiel est supposé sphérique dans chaque atome du cristal.

Parmi les méthodes tout électron, on compte la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW). Cette méthode est plus précise à l'heure actuelle malgré qu'elle soit relativement lourde. Elle est une modification fondamentale de la méthode des ondes planes augmentées (APW).

II.3.1. Méthode des ondes planes augmentées (APW) :

Salter expose la méthode APW (*Augmented Plane Wave*) dans son article [25, 26, 27]. En 1937, il introduisit des ondes planes augmentées (APW) [28] comme des fonctions de base pour résoudre les équations de *Kohn et Sham* à un électron.

L'idée de cette méthode (*APW*) est que la cellule primitive est divisée en deux types de régions:

- ❖ Des sphères «Muffin-Tin» (*MT*) concentrées autour de tous les emplacements atomiques constitutifs et de rayons R_α .
- ❖ Une région interstitielle restante.

Au voisinage du noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme «Muffin-Tin» (*MT*) présentant un symétrique sphérique à l'intérieur de la sphère *MT* de rayon R_α . Entre les atomes, le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisse. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont 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 II.3).

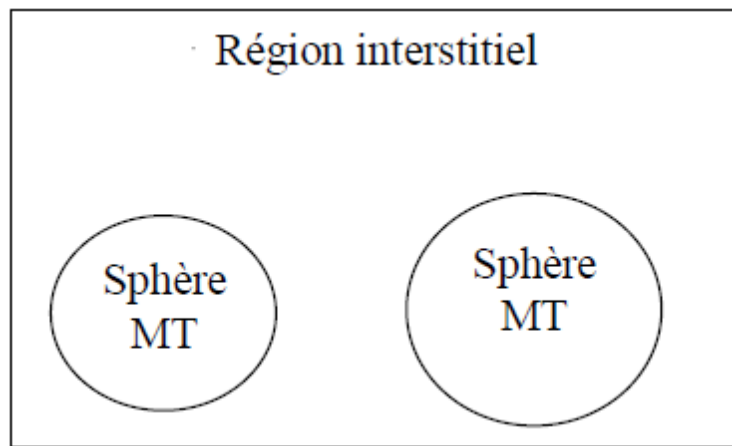


Figure II.3. Représentation de potentiel Muffin-Tin «MT»

Alors la fonction d'onde $\phi(\mathbf{r})$ est la forme:

$$\phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\mathbf{r}} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.38})$$

Où : R_α représente le rayon de la sphère *MT* et Ω le volume de la cellule.

C_G et A_{lm} les coefficients de développement en harmoniques sphériques Y_{lm} .

La fonction $U_l(r)$ est une solution de l'équation de *Schrödinger* pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad (\text{II.39})$$

$V(r)$ Représente le potentiel Muffin-tin et E_l l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales sont orthogonales à tout état propre du coeur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [29] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2rU_2}{dr^2} \quad (\text{II.40})$$

Où U_1 et U_2 sont les solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 .

Slater justifie le choix de ces fonctions en notant que les ondes planes sont les solutions de l'équation de *Schrödinger* lorsque le potentiel est constant. Alors que les fonctions radiales sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_l est une valeur propre.

Pour assurer la continuité de la fonction $\phi(r)$ à la surface de la sphère MT , les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction du coefficient C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi après les

calculs :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2}U_l(R_\alpha)} \sum C_G J_l(|K + g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{II.41})$$

L'origine est prise au centre de la sphère et les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergies E_l sont appelés coefficients variationnels de la méthode *APW*. Les fonctions individuelles

étiquetées par \mathbf{G} deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères et on obtient des planes augmentées (*APWs*).

Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères mais seulement pour l'énergie E_l , cette dernière doit être égale à celle de la bande d'indice G .

La méthode **APW** présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(\mathbf{R}_\alpha)$ présente dans l'équation (II.30). Suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_l(\mathbf{R}_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère \mathbf{MT} , entraînant ainsi une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'ondes planes. Plusieurs modifications à la méthode **APW** ont été apportées pour surmonter ce problème, notamment celles apportées par Koelling [30] et par Andersen [31]. Cette modification consiste à présenter la fonction d'onde $\phi(\mathbf{r})$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(\mathbf{r})$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}(\mathbf{r})$ donnant ainsi naissance à la méthode LAPW.

II.3.2. Principe de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) :

Dans la méthode FP-LAPW, les fonctions de base dans les sphères \mathbf{MT} sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(\mathbf{r}) Y_{lm}(\mathbf{r})$ et de leurs dérivées $\dot{U} Y_{lm}(\mathbf{r})$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l sont définies dans la méthode APW et la fonction \dot{U}_l doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(\mathbf{r}) - E_l \right\} r \dot{U}_l(\mathbf{r}) = r U_l(\mathbf{r}) \quad (\text{II.42})$$

Dans le cas non relativiste ces fonctions radiales U_l et \dot{U}_l assurent, à la surface de la sphère \mathbf{MT} , la continuité des ondes planes de l'extérieur. Alors les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (*LAPWs*) de la méthode **FP-LAPW** :

$$\phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\mathbf{r}} & r > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(\mathbf{r}) + B_{lm} \dot{U}_l(\mathbf{r})] Y_{lm}(\mathbf{r}) & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{II.43})$$

Où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction \dot{U}_l et sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Les fonctions *LAPWs* sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles. A l'intérieur des sphères, les fonctions *LAPWs* sont mieux adaptées que les fonctions *APWs*. Si l'énergie E_1 diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions *APWs*. Par conséquent, la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée \dot{U}_l et de l'énergie E_l :

$$U_l(E, \mathbf{r}) = U_l(E, \mathbf{r}) + (E - E_l) \dot{U}_l(E, \mathbf{r}) + O(E - E_l)^2 \quad (\text{II.44})$$

Où $O(E - E_l)^2$ représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode *FP-LAPW* assure la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère *MT*. Cependant dans cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode *APW* qui reproduit les fonctions d'onde correctement, tandis que la méthode *FP-LAPW* entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E - E_l^4)$. Malgré cet ordre d'erreurs, les fonctions *LAPWs* forment une bonne base qui permet, avec un seul E_1 , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Si U_l est égale à zéro à la sphère, sa dérivée \dot{U}_l sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la discontinuité ne se posera pas dans la méthode *FP-LAPW*.

Takeda et *Kubler* [32] ont proposé une généralisation de la méthode *LAPW* dans laquelle N fonctions radiales et leurs $N-1$ dérivées sont utilisées. Chaque fonction possédant son propre paramètre E_{li} de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus long que dans la méthode *FP-LAPW* standard. *Singh* [33] a modifié cette

approche en ajoutant des orbitales locale à la base sans augmenter l'énergie de cuttof des ondes planes.

II.4. Rôles des énergies de linéarisation :

Les fonctions $U_l(r)Y_{lm}$ et $\dot{U}_l(r)Y_{lm}$ sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère MT. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même l , et par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que la non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de E_l . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier E_l .

La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et dans ce cas on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible. Finalement, il faut remarquer que les divers E_l devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique,

E_l doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande, si la bande a le même l .

II.5. Développement en orbitales locales :

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation El [34]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de El n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales $4f$ [35,36] et les

métaux de transition [37,38]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-coeur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui de coeur. Pour pouvoir remédier cette situation on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

III.5.1. Méthode LAPW+LO :

Le développement de la méthode *LAPW* en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. *Singh* [37] a donné ces orbitales, notées « *LO* » 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 des de ces fonctions:

$$\phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm}U_l(r, E_l) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_l) + C_{lm}U_l(r, E_l)]Y_{lm}(\mathbf{r}) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.45})$$

Où les coefficients C_{lm} sont de la 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 également pour un atome donné (dans la cellule unitaire, tous les atomes étant considérés et non seulement les atomes inéquivalents). Ces orbitales locales peuvent également être utilisées au-delà du traitement des états de semi-coeur pour améliorer la base vis-à-vis des bandes de conduction. Cette amélioration de la méthode *LAPW* est à l'origine du succès de la méthode de linéarisation basée sur la méthode *LAPW* dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode originelle à une catégorie de composés beaucoup plus large.

II.5.2. Méthode APW+lo :

Le problème rencontré dans la méthode *APW* était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être

éliminée dans la méthode $LAPW+LO$ mais au prix d'une base de taille plus importante, et de ce fait les méthodes APW et $LAPW+LO$ acquièrent toutes deux une limitation importante.

Sjösted, *Nordström* et *Singh* [38] ont apporté une amélioration en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode $LAPW+LO$. Cette méthode est appelée « $APW+lo$ » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme l'était la méthode $LAPW+LO$) et qui ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle de nécessaire dans le cadre de la méthode APW . Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant $U_l(\mathbf{r})$ pour une énergie E_l fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Mais du fait qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

Une base « $APW+lo$ » est définie par l'association des deux types de fonctions d'onde suivantes :

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

$$\phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(\mathbf{r}) Y_{lm}(\mathbf{r}) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.46})$$

- Des orbitales locales différentes de celles de la méthode $LAPW+LO$ définies par :

$$\phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm} U_l(\mathbf{r}, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(\mathbf{r}, E_l)] Y_{lm}(\mathbf{r}) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.47})$$

Dans un calcul, une base mixte $LAPW$ et $APW+lo$ peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre l . En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des

ondes planes (comme les états $3d$ des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base $APW+lo$ et le reste avec une base $LAPW$ [39].

Bibliographies :

- [1] E. Schrödinger, Ann.phys,79, 489, (1926); E.Schrodinger, Ann.Phys.,79, 361,(1926).
- [2] [M. Born, R. Oppenheimer, Ann. Physik., 84, 457, (1927).
- [3] D. R. Hartree, Proc. Combridge Philos. Soc. 24, 89, (1928).
- [4] V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930).
- [5] L. H. Thomas, The calculation of atomic fields, Proc. Cambridge Phil. Soc., 23, 542, (1927).
- [6] E. Fermi, Un metodo satatistico per la determinazione di alcune priorieta dell'atome, Rend. Accad. Naz. Lincei, 6, (1927) 602.
- [7] R. G. Parr and W. Yang, Density-Functional Theory of Atoms and Molecules (Oxford Science Publication), (1989).
- [8] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864, (1964).
- [9] W. Kohn, L. Sham, Phys. Rev, A1133, 140, (1965).
- [10] R. M. Dreizler and J. da Provincia, Density Functional Methods in Physics, (Plenum, NewYork), (1985).
- [11] A. D. Becke, Phys. Rev. A 38, 3098, (1988).
- [12] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Peederson, D. J. Singh and C. Fiolhais, Phys. Rev. B 46, 6671, (1992)
- [13] P. A. M. Dirac, Proc. Cam. Phil. Soc. 23, 542, (1927).
- [14] D. M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566, (1980).
- [15] L. Hedin and B. I. Lundqvist, Explicit local exchange- correlation potential, J. Phys. C 4, 2064, (1971),.
- [16] J. P. Perdew and Wang, Accurate and simple analytic representation of the electron-gaz correlation energy, Phys. Rev. B 45, 13244, (1992).
- [17] A. Zunger and A. J.freeman, Phys. Rev. B 16, 2901, (1977).

- [18] A. Zunger and A. J. Freeman, Phys. Rev. B 16, 4716, (1977).
- [19] V. L. Moruzzi, J. F. Janak, and A. R. Williams, Calculated Electronic Properties of Metal, Pergamon, New York (1978).
- [20] J. C. Slater, Phys. Rev. 81, 385, (1951).
- [21] C. Fiolhais, F. Nogueira and M. Marques. A primer in Density Functional Theory. Springer, (2003).
- [22] J. P. Perdew, Phys. Rev. Lett. 55, 1665–1668 (1985).
- [23] J. P. Perdew, Physica B 1, 172 (1991).
- [24] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996). 1038 (1998).
- [25] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [26] J. C. Slater, Advances in Quantum Chemistry 1, 35 (1937).
- [27] T. Loucks. The Augmented Plane Wave Method, Benjamin, New York (1967).
- [28] Im Tsidilkovski, Band structure of semiconductors, 19, 35 (1982).
- [29] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 2041(1975).
- [30] D. D. Koelling and G. O. Ahrman, J. Phys. F5, 2041 (1975).
- [31] O. K. Andersen, Phys. Rev. B12, 3060 (1975).
- [32] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F 5, 661 (1979).
- [33] D. Singh, Phys. Rev. B 44, 6388 (1991).
- [34] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [35] D. J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B 43, 1441 (1991).
- [36] D. J. Singh, K Schwarz and P. Blaha, Phys. Rev. B 46, 5849 (1992).
- [37] D. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991).
- [38] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, Solid State Commun. 114, 15 (2000).
- [39] G.H.K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordström, Phys. Rev. B. 64, 195134 (2001).

Chapitre III :

Résultats et discussions

III.1. Étude des propriétés structurales :

Les structures cristallines des composés $\text{CuZn}_2\text{AlS}_4$ (CZAS) et $\text{CuMg}_2\text{AlS}_4$ (CMAS) en phase Stannite sont représentées sur la figure 1. Dans la phase stannite dont la géométrie est de liaison tétraédrique où chaque atome d'anion est entouré par deux atomes de Cu, un Zn ou Mg et un atome de Al. Les distances interatomiques sont plus courtes que la somme des rayons ioniques respectifs, propriété remarquable dans les structures tétraédriques [1]. L'atome de Al est lié à quatre atomes de S. Les couches MgAl ou ZnAl alternent avec les couches Cu_2 (Fig.1).

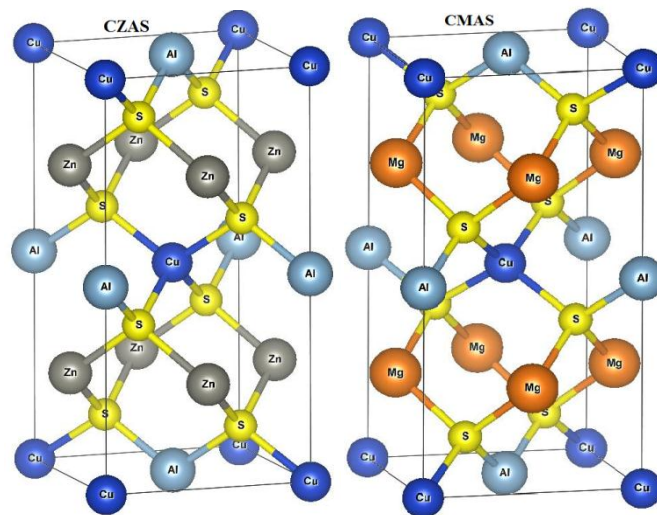


Figure.1. Les structures cristallines des composés $\text{CuZn}_2\text{AlS}_4$ (CZAS) et $\text{CuMg}_2\text{AlS}_4$ (CMAS) en phase Stannite

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

Pour déterminer les propriétés structurales à l'équilibre tel que les paramètres du réseau, le module de compressibilité B_0 et sa dérivé par rapport à la pression B' , on calcule l'énergie totale E_{tot} pour différentes valeurs du volume de la maille primitive, puis on ajuste les points $E_{tot}(V)$ calculés par une équation d'état. Dans

le présent travail, nous avons utilisé l'équation d'état de Murnaghan's [2] donnée par:

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

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

B : le module de compressibilité est déterminé par l'équation suivante :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{III.2})$$

B' : la dérivée du module de compressibilité :

$$B' = \frac{\partial B}{\partial P} \quad (\text{III.3})$$

La figure 2 représente la courbe du volume par formule unité (f.u.) par rapport à l'énergie totale de chaque composé. Les valeurs calculées des coordonnées atomiques, constantes de réseau, volume d'équilibre, module de compressibilité et sa dérivé par rapport à la pression B' sont résumées dans le tableau 1 avec d'autres résultats disponibles. Les paramètres structuraux sont en accord avec les données expérimentales ou théoriques disponibles. [3,4]. A notre connaissance, aucune donnée expérimentale ou théorique n'est disponible pour comparaison pour le composé *CMAS*. Ainsi, nos résultats peuvent servir à des recherches futures, les énergies d'équilibre pour *CZAS* et *CMAS* sont -14.174.25555 et -7791.275 respectivement.

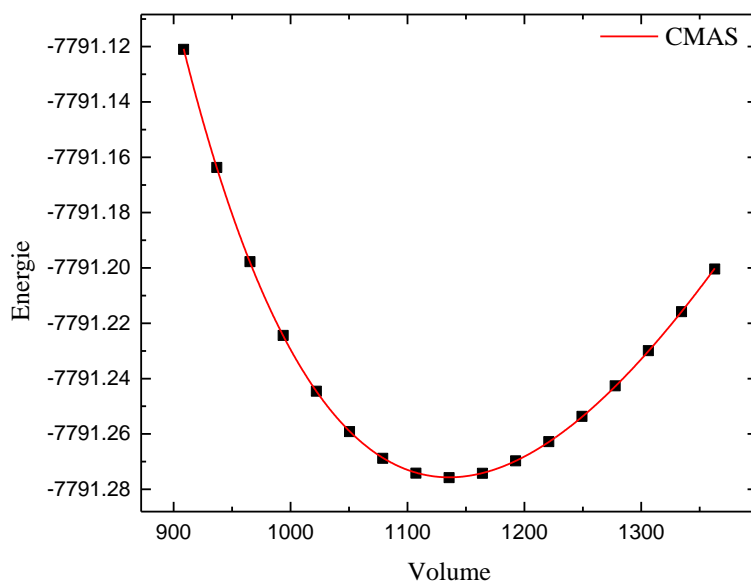
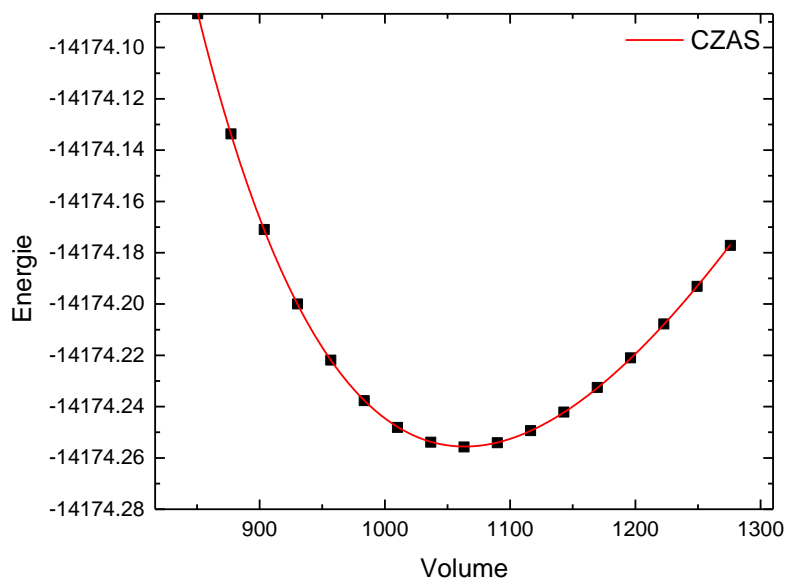


Figure. 2. Énergie totale calculée (Ry) par rapport au volume (u.a) pour les composés *CZAS* et *CMAS*.

Composé Phase	a (Å)	c/a	V ₀ (Å ³)	B(GPa)	B'	positions atomiques			
						Atomes site	x/a	y/b	z/c
<i>CMAS (ST)</i>	5.411 [*]	1.989 [*]	157.560 [*]	75.55 [*]	4.52 [*]	Cu	2a 0	0	0
	5.392 ^a	1.991 ^a	156.082 ^a	74.62 ^b		Zn	4d 0	1/2	1/4
	5.375 ^a	2.011 ^a	156.125 ^a			Al	2b 0	0	1/2
	5.407 ^b	1.999 ^b	157.998 ^b			S	8i	0.2537 [*] 0.2537 ^a 0.253 ^b	0.2537 [*] 0.2537 ^a 0.253 ^b
<i>CZAS (ST)</i>	5.532 [*]	1.988 [*]	168.233 [*]	66.63 [*]	4.52 [*]	Cu	2a 0	0	0
						Mg	4d 0	1/2	1/4
						Al	2b 0	0	1/2
						S	8i	0.2434 [*]	0.2434 [*]

^a Ref [5], ^b Ref [6], ^{*} Notre travail

Tableau .1. Paramètres structuraux d'équilibre (a (Å), c / a, volume d'équilibre / f.u (V₀ (Å³)) et positions atomiques), module de compressibilité (B) et sa dérivée (B') pour les composés (*CZAS*) et (*CMAS*)

III.2.les propriétés élastiques:

Le comportement élastique des solides est lié à la rigidité de la liaison atomique. Par exemple, si le type de liaison dans un solide donné est connu, on peut prédire quelques aspects de son comportement élastique comme, par exemple, le module d'élasticité. De même, on peut utiliser les informations concernant les propriétés élastiques pour comprendre le type de liaison atomique. Le module d'élasticité peut être aussi utilisé pour prédire les forces en absence des imperfections.

Les constantes élastiques sont des grandeurs macroscopiques reliant, dans les solides homogènes, les contraintes aux déformations. Elles permettent donc d'évaluer la vitesse de propagation des ondes élastiques. Les résultats obtenus ne sont valables que lorsque la longueur d'onde des vibrations est grande devant la distance qui sépare les atomes.

Pour cela, nous nous concentrons maintenant sur les propriétés élastiques, pour étudier la stabilité de notre composé, nous avons calculé les constantes élastiques, en utilisant la méthode développée par Charpin et intégrée dans le code WIEN2k [7]. Il est bien connu qu'un cristal de structure tétragonale (pour nos

Nous avons calculé les tenseurs de rigidité élastique des composés *CZAS*, *CMAS*, afin d'analyser leur stabilité mécanique dans la phase ST. En raison de la symétrie $C_{ij} = C_{ji}$, le nombre total de composants indépendants (constantes élastiques) peut être réduit de 36 à 21 [9]. Ce nombre peut être encore réduit en utilisant la symétrie du cristal à six pour les structures de cristaux tétraonaux. Les critères nécessaires complets et suffisants de stabilité mécanique [8] pour cette phase sont les suivants:

$$\begin{cases} C_{11} > |C_{12}|; 2C_{13}^2 < C_{33}(C_{11} + C_{12}) \\ C_{44} > 0; C_{66} > 0 \end{cases} \quad (\text{III.4})$$

Les valeurs de leurs constantes élastiques indépendantes ont été calculées et sont affichées dans le tableau 2, qui sont positives et satisfont aux critères de stabilité ci-dessus. $C_{11} < C_{33}$ impliquant que la force de liaison le long de la direction [100] et [010] est plus faible que celle de la liaison le long de la direction [001]. $C_{44} < C_{66}$ montre que le cisaillement [100] (010) est plus difficile que le cisaillement [100] (001). Nous avons calculé l'indice universel d'anisotropie élastique comme suit: $A^U = (5 G_V/G_R + B_V/B_R - 6)[10]$, Où nous avons constaté que le composé *CZAS* est anisotropique. Afin de calculer les valeurs des modules de compressibilités et des modules de cisaillement pour les matériaux polycristallins, deux approximations principales sont utilisées; Les schémas Voigt et Reuss [11,12]. L'approximation de Voigt est la limite supérieure des modules mentionnés ci-dessus, tandis que l'approximation de Reuss correspond à leur limite inférieure. De plus, nous avons utilisé la moyenne des modules compressibilités et de cisaillement Voigt et Reuss, appelé approximation de Voigt-Reuss-Hill(VRH) [13], pour calculer le module de Young (E), le coefficient de Lamé (λ) et le ratio de Poisson (σ). Les résultats sont donnés dans le tableau 2. Notre calcul montre que le module de Young du *CZAS* est plus grand que celui de *CMAS* (voir le tableau 2), ce qui montre que le *CZAS* est le plus rigide. Basé sur la relation empirique de Pugh [14]; Le rapport B/G peut classer les matériaux comme étant ductiles ou fragiles selon une valeur critique. Si $B/G > 1.75$ le matériau est ductile, sinon le matériau est fragile. Les valeurs calculées de B/G indiquent que les deux composés sont ductiles.

III.3. Étude des propriétés électroniques:

III.3.1. Structures de bandes :

Les propriétés électroniques des semi-conducteurs proviennent de leurs structures électroniques, la description la plus significative des états d'énergie fournie aux électrons s'effectue dans l'espace réciproque ou espace des vecteurs d'onde \vec{k} . On représente l'évolution de l'énergie de l'électron par la courbe $E(k)$ où le vecteur d'onde k demeure dans une direction remarquable de l'espace des k , c'est à dire une direction cristallographique du réseau réciproque. On simplifie généralement cette description en considérant les variations de l'énergie $E(k)$ selon les directions de plus haute symétrie de l'espace réciproque. La structure de bande est la relation qui lie l'énergie de la particule à son vecteur d'onde k $E(k)$. Les structures de bandes électroniques calculées des composés CZAS et CMAS sont illustrées sur la figure 3. Les structures de bandes sont assez similaires. On peut voir que les composés possèdent un gap direct dans la direction Γ - Γ de la zone de Brillouin. Les résultats sont donnés dans le tableau 3. Nous constatons que $E_g(CMAS) > E_g(CZAS)$.

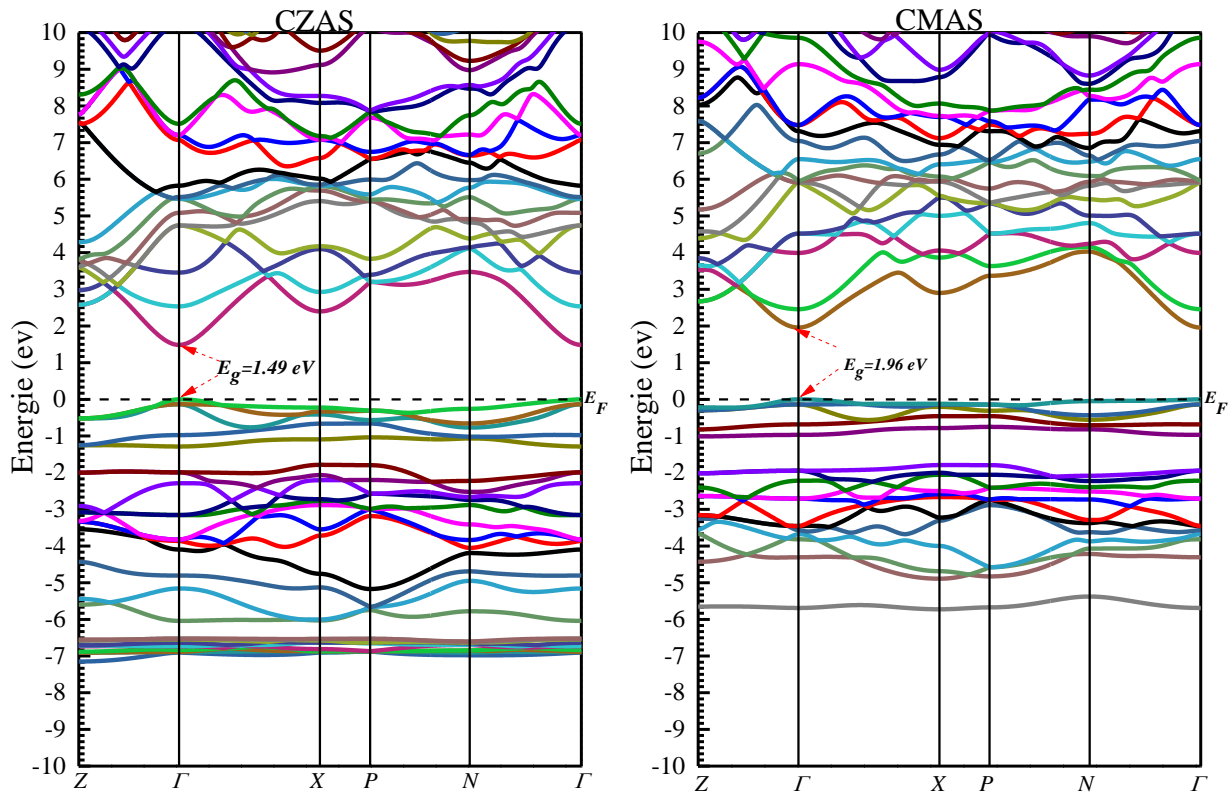


Figure. 3. Structure de bandes calculées selon les principales directions de symétrie supérieure dans la zone Brillouin des composés CZAS et CMAS dans la phase Stanite.

III.3.2. Densité d'états :

La densité d'états (DOS) d'un solide peut être définie comme la distribution des états électroniques du système en fonction de l'énergie. Elle a un rôle important dans l'analyse des propriétés physiques des matériaux. Dans un système périodique, les niveaux d'énergie d'un électron sont décrits en termes de fonctions continues $E_{n,k}$ (ou $E_n(k)$) qui ont la périodicité du réseau réciproque. Ces fonctions $E_n(k)$ définissent la structure de bande du solide étudié. L'entier n est un indice discret, appelé indice de bande, et k est une variable continue de l'espace des k (espace réciproque), limitée à la première zone de Brillouin. La densité d'états totale d'un solide est directement liée à sa structure de bande du solide. Elle est définie par:

$$n(E) = \sum_n \int_{BZ} \frac{d^3k}{4\pi^3} \delta(E - \varepsilon_n(k)) \quad (III. 5)$$

Les densités d'états partielles sont déduites à partir de la densité d'états totale, projetée sur les orbitales atomiques de chaque composé (les états s, p, d). Selon le Fig.5 du DOS totale et partiel, nous voyons qu'ils ont des caractéristiques générales semblables les uns aux autres. On observe que la bande de valence inférieure dans la gamme d'énergie de -14,05 eV à -12,39 eV est principalement fournie par l'état S-s, et la bande de valence supérieure a trois régions séparées par des gaps (bandes interdites), la première de -7,33 à -6,35 est formée par une bande isolée engendrée principalement par les états S-p, Al-s, la seconde de -6.11 à -3.07 est dominée par les états Cu-d, Al-sp et S-p, la troisième de -1,45 à 0 est composé fortement par Cu-d, faiblement de S-p et peu de contribution de Al-sp et Zn-sp. La bande de conduction dans l'intervalle de 1,49 à 15 eV est principalement engendrée par les contributions S-p, Al-p, Zn-p et Cu-p pour le composé CZAS et S-p, Al-p, Mg-p et Cu-p pour le composé CMAS.

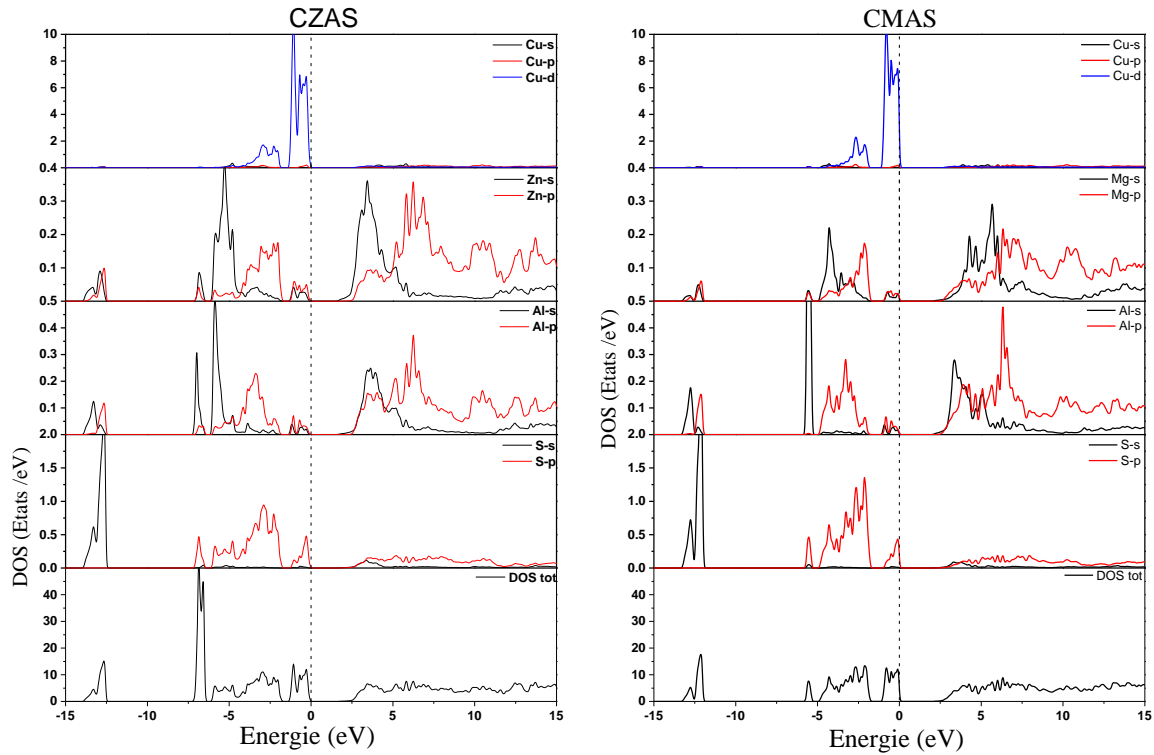


Figure. 4. Densités totales et partielles des états des composés CZAS et CMAS en Stanite phase.

Le tableau ci-dessous représente Les différents gaps des composés CZAS et CMAS en stannite structure :

Structure cristalline	Le gap fondamentale (eV)	Le gap optic (eV)
CZAS	1.49 [*] (GGA-PBE)	1.58 [*]
	1.49 ^b (GGA-PBE)	1.64 ^a (Exp) et 1.69 ^a (Exp)
	1.46 ^a (GGA-PBE)	
	2.49 ^b (TB-mBJ)	1.66 ^a (GGA-PBE)
	1.71 ^b (YS-PBE0)	
CMAS	1.96 [*] (GGA-PBE)	2.03 [*]

^a Ref [5], ^b Ref [6], ^{*} Notre travail

Tableau. 3. Les différents gaps des composés CZAS et CMAS en stanite structure.

III.3.3. Densité de charge :

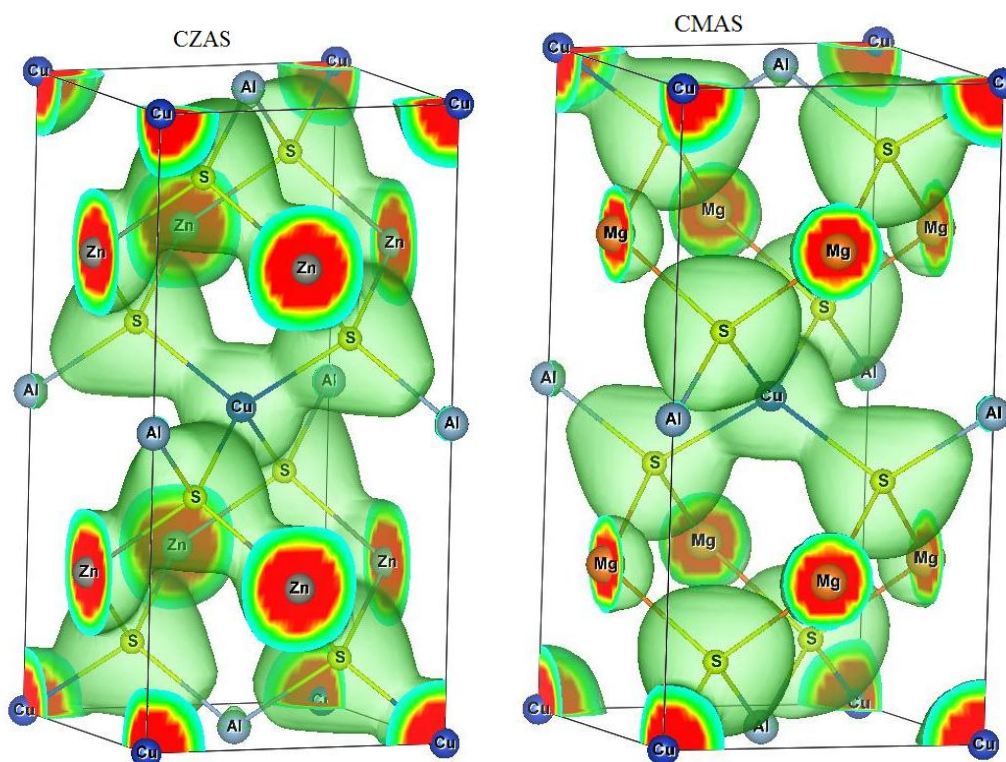


figure .5. la Densité de charge électronique (isosurface pour $\rho = 0.25e/\text{\AA}^3$) calculée pour des composés CZAS et CMAS.

Pour étudier plus en détail les états électroniques, nous avons tracé les densités de charge, comme le montre la Fig. 5. Nous pouvons voir que la liaison dans ces composés est de nature mixte. La liaison a un caractère covalent significatif en raison du partage de la charge entre les atomes de Cu et de S. De toute évidence, les atomes de Mg et S montrent la nature ionique, même si la densité de charge contourne le soufre n'est pas entièrement circulaire, mais elle présente une liaison ionique. Tandis que la liaison entre le Zn et S est covalente en raison du partage de la charge entre eux. En raison de l'électronégativité élevée de l'atome S, une bosse apparaît dans sa densité de charge électronique qui attire l'atome de Al. On peut voir que l'atome de Al a une faible densité de charge, comme. Les atomes du cuivre et du magnésium ont la densité de charge la plus élevée. Dans les deux composés, la densité de charge autour de l'atome Al est faible, tandis que l'atome de Cu est fort.

III.4. Étude des propriétés optiques :

La fonction diélectrique complexe est définie comme un tenseur tridimensionnel ($\varepsilon^{\alpha\beta}(\omega) = \varepsilon_1^{\alpha\beta}(\omega) + i\varepsilon_2^{\alpha\beta}(\omega)$ où $\alpha, \beta = x, y$ or z) peut être utilisé pour décrire la réponse linéaire du système aux rayonnements électromagnétiques, qui se rapporte à l'interaction des photons et des électrons. Les calculs ignorent les effets excitoniques et les champs locaux. Il y a deux contributions à $\varepsilon^{\alpha\beta}(\omega)$, à savoir les transitions intrabande et interband. La contribution des transitions intra-bande n'est importante que pour les métaux. Les transitions interbandes peuvent également être divisées en transitions directes et indirectes. Les transitions inter-bandes indirectes impliquant la diffusion des phonons ont été ignorées. La contribution inter-bande à la partie imaginaire des composantes du tenseur diélectriques est calculée en additionnant les transitions des états occupés aux états inoccupés sur ZB, pondérés avec les éléments matriciels du moment dipolaire, tels que donnés par [15].

$$Im\varepsilon^{\alpha\beta}(\omega) = \frac{4\pi e^2}{m^2\omega^2} \sum_{i,f} \int \langle f|p_\alpha|i\rangle \langle i|p_\beta|f\rangle \times W_i(1 - W_f)\delta(E_f - E_i - \hbar\omega)d^3k, \quad (III.6)$$

Où (e) est la charge d'électrons, (m) est sa masse, $\langle f|p_\alpha|i\rangle$ et $\langle i|p_\beta|f\rangle$ sont les éléments matriciels du moment dipolaire correspondant aux directions α et β du cristal (x, y Ou z), et f, i sont les états final et initial, respectivement. W_n et E_n sont la fonction de distribution de Fermi et l'énergie électronique respectivement dans le n -ème état. Puisque la fonction diélectrique décrit la réponse causale, les parties réelles et imaginaires sont liées en utilisant la transformée Kramers-Kronig. D'autre part, les autres paramètres optiques dépendant de l'énergie, tels que la réflectivité $R^{\alpha\beta}(\omega)$, la fonction de perte d'énergie $L^{\alpha\beta}(\omega)$ et le coefficient d'absorption $\alpha^{\alpha\beta}(\omega)$ peuvent être dérivés de $\varepsilon_1^{\alpha\beta}(\omega)$ à $\varepsilon_2^{\alpha\beta}(\omega)$ [15]. La symétrie cristalline respective implique qu'il existe, deux composantes tensorielles indépendantes, des paramètres optiques pour les structures tetragonales (ST) ($\varepsilon_1^{xx}(\omega) = \varepsilon_1^{yy}(\omega) = \varepsilon_1^{\parallel}(\omega), \varepsilon_1^{zz}(\omega) = \varepsilon_1^{\perp}(\omega)$). Nous avons calculé les parties réel $\varepsilon_1^{\alpha\alpha}(\omega)$ et imaginaire $\varepsilon_2^{\alpha\alpha}(\omega)$ du tenseur diélectrique dans chaque direction, comme le montre la Fig. 6, où nous pouvons voir qu'ils sont assez similaires

pour les deux composés sur un large intervalle énergie. le CMAS montre une anisotropie entre les deux directions reflétées par le comportement des parties réelles $\epsilon_1^{\alpha\alpha}(\omega)$ de leurs tenseurs diélectriques comme on le voit sur la figure 6.

Les seuils du spectre calculé $\epsilon_2(\omega)$ correspondant à leurs premiers points critiques optiques se situent à 1.49 eV et 1.96 eV pour les deux composantes des composés CZAS et CMAS respectivement de cette phase, ce qui correspond au seuil des transitions optiques directs entre le maximum le plus haut de la bande de valence et le minimum le plus bas la bande de conduction au point Γ , en bon accord avec leurs gaps fondamentaux respectifs. Au-delà de ces points, les courbes présentent plusieurs pics. En particulier, $\epsilon_2^{\alpha\alpha}(\omega)$ le long de chaque direction, les plus prononcés autour de 6.04 et 6.44 eV pour CZAS et CMAS respectivement.

Pour le spectre de la partie réelle, les principaux pics, pour CZAS avec des amplitudes de 10.02 et 9.07 pour $\epsilon_1^{xx}(\omega)$ et $\epsilon_1^{zz}(\omega)$ respectivement sont situés autour de 3-6.3eV. Pour ceux de CMAS, d'amplitudes 8.72 et 9.31 pour $\epsilon_1^{xx}(\omega)$ et $\epsilon_1^{zz}(\omega)$ respectivement, sont situés autour de 3- 6 eV. La courbe de spectres de chaque $\epsilon_1^{\alpha\alpha}(\omega)$ coupe la ligne zéro à deux reprises pour les deux composés. $\epsilon_1^{\alpha\alpha}(\omega) = 0$ est une condition nécessaire mais pas suffisante pour que les oscillations de plasma se produisent, [16]. Ainsi, les fréquences de plasma correspondantes [17] seront déterminées à partir de l'analyse de la fonction de perte d'énergie des électrons. En outre, les constantes diélectriques statiques peuvent être facilement obtenues comme $\epsilon_1^{xx}(0) = 6.585$, $\epsilon_1^{zz}(0) = 6.578$ pour CZAS $\epsilon_1^{xx}(0) = 5.623$, $\epsilon_1^{zz}(0) = 5.365$ pour CMAS. Pour les deux composés, les valeurs moyennes directionnelles des constantes diélectriques statiques $\epsilon_1(0)$ sont respectivement de 6.582 et 5.537 pour CZAS et CMAS. L'anisotropie uniaxiale $\delta\epsilon = (\epsilon_1^{\parallel}(0) - \epsilon_1^{\perp}(0))/\epsilon_1(0)$ est de 0.001 et 0.046 pour CZAS et CMAS respectivement. De plus, le CMAS présente une claire anisotropie par rapport au CZAS. D'autre part, en l'absence de données expérimentales sur la

constante diélectrique, aucun commentaire ne peut être attribué à la précision de nos résultats.

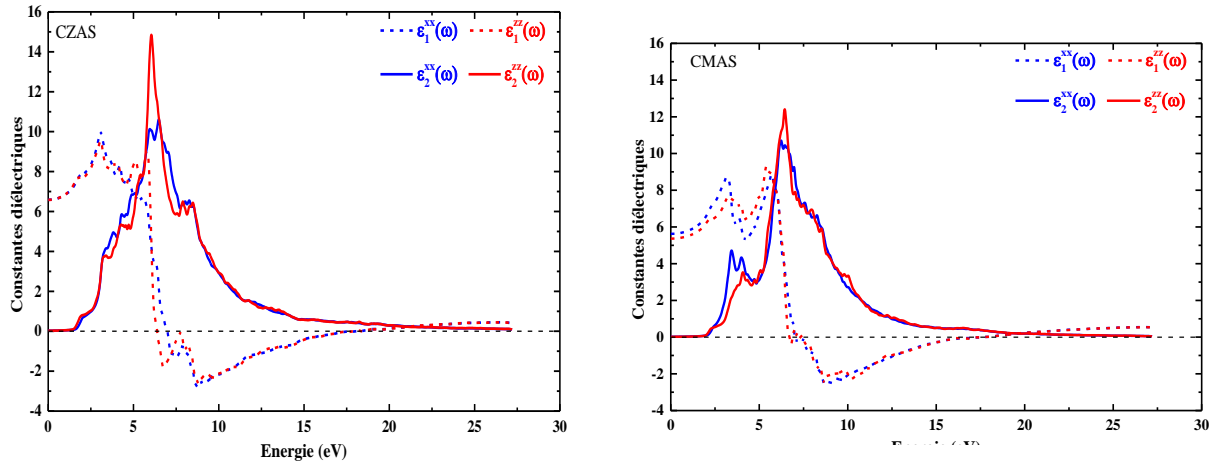


Figure. 6. Les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique pour les composés CMAS et CZAS en phase Stanite.

Le comportement de la surface d'un matériau est caractérisé par la réflectivité $R(\omega)$ qui est défini comme étant le rapport de la puissance incidente à la puissance réfléchi. La figure 7 montre la dépendance énergétique des différents composantes de la réflectivité pour les deux composés jusqu'à 27 eV. Nous pouvons voir qu'ils sont qualitativement assez similaires. En effet, dans la faible gamme d'énergie inférieure à 5 eV, des pics isolés se produisent et plusieurs pics apparaissent dans la large gamme d'énergie 5-20 eV. Les réflectivités à fréquence nulle sont $R^{xx}(0) = R^{zz}(0) = 19.3\%$ pour CZAS, $R^{xx}(0) = 16.5\%$, $R^{zz}(0) = 15.7\%$ pour CMAS. La réflectivité maximale pour CZAS (48.42%) et CMAS ST (50.35%) correspond à 11.27 eV pour les deux. Il convient de souligner, que la réflectivité le long de chaque direction $R^{\alpha\alpha}(\omega)$ atteint sa valeur maximale lorsque $\epsilon_1^{\alpha\alpha}(\omega)$ correspondante est inférieur à zéro. Pour les valeurs négatives de $\epsilon_1(\omega)$, les matériaux ont un caractère métallique [18].

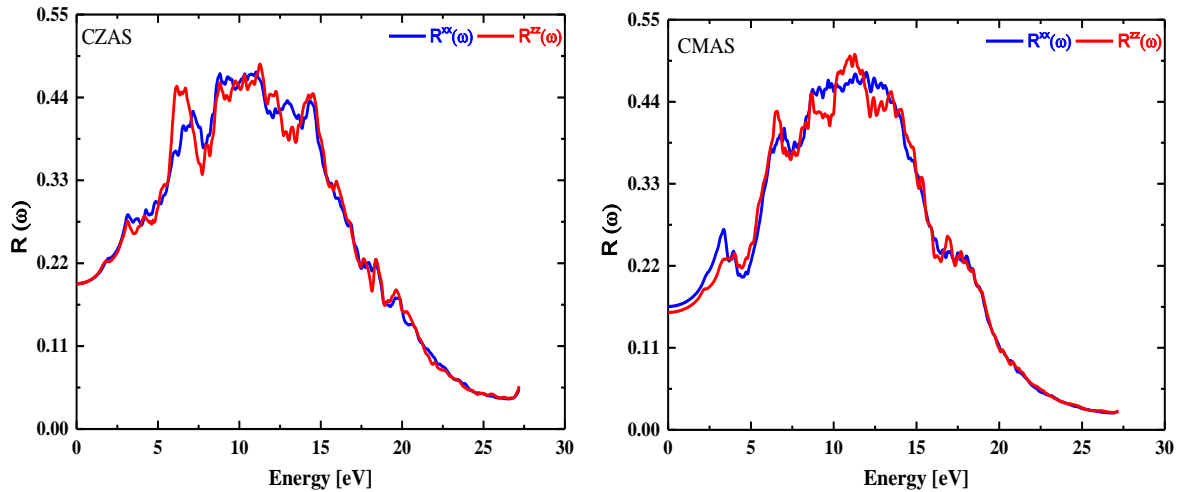


Figure. 7. Réflectivité optique pour les composés CMAS et CZAS en phase Stanite selon les directions cristallographiques.

La fonction de perte d'énergie décrit l'interaction par laquelle l'énergie est perdue par un électron rapide qui parcourt le matériau. Les pics aigus de notre fonction de perte d'énergie calculée Fig.8 ont des maxima à 19.90 et 18.46 eV pour CZAS et CMAS, respectivement, correspondant à leurs fréquences de plasma au-dessus de laquelle la matière se comporte comme un diélectrique et montre une nature métallique en dessous de celle-ci, en accord avec la dernière racine de leur $\epsilon_1(\omega)$ ($\epsilon_1(\omega)=0$) et correspond très bien à la diminution rapide de la réflectivité dans la figure 8.

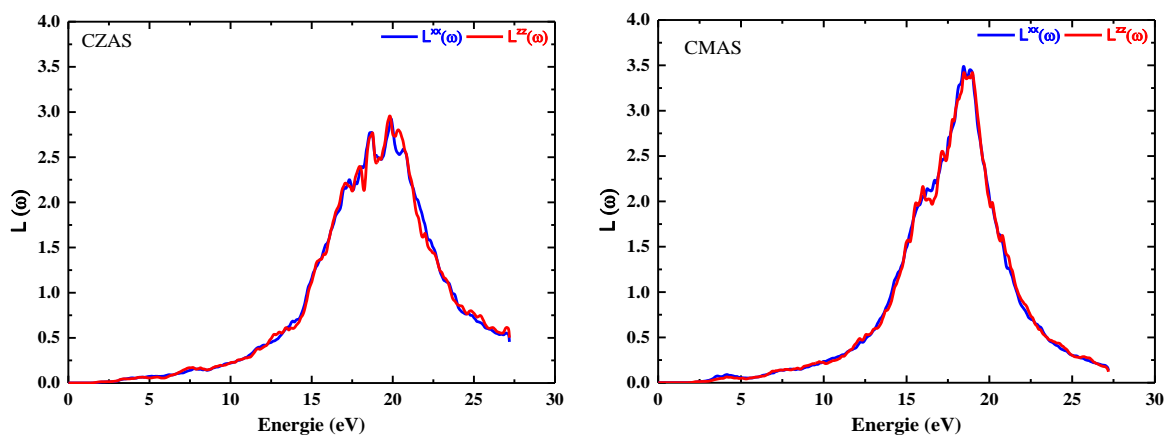


Figure. 8. Spectre de perte d'énergie pour les composés CMAS et CZAS en phase Stanite selon les directions cristallographiques.

Le coefficient d'absorption optique $\alpha(\omega)$ est l'un des critères d'évaluation les plus importants pour les propriétés optiques. La Figure.9. montre la dépendance énergétique du coefficient d'absorption dans chaque direction pour les deux composés jusqu'à 27 eV. Dans l'ensemble, ils ont des spectres d'absorption similaires. En effet, ils accroissent pour des énergies photoniques supérieures à 1.49 et 1.96 pour les composés CZAS et CMAS, ce qui signifie que ces composés commencent à absorber le rayonnement à la longueur d'onde inférieure à 833 et 633 nm, respectivement. En outre, la région d'absorption intense commence à partir de ces seuils d'absorptions jusqu'à 27 eV. Les régions d'énergie mentionnées ci-dessus se composent de différents pics spectrales qui apparaissent en raison de différentes transitions électroniques où les pics les plus élevés se situent respectivement à 8.66 et 8.63 eV pour les deux composés CZAS et CMAS, ce qui correspond à une diminution abrupte de $\epsilon_2(\omega)$ illustrée à la figure 6. En particulier, l'absorption dans la région visible dépasse 10^{-4} cm^{-1} , pour le composé CZAS ce qui montre que ce composé est un absorbeur photovoltaïque potentiel.

Puisque le gap expérimental disponible du composé CZAS est déterminé optiquement par les spectres d'absorption UV-Vis [5], et il est bien connu que lorsque les effets excitoniques sont négligés, le gap fondamental est généralement plus petit que le gap optique, ce qui peut être dû à des transitions dipolaires-interdit ou à des éléments de matrice de transition faible (optiques). Il est important de garder à l'esprit que le gap fondamental est la plus petite énergie qui permet aux électrons d'être excités dans les états inoccupés. En revanche, le gap optique est lié à une excitation utilisant des photons. Ainsi, nous devrions tenir compte de la différence entre deux concepts de gap lors de la comparaison des résultats théoriques avec les données expérimentales correspondantes.

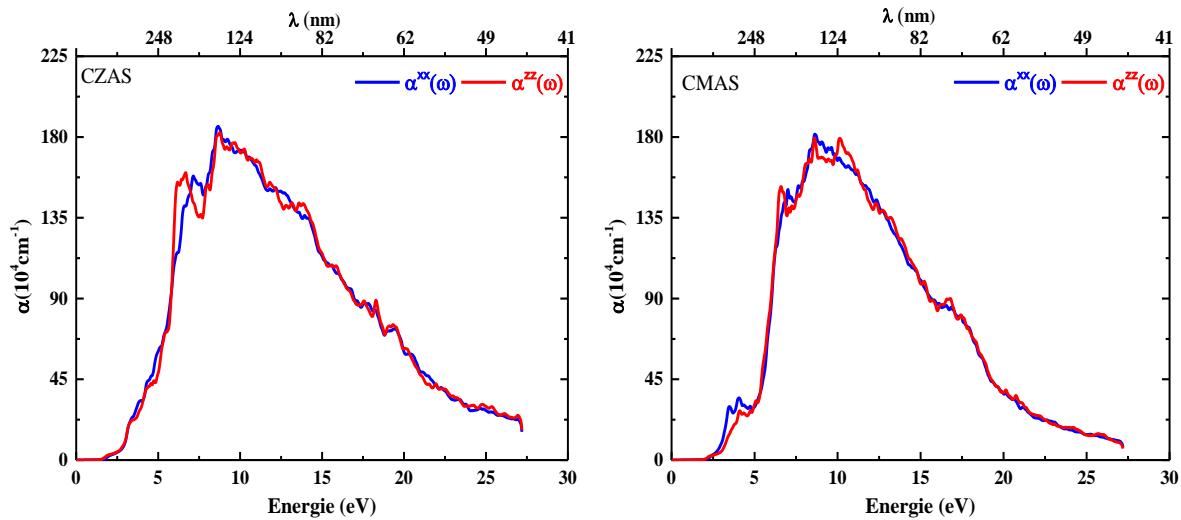


Figure. 9. Coefficient d'absorption pour les composés CZAS et CMAS en phase Stanite selon les directions cristallographiques.

L'indice de réfraction $n(\omega)$ d'un milieu optique est défini par le rapport entre la Vitesse de la lumière c dans le vide et sa vitesse v dans le milieu ($n = c/v$). L'indice de réfraction dépend de la fréquence de la lumière. Le coefficient d'extinction représente la perte d'énergie due à l'absorption et à la diffusion du milieu et elle se rapporte à l'indice de réfraction complexe \tilde{n} ($\tilde{n} = n + ik$) où k est le coefficient d'extinction. Il mesure la transparence des matériaux semi-conducteurs par rapport aux rayonnements spectrales et a également un rôle important dans l'étude des propriétés optiques. La Fig. 10, présente l'indice de réfraction des composés CZAS et CMAS.

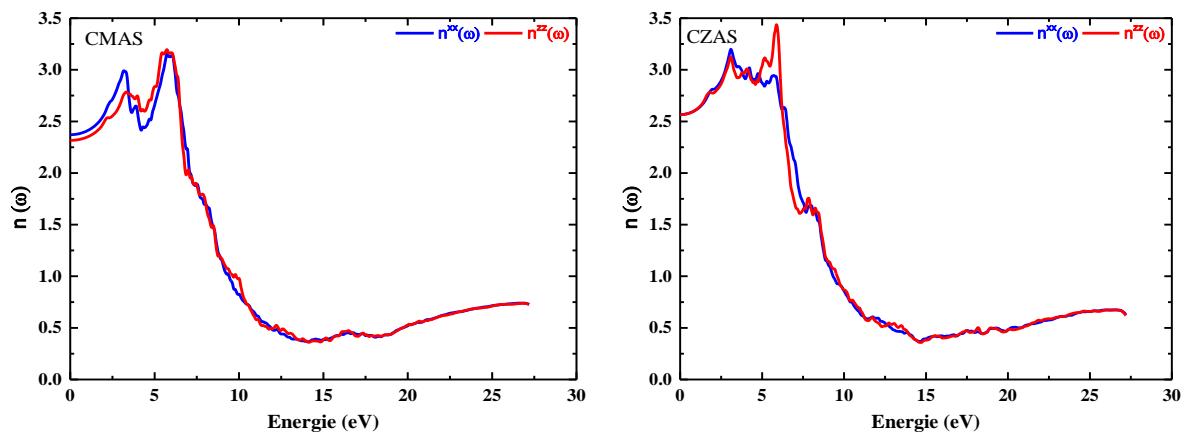


Figure. 10. Indice de réfraction $n(\omega)$ des composés CZAS et CMAS

L'évolution du coefficient d'extinction $k(\omega)$ est représentée sur la Fig. 11. Le coefficient d'extinction ou l'atténuation représente la partie d'absorption dans l'indice de réfraction complexe et directement lié au coefficient d'absorption. Le coefficient d'extinction ne commence à augmenter qu'à partir d'un seuil qui représente le gap fondamental. Le coefficient d'extinction présente des pics situés à environ 6.17 et 6.58 eV correspondant aux composés CZAS et CMAS respectivement.

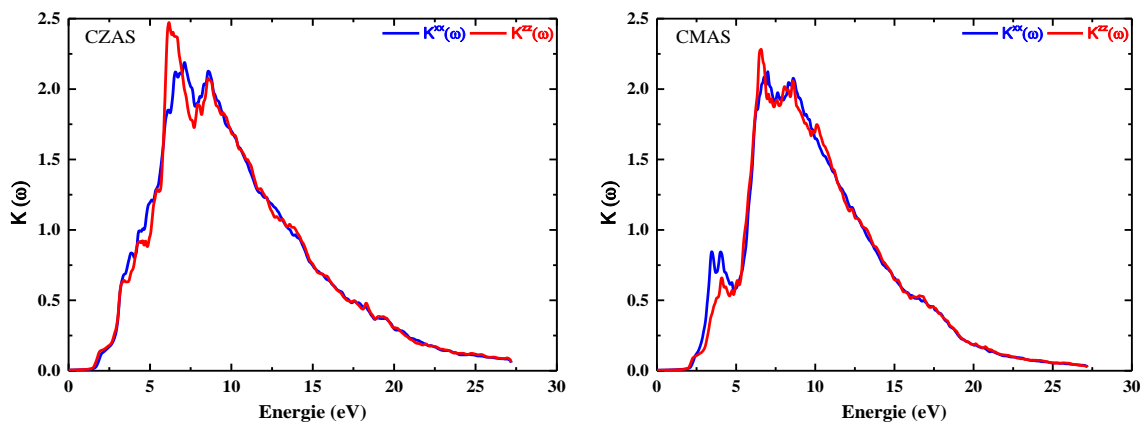


Figure. 11. Coefficient d'extinction $k(\omega)$ des composés CZAS et CMAS.

Malheureusement, le gap optique n'est pas reporté dans la Ref [6] utilisant l'approche fonctionnel hybride Yukawa YS-PBE0 et mBJ, mais on peut s'attendre à ce que ces deux dernières approches surestiment le gap optique du fait que les gaps fondamentales mBJ (2.49 eV) et YS-PBE0 (1.71eV) sont supérieurs au gap optique expérimental (1.64 et 1.69 eV) [5]. D'autre part, notre valeur du gap fondamental du composé CZAS en utilisant GGA-PBE est en excellent accord avec celui rapporté dans la référence [5] comme le montre le tableau 3.

Dans la figure 12, seul le coefficient d'absorption optique moyen déterminé pour les deux composés aux énergies faibles jusqu'à 3.5eV est présenté pour une meilleure comparaison avec les données expérimentales. Comme prévu, on peut voir sur cette figure que les différents seuils

correspondent à leurs gaps fondamentaux calculés respectifs Tableau 3. Ainsi, pour le composé CZAS, le gap fondamental peut être estimé à partir de la figure 6b de la référence [5] environ 1,65 eV, ce qui est en accord avec le résultat de GGA-PBE par rapport à mBJ. On peut prévoir que la mBJ surestime le gap optique par rapport à sa valeur expérimentale. D'autre part, les gap optiques sont généralement estimés selon la méthode de tracé de Tauc [19], dans ce travail et pour une comparaison plus fiable, ils sont estimés au moyen de la même méthode utilisée dans la référence [5]. En effet, ceux-ci est déterminé par l'extrapolation linéaire dans la plage énergétique correspondant à la première partie linéaire des coefficients d'absorption optique, $\alpha(\omega)$, comme le montre la Fig. 9, et donné dans le tableau 3. Comme prévu, le gap optique calculé par méthode GGA-PBE du composé CZAS s'accorde bien avec l'expérience [5]. De plus, nous avons constaté que le gap optique du composé CZAS est inférieur à celui de CMAS.

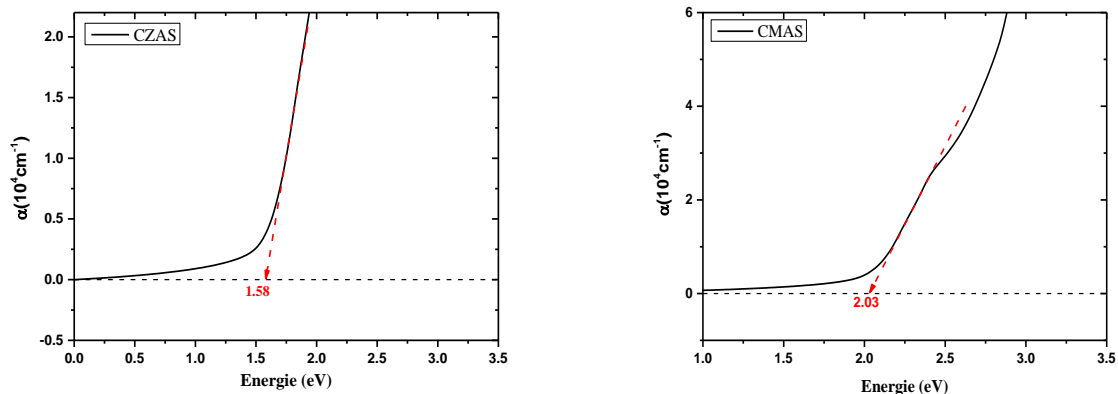


Figure. 12. Détermination du gap optique pour les composés CMAS et CZAS en phase Stanite.

Bibliographies :

- [1] Shannon RD. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica A*. 1976;32:751-767. <http://dx.doi.org/10.1107/S0567739476001551>
- [2] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 30, 5390 (1944).
- [3] A. Ghosh, R. Thangavel, and A. Gupta, *Chemical synthesis, characterization and theoretical investigations of stannite phase CuZn₂AlS₄ nanocrystals*, New J. Chem. 40 (2016), pp. 1149–1154.
- [4] Ghosh, A., Palchoudhury, S., Thangavel, R., Zhou, Z., Naghibolashrafi, N., Ramasamy, K., & Gupta, A. (2016). A new family of wurtzite-phase Cu₂ZnAS₄-X and CuZn₂AS₄ (A= Al, Ga, In) nanocrystals for solar energy conversion applications. *Chemical Communications*, 52(2), 264-267.
- [5] Ghosh, A., Thangavel, R., & Gupta, A. (2016). Chemical synthesis, characterization and theoretical investigations of stannite phase CuZn₂AlS₄ nanocrystals. *New Journal of Chemistry*, 40(2), 1149-1154.
- [6] Yalcin, B. G. (2016). Thermoelectric properties of stannite-phase CuZn₂AS₄ (CZAS; A= Al, Ga and In) nanocrystals for solar energy conversion applications. *Philosophical Magazine*, 96(21), 2280-2299.
- [7] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev.Let.77 (1996) 3865.
- [8] Mouhat, F., & Coudert, F. X., Necessary and sufficient elastic stability conditions in various crystal systems. *Physical Review B*. 90 (2014) 224104.
- [9] Nye, J. F., *Physical properties of crystals: their representation by tensors and matrices*. Oxford university press. (1985)
- [10] Ranganathan, S. I., & Ostoja-Starzewski, M., Universal elastic anisotropy index. *Physical Review Letters*, 101 (2008) 055504.

- [11] Voigt W 1928 *Lehrbuch der Kristall-physik*, 2nd ed. (Leipzig: Teubner Press)
- [12] A. Reuss, *Z. Angew. Math. Mech.* 9 (1929) 49.
- [13] Hill, R., The elastic behaviour of a crystalline aggregate. *Proceedings of the Physical Society. Section A*, 65 (1952) 349
- [14] Pugh S F, XCII 1954 *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 45 823
- [15] Ambrosch-Draxl, C., & Sofo, J. O., Linear optical properties of solids within the full-potential linearized augmented planewave method. *Computer Physics Communications*, 175 (2006) 1-14.
- [16] Nasr, T. B., Maghraoui-Meherzi, H., Abdallah, H. B., & Bennaceur, R., Electronic structure and optical properties of Sb_2S_3 crystal. *Physica B: Condensed Matter*. 406(2011) 287-292.
- [17] Wooten, F., *Optical properties of solids*, New York and London (1972)
- [18] Xu, B., Li, X., Sun, J., & Yi, L., Electronic structure, ferroelectricity and optical properties of $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$. *The European Physical Journal B*. 66 (2008) 483-487.
- [19] Yakuphanoglu, F., Nanostructure $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film prepared by sol-gel for optoelectronic applications. *Solar Energy*. 85 (2011) 2518-2523.

Conclusion générale

Conclusion générale :

Dans le présent travail, les propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques des composés $\text{CuZn}_2\text{AlS}_4$ et $\text{CuMg}_2\text{AlS}_4$ ont été étudiées en utilisant la méthode FP-LAPW + l_0 dans l'approximation GGA-PBE dans le cadre de la DFT. Les paramètres structuraux calculés pour le $\text{CuZn}_2\text{AlS}_4$ sont en raisonnable accord avec les résultats expérimentaux et théoriques disponibles. Les constantes élastiques calculées des deux composés montrent que ceux-ci sont mécaniquement stables, pourrait être classés comme matériaux ductiles, et le composé $\text{CuZn}_2\text{AlS}_4$ présente l'anisotropie élastique la plus élevée. D'autre part, les $\text{CuZn}_2\text{AlS}_4$ et $\text{CuMg}_2\text{AlS}_4$ présentent un comportement semi-conducteur avec des gaps énergétiques direct dans la direction Γ - Γ . À notre connaissance, il n'y a pas de travaux théoriques ou expérimentaux antérieurs sur les propriétés de $\text{CuMg}_2\text{AlS}_4$. Par conséquent, nous espérons que nos résultats pourraient servir de référence pour les études futures.