

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Ibn Khaldoun - Tiaret



Faculté des Sciences de la Matière
Département de Physique

Mémoire

*Pour obtenir le diplôme de
Master II*

*Filière Physique
Spécialité : Nano-physique*

Étudiante : Mme LARABI Yasmina

Thème :

*Étude de l'anisotropie élastique et des propriétés
électroniques de la chalcopyrite $CuInS_2$*

Date de Soutenance : 07/07/2021

Devant le jury :

M. ADJADJ Aze Eddine	MCA	Président	Université de TIARET
M. SAHLI Belgacem	MCA	Examineur	Université de TIARET
M. HALIS Ladjel	MAA	Examineur	Université de TIARET
M. BOUAFIA Hamza	MCA	Encadrant	Université de TIARET

ANNEE UNIVERSITAIRE : 2020/2021

Sommaire

Chapitre I

Introduction générale

<i>I-1. Généralités sur Les matériaux chalcopyrites :</i>	4
<i>I.2. Les avantages de la structure cristalline des composés chalcopyrites</i>	6
<i>I.3 Le matériau CuInS₂ et ses propriétés :</i>	6
<i>I.3.1 Composition du ternaire CuInS₂</i>	6
<i>a) Le cuivre</i>	6
<i>b) L'indium</i>	7
<i>c) Le soufre</i>	7
<i>I.3.2. La structure cristalline du CuInS₂</i>	7
<i>Références bibliographiques</i>	14

Chapitre II

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

<i>II.1 Introduction</i>	16
<i>II.2 Equation de Schrödinger</i>	17
<i>II.3 Approximation de Born-Oppenheimer</i>	18
<i>II.4 Approximation de Hartree-Fock</i>	20
<i>II.5 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité</i>	22
<i>II.6 Théorèmes de Hohenberg et Kohn</i>	23
<i>II.6.1 Premier théorème de Hohenberg et Kohn</i>	23
<i>II.6.2 Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn</i>	24
<i>II.7 Les équations de Kohn et Sham</i>	25
<i>II.8 La fonctionnelle d'échange-corrélation</i>	27
<i>II.8.1 Approximation de la densité locale (LDA)</i>	28
<i>II.8.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA)</i>	29
<i>II.8.3 Résolution numérique des équations de Kohn et Sham</i>	30
<i>Références bibliographiques</i>	32

Chapitre III

Méthode de calcul : FP-LAPW

<i>III.1 Introduction</i>	33
<i>III.2 Méthode des ondes planes augmentées (APW)</i>	33
<i>III.3 Ondes planes augmentées linéairement (LAPW)</i>	35
<i>III.4 LAPW associée aux orbitales locales (LAPW+LO)</i>	37
<i>III.5 APW associée aux orbitales locales (LAPW+LO)</i>	38
<i>III.6 Méthode FP-LAPW</i>	39
<i>III.7 Le code wien2k</i>	39
<i>Références bibliographiques</i>	42

Chapitre IV

résultats et discussions

<i>IV-1. Détails de calcul et méthodologie</i>	43
<i>IV-2. Résultats et discussions</i>	44
<i>IV-2.1. Propriétés structurales</i>	44
<i>IV-2.2. Propriétés élastiques et stabilité mécanique</i>	47
<i>IV-2.3. Anisotropie élastique</i>	54
<i>IV-2.4. Propriétés électroniques</i>	62
<i>Références bibliographiques</i>	67

Conclusion générale

<i>Conclusion générale</i>	72
----------------------------	----

Listes des figures

<i>N°</i>	<i>TITRE</i>	<i>Page</i>
Figure I.1	Diagramme de substitution cationique	05
Figure I.2	Les largeurs de bande interdite et les paramètres de maille a du CIS et certains composés chalcopyrite	05
Figure I.3	La structure Sphalérite	08
Figure I.4	La structure chalcopyrite	09
Figure II.1	Le cycle self-consistent dans le calcul de la fonctionnelle de densité	28
Figure III.1	Schéma de la division de la maille en région de sphères atomiques (région (I)) et une région interstitielle (région (II)).	37
Figure III.2	Organisation des programmes dans Wien2K.	42
Figure IV.1	La variation de l'énergie totale de la maille élémentaire en fonction du rapport c/a pour le composé CuInS_2 .	46
Figure IV.2	La variation de l'énergie totale de la maille élémentaire en fonction du rapport c/a pour le composé CuInS_2	46
Figure IV.3	La variation de l'énergie totale en fonction des déformations « D_i » du chalcopyrite CuInS_2	52
Figure IV.4	La variation directionnelle du module de compressibilité pour le composé CuInS_2	57
Figure IV.5	La variation directionnelle du module de Young pour le composé CuInS_2 .	58
Figure IV.6	La variation directionnelle du module de cisaillement (basée sur les valeurs minimales) pour le composé CuInS_2 .	58
Figure IV.7	La variation directionnelle du module de cisaillement (basée sur les valeurs maximales) pour le composé CuInS_2 .	59
Figure IV.8	La variation directionnelle du module de cisaillement (basée sur les valeurs moyennes) pour le composé CuInS_2 .	59

Figure IV.9	La variation directionnelle du coefficient de Poisson (basée sur les valeurs minimales) pour le composé CuInS ₂ .	60
Figure IV.10	La variation directionnelle du coefficient de Poisson (basée sur les valeurs maximales) pour le composé CuInS ₂	60
Figure IV.11	La variation directionnelle du coefficient de Poisson (basée sur les valeurs moyennes) pour le composé CuInS ₂ .	61
Figure IV.12	Représentation du chemin idéal relatif la Première Zone de Brillouin pour une structure chalcopyrite. (a*, b* et c* représentent les vecteurs du réseau réciproque).	62
Figure IV.13	Structure de bandes d'énergie du composé CuInS ₂ obtenue par GGA-PBE	64
Figure IV.14:	Structure de bandes d'énergie du composé CuInS ₂ obtenue par mBJ.	64
Figure IV.15 :	Structure de bandes d'énergie du composé CuInS ₂ obtenue par mBJ.	65

Listes des tableaux

<i>N°</i>	<i>TITRE</i>	<i>Page</i>
Tableau I.1	Positions des atomes de <i>Cu, In, Se, S, et Te</i> dans la maille chalcopyrite du <i>CuInVI₂</i>	10
Tableau I.2	Les paramètres de maille : <i>a, c, c/a, E_g</i> et <i>u</i> de quelques matériaux Chalcopyrites.	11
Tableau I.3	Tableau contenant les structures cristallines, réseau de bravais, et les constantes de maille de <i>CuInS₂</i> .	12
Tableau IV.1	Les valeurs obtenues de : paramètres structuraux (<i>a₀</i> et <i>c₀</i>) (Å), le rapport <i>c/a</i> , le paramètre interne (<i>u₀</i>), le module de compressibilité <i>B₀</i> (GPa), sa pression dérivative <i>B'</i> et l'énergie totale de la maille élémentaire <i>E₀</i> (eV) du composés chalcopyrites <i>CuInS₂</i> ainsi que celles des travaux expérimentaux et théoriques de comparaison.	47
Tableau I V .2	Les constantes élastiques <i>C_{ij}</i> (GPa) calculées pour le composé <i>CuInS₂</i> et comparées avec les résultats antérieurs.	52
Tableau IV.3	Les valeurs obtenues du module de compressibilité <i>B₀</i> (GPa), le module de Young <i>E</i> (GPa), le coefficient de Poisson <i>ν</i> et le module de cisaillement <i>G</i> (GPa) par les approximations de Voigt, Reuss and Hill du composés <i>CuInS₂</i> comparées avec des résultats antérieurs.	53
Tableau I V .4	Les valeurs topologiques (maximales, minimales et moyennes) du module de compressibilité "B" [GPa], module de cisaillement "G" [GPa], module de Young "E" [GPa] et le coefficient de Poisson "ν" du composé <i>CuInS₂</i> .	57

Chapitre I

INTRODUCTION GENERALE

Un grand nombre de matériaux ont été investigués dans la littérature. Les matériaux semi-conducteurs sont les matériaux les plus étudiés et les plus utilisés dans le monde des matériaux en raison de leur contribution efficace dans le domaine de la technologie numérique. Ce sont des matériaux fonctionnels dont les propriétés physiques varient en fonction des stimuli externes, ce qui les rend adaptables, contrôlables et développables. Ces matériaux particuliers attirent l'intérêt de nombreuses études et recherches modernes, ainsi que d'autres matériaux.

Le développement des énergies renouvelables apparaît comme une technologie prometteuse et répond à l'exigence d'utiliser des énergies compatibles avec l'environnement. Notamment, l'énergie solaire photovoltaïque par son abondance, son aspect inépuisable sur le globe terrestre, offre une solution véritable au problème fondamental de l'humanité qui est l'approvisionnement en énergie. Les orientations actuelles des recherches et des développements dans le domaine du photovoltaïque sont basées sur deux axes :

- Le premier consiste à développer de nouveaux procédés moins coûteux, d'élaboration des matériaux utilisés dans la fabrication des cellules photovoltaïques, de réduire les épaisseurs et d'améliorer les dispositifs.
- Le second axe est orienté vers l'utilisation en couches minces de nouveaux semi-conducteurs.

Les matériaux de base utilisés pour fabriquer des cellules photovoltaïques sont les semi-conducteurs qui possèdent un gap suffisant pour absorber le maximum du spectre solaire, qui se situe principalement entre 1 eV et 5 eV. Parmi les matériaux actuellement utilisés, le silicium, sous toutes ces formes [1], est incontestablement le plus répandu et le plus compétitif. Cependant, les matériaux en couches minces poly cristallines tels que le tellure de Cadmium (*CdTe*) [2] et les matériaux semi-conducteurs de type chalcopyrite, sont

parmi les candidats prometteurs pour la conversion photovoltaïque, Les composés ternaires et quaternaires qui peuvent jouer le rôle d'absorbeurs sont principalement $CuGaSe_2$, $CuInSe_2$, $CuInS_2$, $Cu(In, Al)Se_2$ et $Cu(In, Ga)Se_2$.

Par rapport à d'autres chalcopyrites les $CuInSe_2$ et $CuInS_2$ sont plus favorable à la conversion photovoltaïque. En substituant le sélénium problématique par le soufre non toxique, $CuInS_2$ est plus écologique que $CuInSe_2$. La tension de circuit ouvert des cellules solaires à base de $CuInS_2$ est théoriquement plus élevée que celle des cellules à base de $CuInSe_2$ et $Cu(In, Ga)Se_2$. Son photo-courant est plus faible, ce qui est avantageux pour la connexion en série de multi cellules dans un module. En principe le $CuInS_2$ a le rendement le plus élevé parmi les cellules solaires à base de chalcopyrites [3,4], en raison de sa bande interdite (1.5 eV) qui est presque en accord idéal avec le spectre solaire.

La compréhension des propriétés physiques d'un matériau nécessite la connaissance fondamentale de sa structure, sa stabilité de phases et de ses diverses propriétés structurales, électroniques. Les techniques de calcul de la structure électronique mises au point au cours de ces dernières décennies sont nombreuses, et en particulier, les méthodes ab-initio qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés électroniques et structurales des systèmes les plus complexes. Dans certains cas, les techniques de simulation ont pu remplacer l'expérience, parfois coûteuse, dangereuse où même inaccessible au laboratoire. En général, la modélisation est basée sur des méthodes de calcul appartenant à trois grandes catégories :

✚ Les méthodes empiriques exigent la connaissance des données expérimentales pour déterminer les valeurs des paramètres inconnus.

✚ Les méthodes semi-empiriques : qui nécessitent les paramètres atomiques et les données expérimentales pour prédire d'autres propriétés qui ne sont pas encore déterminées expérimentalement.

✚ Les méthodes *ab-initio* (méthode de premier principe) : utilisant seulement les constantes atomiques comme des données pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

La puissance des calculs *ab-initio* a pour origine le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité *DFT* et ses deux approximations de l'énergie d'échange et de corrélation : l'approximation de la densité locale *LDA* et l'approximation du gradient généralisé *GGA*. La *DFT* est basée sur le théorème de *Hohenberg* et *Kohn* (1964) qui repose sur la considération que l'énergie totale d'un système est une fonctionnelle de la densité électronique.

Parmi les méthodes *ab-initio*, la méthode *FP-LAPW* est l'une des plus précises, actuellement pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité *DFT* [5]. Nous utilisons le code *WIEN2K* dont lequel la méthode *FP-LAPW* est implémentée. Le nombre d'utilisateurs de ce code à l'échelle mondiale ne cesse d'augmenter grâce aux différentes approximations quantiques qui sont introduites au fur et à mesure dans le code. Cette méthode est très utilisée pour simuler les propriétés structurales et électroniques.

La phase cristalline du CuInS_2 existe sous trois structures : zinc blende avec une maille cubique, et sphalérite et chalcopyrite qui ont tous les deux une maille tétragonale. Les paramètres de maille de la structure chalcopyrite sont $a = b = 5,523 \text{ \AA}$, et $c = 11,141 \text{ \AA}$ [6].

I-1. Généralités sur Les matériaux chalcopyrites :

A température ambiante, les composés ternaires I-III-VI₂ ($I = Cu, Ag, Au, III = In, Ga, Al, VI = Se, S, Te$) $CuInSe_2, CuInS_2, CuInTe_2, CuGaSe_2, CuGaS_2, CuGaTe_2, CuAlS_2, CuAlSe_2, CuAlTe_2, AgInS_2, AgInSe_2, AgInTe_2, AgGaS_2, AgGaSe_2, AgGaTe_2, AgAlS_2, AgAlSe_2, AgAlTe_2 \dots$ se cristallisent dans la phase chalcopyrite.

Tableau de Mendeleïev avec légende :

- Symbole, Nom, Masse atomique
- État physique : Solide, Liquide, Gazeux, Inconnu
- Catégorie : Métaux alcalins, Métaux alcalino-terreux, Métaux de transition, Métaux pauvres, Lanthanides, Actinides, Métalloïdes, Non-métaux, Halogènes, Gaz rares

Tableau de Mendeleïev

Dans certaines conditions expérimentales, de nombreux auteurs ont synthétisés ces matériaux dans la structure sphalérite (dite aussi zinc blende). Ces composés étant homologues aux éléments de la colonne IV, cristallisant dans la structure diamant, la chalcopyrite et la sphalérite sont des généralisations de cette structure par différenciation des atomes ; cette relation peut être représentée par le digramme ci-dessous **Figure I-1**.

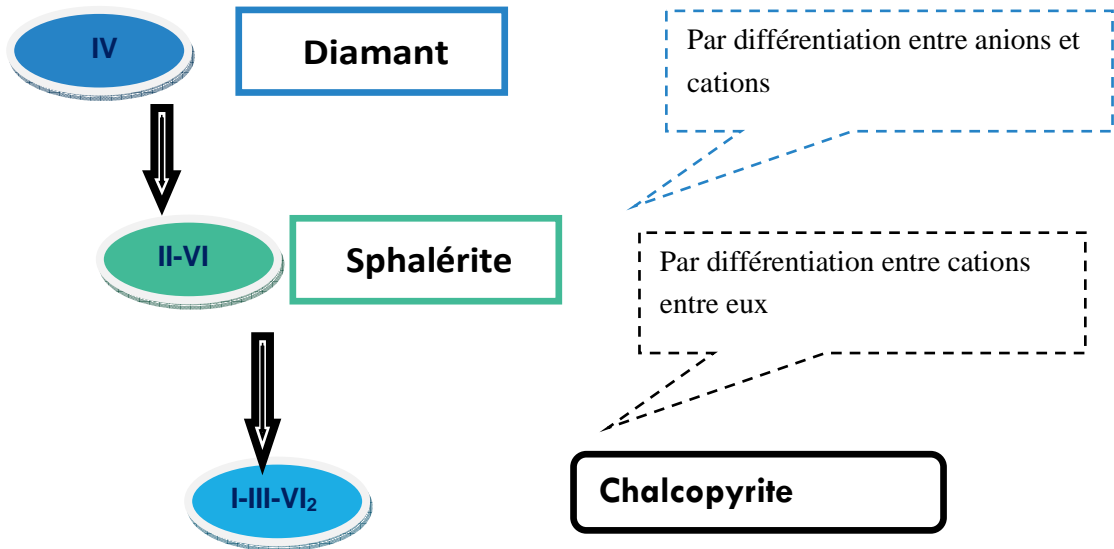


Figure I-1 diagramme de substitution cationique

En outre ces semi-conducteurs couvrent une large gamme de mobilités des porteurs, et des gaps optiques qui varient entre 1eV pour le (CuInTe₂), jusqu'à 3,5 eV pour le (CuAlS₂) [7]. La figure I.2 récapitule les paramètres de maille *a* et les énergies de gap *E_g* de ces composés [8,9].

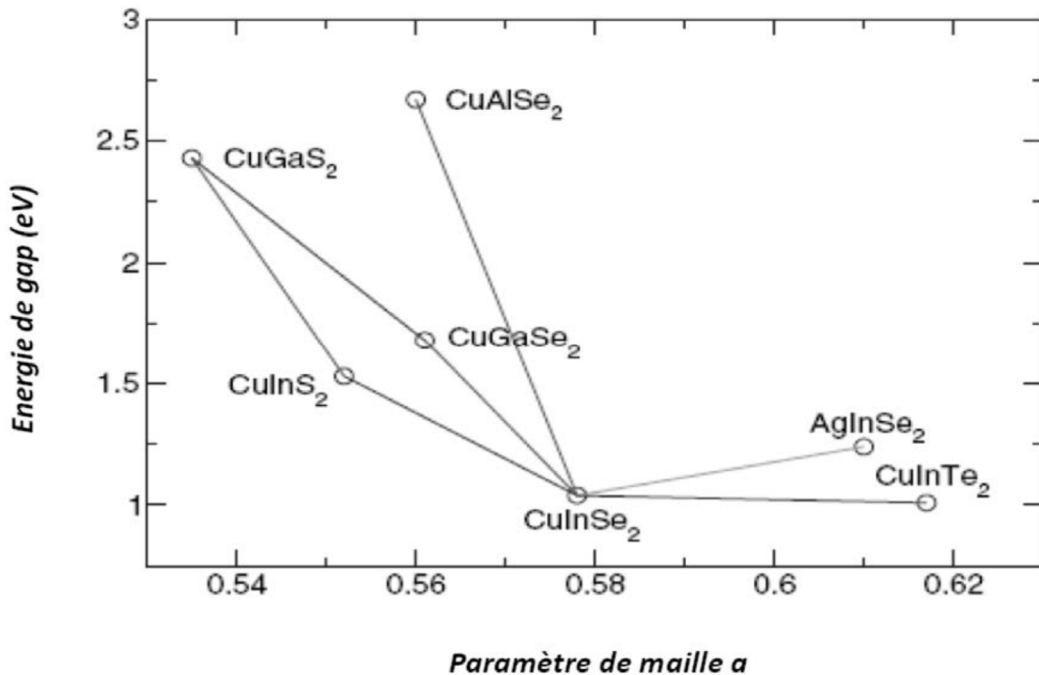


Figure I.2: Les largeurs de bande interdite et les paramètres de maille du CuInS₂ et certains composés chalcopyrites [8,9].

I.2. Les avantages de la structure cristalline des composés chalcopyrites :

Les principaux avantages de ce type de semi-conducteurs sont les suivants [10]:

- Leur gap direct avec des valeurs leur permettant d'absorber une large gamme du spectre solaire ;
- Leur coefficient d'absorption qui est très élevé dans le domaine du visible et du proche infrarouge ;
- La possibilité de changement de type de conduction (n ou p) et de son gap sans avoir besoin de les doper par des atomes étrangers ;
- La possibilité de leur élaboration par plusieurs techniques et sur différents types de substrat ;
- Ils présentent des paramètres de maille et des affinités électronique compatibles avec ceux des matériaux utilisés dans la fabrication des couches minces constituant de la cellule solaire à savoir le CdS, ZnO, etc. ;
- Leur stabilité électrique et thermique est excellente sous les conditions d'opérations.

I.3 Le matériau CuInS₂ et ses propriétés :

I.3.1 Composition du ternaire CuInS₂

Le CuInS₂ appartient à la famille des composés ternaires de forme cristalline chalcopyrite. Il est composé d'un métal de transition (le cuivre), d'un élément de troisième colonne (l'indium) et d'un chalcogène (le soufre).

a) Le cuivre

Le cuivre est un élément connu depuis des millénaires. Il tient son nom du latin *cuprium aes* qui signifie bronze de chypre [11]. Le cuivre est un métal de transition de couleur rouge brun, malléable et ductile. Il existe à l'état naturel plusieurs minerais de cuivre (la chalcopyrite CuFeS₂, la chalcocite Cu₂S et la malachite CuCO₃Cu(OH)₂) dont on extrait

finalement le cuivre après plusieurs traitements. C'est un très bon conducteur de chaleur et de l'électricité. Ce métal est principalement utilisé pour la réalisation des pièces de monnaie, des conducteurs électriques, des appareils thermiques. Il rentre également dans la composition de nombreux alliages tels que les bronzes, les laitons, les antifrictions (industrie automobile.

b) L'indium

Il a été découvert par Reich et Richter en 1863. Il tient son nom de la couleur bleu indigo de sa raie d'émission. L'indium est un métal mou de la troisième colonne de la classification périodique. Contrairement au cuivre, c'est un métal rare et peu abondant sur terre, ce qui constitue un obstacle au développement aux nouveaux matériaux tels que CuInS₂. Par ailleurs il reste très utilisé dans le secteur de télécommunication par les fibres optiques [12].

c) Le soufre

Le soufre est un élément chimique connu depuis quelques milliers d'années, tire ses origines du latin *salphur*. Le soufre se présente sous la forme d'un solide jaune insipide et inodore que l'on peut souvent rencontrer à l'état naturel. On peut trouver du soufre aussi bien autour des volcans que dans des gisements souterrains d'où il est extrait grâce au procédé Frasch [13]. Le soufre présente plusieurs applications aussi diverses que la fabrication du papier, les colorants, les insecticides, les médicaments

I.3.2. La structure cristalline du CuInS₂

Le CuInS₂ est un matériau chalcogénure au grand groupe des ternaires semi-conducteurs avec formule molécule ABX₂. Sa structure cristalline est chalcopyrite ternaire appartenant au groupe spatial I-42d avec huit atomes par maille primitive. la structure chalcopyrite peut être obtenue par une superposition de la structure zinc-blende Td^2 avec

deux atomes par chaque maille élémentaire chalcopyrite est quatre fois plus grand que celui de zinc-blende. En outre, Dans chaque cellule chalcopyrite l'anion X à quatre liaisons deux avec l'atome A et deux liaisons avec B, tandis que chaque cation est relié à quatre anion X. La présence de deux cations différents dans la structure mène à deux liaisons chimiques différentes A-X et B-X, de longueurs de liaisons différentes. ($RAX \neq RBX$).

Les composés $CuInS_2$ cristallisent dans différentes structures. Ces structures se caractérisent par une distribution d'atomes, avec quatre atomes de valence par site atomique.

Ces structures sont dérivées de celles **de ZnS-blende**. La structure ZnS, type blende, présente deux sous-réseaux interpénétrés (anions et cations) cubiques à faces centrées, décalés d'un vecteur $(1/4, 1/4, 1/4)$.

Le sous-réseau cationique se partage entre cations de valences inférieure (le cuivre) et supérieure (l'indium).

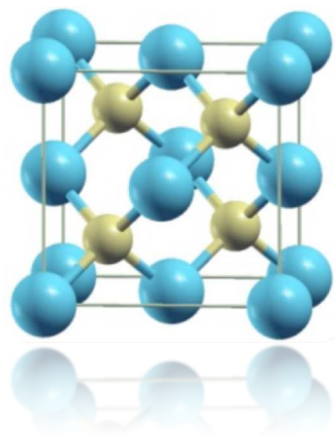


Figure I.3: la structure *Sphalérite*

La structure est de type sphalérite s'il y a distribution aléatoire des ions sur les sites cationiques **Figure (I.3)**. Sinon, suivant la répartition des cations monovalents (Cu) et trivalents (In), les composés adoptent une structure soit chalcopyrite, La chalcopyrite présentée sur la **Figure (I-4)** se distingue de la sphalérite par une extension suivant l'axe «c»

qui lui confère une structure quadratique. Dans ce cas, les cations ont une structure bien ordonnée, quant à l'atome de (Se, S, Te), il occupe un site tétraédrique et il est lié à deux atomes de cuivre et deux atomes d'indium.

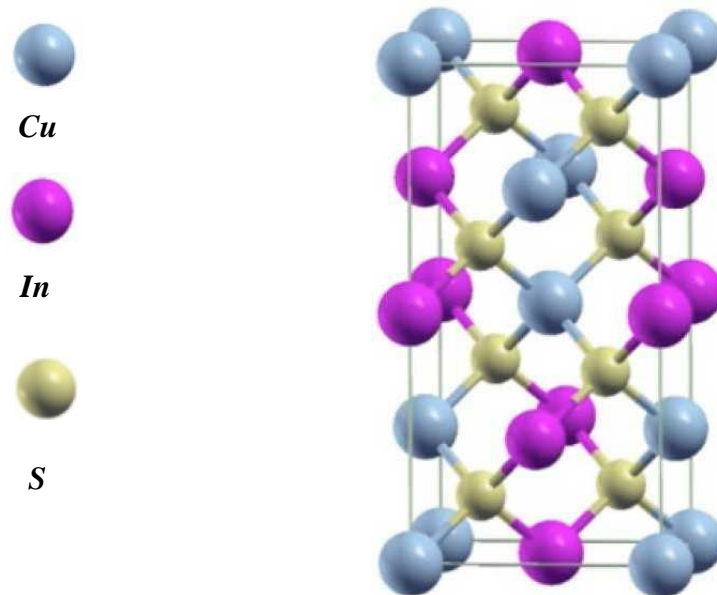


Figure I.4: la structure chalcopyrite

Dans ce cas, des déformations dues aux deux cations de tailles différentes apparaissent, la structure n'est plus cubique mais plutôt quadratique. Le rapport c/a des paramètres de maille est différent de 2.

Le passage de la structure sphalérite à la structure chalcopyrite provoque une diminution de la symétrie et un changement du volume de la maille définie par un paramètre η égal à $c/2a$ ou : c et a correspondent aux paramètres de maille de la cellule tétragonale et cela se traduit par les distances cation-chalcogène et anion donné par [14]

$$R_{AX} = a \sqrt{u^2 + \frac{1+\eta^2}{16}} \quad \text{I - 1}$$

$$R_{BX} = a \sqrt{\left(u - \frac{1}{2}\right)^2 + \frac{1+\eta^2}{16}} \quad \text{I - 2}$$

Le déplacement U de l'anion de sa position idéale dans une structure chalcopyrite s'écrit sous la forme :

$$U = \frac{1}{4} + \frac{\alpha}{a^2} \tag{I-3}$$

α est l'écart des longueurs de liaisons, qui s'écrit:

$$\alpha = R_{Cu}^2 - R_{In}^2 \tag{I-4}$$

La phase Cu-Au se distingue de la phase chalcopyrite par la position des cations (III), qui sont alignés dans un plan, alors que la phase chalcopyrite présente les deux types de cations (I) et (III) ordonnés dans chaque plan (hkl).

Dans le **tableau (I.1)**, nous présentons les coordonnées des différents atomes (Cu, In, Se, S et Te) dans la maille élémentaire de $CuInVI_2$ ($VI=Se, S, Te$) à structure chalcopyrite.

Tableau I.1: Positions des atomes de *Cu, In, Se, S, et Te* dans la maille chalcopyrite du $CuInVI_2$

<i>Cu</i>	$(0, 0, 0)$	$(0, 1/2, 1/4)$
<i>In</i>	$(1/2, 1/2, 0)$	$(1/2, 0, 1/4)$
<i>VI=Se, S, Te</i>	$(u, 1/4, 1/8)$	$(-1/4, u, -1/8)$
	$(u, -1/4, 1/8)$	$(1/4, -u, -1/8)$

Tableau (I.2) regroupe les paramètres de maille : a, c, c/a, Eg et u de quelques matériaux Chalcopyrites.

Cu-B^{III}X₂^{VI}	a (Å)	c (Å)	c/a	u	Eg (eV)	Ref
CuInSe₂	5.733	11.40	1.988	0.250	-	[15]
	5.784	11.616	2.008	0.224	1.04	[16]
	5.780	11.620	2.007	0.235	1.02	[17]
CuInS₂	5,517	11,12	2.017	-	1,55	[18]
	5.522	11.121	1.014	0.223	1,55	[19]
	5.533	11.054	0.988	0.245	-	[20]
CuInTe₂	6,198	12,474	2,012	-	1,06	[21]
	6.196	12.439	2.007	0.250	-	[22]
CuGaS₂	5,365	10,435	1,948	-	1,948	[23]
	5.370	10.643	1.981	0.249	-	[24]
	5.349	10.473	1.957	0.250	-	[25]
CuGaSe₂	5.356	10.435	1.948	-	1.68	[26]
	5.614	11.030	1.964	0.250	-	[16]

La comparaison des propriétés structurales du CuInS₂ dans les différentes phases sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau (I.3) : Tableau contenant les structures cristallines, réseau de bravais, et les constantes de maille de CuInS₂.

Structure cristalline	Réseau de bravais	Constante de maille (nm)
Zinc blende	CFC	$a=b=c=0.551$
Chalcopyrite	Tétraogonale à base centré	$a=b=0.5533$ $c=1,1054$ $\frac{c}{a} = 1.9978$
Cu-Au ordonné	Tétraogonale	$a=b \approx c$ $\frac{c}{a} < 1$

Notre objectif c'est l'étude de l'anisotropie élastiques et des propriétés structurales et électroniques de la chalcopyrite « CuInS_2 ». Un intérêt particulier est porté sur ce chalcopyrites à cause de son utilisation dans les différents domaines physiques tel que : photovoltaïque, chimique et technologique (les cellules solaires, diode, électroluminescentes, détecteurs ...).

Le travail que nous présentons dans ce mémoire comprend quatre chapitres :

- ❖ **Le chapitre I**, Introduction générale sur la structure chalcopyrite et les modes de calculs.
- ❖ **Le chapitre II**, décrit les différentes méthodes de calcul. Un rappel de principe de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) ainsi que le principe de l'approximation de gradient généralisé (GGA) et l'approximation de la densité local (LDA).
- ❖ **Le chapitre III**, nous présentons le formalisme de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (*FP-LAPW*). Dans un premier temps, on présente la méthode des ondes plane augmentées (*APW*), puis ses détails caractéristiques.
- ❖ **Le chapitre IV**, nous présentons et discutons les résultats de nos calculs concernant les propriétés structurales, élastiques et électroniques du composé chalcopyrite CuInS_2
- ❖ Finalement, nous terminons par une conclusion générale.

Références bibliographiques

- [1] A. Goetzberger, C. Hbling, H. W. Schock, *Materials Science and Engineering R*.40. 1(2003).
- [2] C. Ferekides, J. Britt, Y. Ma, L. Killian, *23th Ieee Photov. Spec. Conf. Louisville (USA)*, 389 (1993).
- [3] C. H. Henry, *J. Appl. Phys.*, Vol. 51. 4494 (1980).
- [4] S. Siebentritt, *Thin Solid Films*, Vol. 1. 403 (2002).
- [5] J. R. Stephens. *The B2 aluminides as alternative materials in "High-Temperature Ordered Intermetallics Alloys I"*, Boston. M. R. S. Materials Research Society Symposium Proceedings, (1984).
- [6] McCLUNE, W. F. « Powder Diffraction File of Inorganic Phases, Standard 27159 », JCPDS International Center for Diffraction Data, Swarthmore (1979).
- [7] Eveline Rudigier. *Phase transformations and crystalline quality of CuInS₂ thin films*, these de doctorat, p27.2004.
- [8] S-Y. Chen, X-G. Gong, A. Walsh, S-H. Wei, *Phys. Res. B*, 79 (16) (2009) 1.
- [9] J-E. Jaffe, A. Zunger, *Phys. Res. B*, 29 (1984) 1882.
- [10] A. Luque, *Practical Handbook of Photovoltaics (Second Edition)*-2012 Cuici fatm14-79.
- [11] W. Ball David, *elemental etymology whats the name?*, *Jouranal of Chemical Education*, 1985, p 787.
- [12] Reich et Richter, *J. Prakt. Chem*, 1989, p 441.
- [13] E. Arici, N-S. Sariciftci, D. Meissner, *Adv. Funct. Mater.*, 13 (2003) 165.

- [14] J. E. Faffe and Alex Zunger, Phys. Rev. B29, (1994) 1882
- [15] Y. Qi, Q. Liu, K. Tang, Z. Liang, Z. Ren, X. Liu, J. Phys. Chem. C, 113 (2009) 3939.
- [16] phys. stat. sol. (b) 241, No. 11, 2516–2528 (2004)
- [17] H. W. Spiss, V. Haeberln, G. Brandt, A. Rauber, and J. Schneider, phys. stat. sol. (b) 62, 183 (1974).
- [18] W. R. Grove, Phil. Tram. Roy. Soc. London 142, (1852) 87.
- [19] B. Tell, J. L. Shay and H. M. Kasper, Phys. Rev. B 42463 (1971).
- [20] S. C. Abrahams, J. L. Bernstein, J. Chem. Phys. 59, 5415 (1973)
- [21] Ab initio vibrational and dielectric properties of chalcopyrite CuInS₂ R. Eryiğit1, C. Parlak2, and R. Eryiğit2,a
- [22] Marin, C. Rincon, S. M. Wasim, and, G. Sanchez Perez, , Appl. Phys, 81, (1997) 7580.
- [23] Hernandez, G. Bacquet, C. Rincon, S. M/Wasim, J. P. Peyrade, Cryst. Res. Technol. 31, (1966) 749.
- [24] J. E. Jaffe and A. Zunger, Physical Review B 29, Number 4 (1984) 1982.
- [25] physical Review B 75, 205209 _2007_
- [26] J. L. Shay and J. H. Wernick, Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic

Chapitre II

LA THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE

II.1 Introduction

La physique de l'état solide et la science des matériaux sont fortement liées à la compréhension des systèmes d'électrons et de noyaux en interaction qui a pour but d'expliquer et de dépeindre les différentes propriétés des systèmes d'électrons en interaction tels que les propriétés structurales, thermiques, électroniques, optiques et magnétiques, mais le problème théorique fondamental de la physique des solides est de rendre l'organisation intime de ces particules à l'origine de leurs propriétés. Et pour cela, la mécanique classique s'avère être insuffisante où il faut faire appel à la mécanique quantique.

Cependant, à cause du nombre important des interactions entre les noyaux et les électrons, la résolution de l'équation de Schrödinger devient une tâche très difficile, impossible même.

L'étude à l'échelle atomique des propriétés structurales, électroniques et optiques d'un cristal périodique est un des sujets traditionnels de la physique de l'état solide [1]. Plusieurs modèles théoriques ont été proposés dans le but d'interpréter des mesures expérimentales et de prédire de nouveaux effets ainsi que de concevoir de nouveaux matériaux.

La théorie fonctionnelle de la densité (DFT) a pris une place très importante dans la panoplie des méthodes utilisées pour caractériser la structure électronique des systèmes complexes. Elle présente l'avantage d'introduire de façon simple et efficace les effets électroniques à N-corps ; ce qui permet d'atteindre une description quantitative précise très difficilement obtenue avec les méthodes ab-initio standards.

La méthode est basée sur le postulat proposé par Thomas et Fermi à la fin des années 30. Il stipule que les propriétés électroniques peuvent être décrites en termes de fonctionnelles de la densité électronique. Thomas et Fermi ont utilisé leur théorie pour la description des atomes ; cependant, le manque de précision ainsi que l'impossibilité de traiter des systèmes moléculaires en ont fait un modèle trop simpliste. En effet, le point faible de cette approche

résidait dans l'expression de l'énergie cinétique qui ne prenait pas en considération les orbitales atomiques.

Les principales idées de la physique sont introduites dans ce chapitre commençant par l'équation de Schrödinger ; on a discuté par la suite les approximations utilisées pour résoudre et simplifier ce problème. Après, on a présenté les théorèmes constituant les fondements de la DFT « Hohenberg-Kohn » basés sur le concept de la densité électronique qui remplace la fonction d'onde. Puis, on est passé au terme d'échange-corrélation dont on a défini et détaillé les principales approximations utilisées. En fin, la résolution des équations de Kohn et Sham sera présentée.

II.2 Equation de Schrödinger :

L'équation de Schrödinger est le point de départ de toutes les études quantitatives du système quantique des cristaux. L'état d'un système à M noyaux et N électrons est décrit en mécanique quantique par une fonction d'onde Ψ satisfaisant à l'équation de Schrödinger [2] :

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

Où H représente l'hamiltonien du système cristallin, Ψ sa fonction propre et E l'énergie propre. La fonction d'onde Ψ dépend de toutes les particules de cristal. L'hamiltonien H contient différentes formes d'énergie :

$$H = T_e + T_n + V_{ne} + V_{ee} + V_{nn} \quad \text{II.2}$$

Dans cette expression T_e et T_n sont les opérateurs énergie cinétique des noyaux et des électrons qui s'expriment tout deux sous la forme de sommes de contributions individuelles :

$$T_e = \sum_i T_i = \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i \right) \quad \text{II.3}$$

$$T_n = \sum_{\alpha} T_{\alpha} = \sum_{\alpha} \left(-\frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \Delta_{\alpha} \right) \quad \text{II.4}$$

Les opérateurs énergie potentielle : noyau-noyau, électron-noyau, électron-électron sont les sommes des interactions coulombiennes entre particules chargées :

$$V_{n-n} = \frac{1}{2} \sum_{k,l \neq k} U_{kl} = \frac{1}{2} \sum_{k,l \neq k} \frac{Z_k Z_l e^2}{4\pi\epsilon_0 \left| \vec{R}_k - \vec{R}_l \right|} \quad \text{II.5}$$

$$V_{e-n} = \sum_{i,k \neq i} U_{ik} = -\frac{1}{2} \sum \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 \left| \vec{R}_k - \vec{r}_i \right|} \quad \text{II.6}$$

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} U_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \left| \vec{r}_i - \vec{r}_j \right|} \quad \text{II.7}$$

La résolution de cette équation constitue un problème à N corps et demeure impossible sans approximations.

Le calcul de l'énergie de l'état fondamental du système, c'est à dire le minimum global de E est analytiquement très difficile pour la plupart des systèmes. À cause du trop grand nombre de particules à prendre en compte et de la complexité des interactions qui en résultent. C'est le cas en particulier des effets d'échange et de corrélation électroniques, implicitement contenus dans $V_{int}(r)$, qui agissent à courte distance au sein du cortège d'électrons.

C'est pourquoi, nous allons présenter différentes approximations permettant de s'affranchir de cette difficulté.

II.3 Approximation de Born-Oppenheimer

Born et Oppenheimer ont proposé un schéma qui permet de séparer le mouvement des noyaux de celui des électrons parce que les masses des noyaux sont très lourdes comparées aux masses des électrons. Dans cette approximation, si l'on considère que les noyaux sont fixes, le terme énergie cinétique des noyaux peut être négligé ($T_n = 0$), et celui décrivant

l'interaction électrostatique entre les noyaux devient une constante évaluée simplement pour une géométrie donnée ($V_{n-n} = \text{Cste}$) et donc n'intervient que dans le calcul de l'énergie totale du système, mais pas dans le calcul des fonctions d'ondes électroniques. En outre, le terme décrivant le potentiel d'interaction électrons-noyaux peut être assimilé à un potentiel externe indépendant des positions nucléaires ($V_{e-n} = V_{\text{ext}}$).

La justification détaillée de cette approximation n'est pas aisée. D'un point de vue physique elle signifie que le mouvement des électrons se fait à m donnée, c'est-à-dire que le mouvement (lent, quasi-statique) des noyaux intervient de fait dans les états électroniques comme une simple variation paramétrique de chacun d'entre eux. On néglige par conséquent les transitions induites d'un état à un autre ; autrement dit, les électrons s'adaptent instantanément à la configuration lentement variable des noyaux, d'où la notion adiabatique. Cette hypothèse est connue sous le nom de l'approximation adiabatique de Born Oppenheimer [3].

L'Hamiltonien résultant de cette approximation n'est constitué alors que par des contributions de type électroniques ; mono-électronique pour T_e et V_{e-n} , et biélectronique pour V_{e-e} , et par conséquent il se nomme l'Hamiltonien électronique, H_e et définit par :

$$H_e = T_e + V_{n-e} + V_{n-n} \quad \text{II.8}$$

On peut donc écrire une équation de Schrödinger relative aux électrons :

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad \text{II.9}$$

Le problème de N électrons devient, ainsi plus simple, mais reste encore impossible à résoudre. D'autres approximations sont nécessaires.

Bien que la double approximation de Born-Oppenheimer et adiabatique permette de réduire de façon significative le degré de complexité inhérent à la résolution de l'équation de

Schrödinger, ‘‘l’équation électronique’’ restant à résoudre demeure encore un problème à plusieurs corps. La nouvelle fonction d’onde totale du system dépend des cordonnées de tous les électrons et ne peut pas être découpée en contributions à une seule particule en raison de leur interaction mutuelle de sorte que le problème est beaucoup trop complexe pour être résolu de façon assez aisée, des approximations supplémentaires sont requises pour pouvoir résoudre « effectivement » l’équation de Schrödinger pour les matériaux réels.

II.4 Approximation de Hartree-Fock :

L’approximation de Hartree (1928) [4] est basée sur le modèle à électrons indépendants, c’est-à-dire que chaque électron se déplace seul dans le champ moyen généré par les noyaux et d’autres électrons, c’est-à-dire que notre problème passe d’un grand nombre d’électrons à un seul électron, donc :

$$H = \sum_i H_i \tag{II.10}$$

Alors que :

$$H_i = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \tag{II.11}$$

Où : $U_i(r_i) = - \sum_K \frac{Z_K e^2}{4\pi|r_i - R_K|}$ Représente le potentiel de l’électron *i* dans le champ des

noyaux *K*. $V_i(r_i) = - \sum_j \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|r_i - r_j|}$ Représente le potentiel effectif de Hartree.

Donc la fonction d’onde électronique du système est alors le produit direct des fonctions d’ondes mono-électroniques $\varphi_i(r_i)$:

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \prod_{i=1}^N \varphi_i(r_i) \tag{II.12}$$

L’énergie totale du système est décrite comme la somme des énergies approuvées pour chaque cas électronique :

$$E = \sum_i \epsilon_i \tag{II.13}$$

L'équation de Schrödinger pour les électrons devient :

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \right] \varphi_i(r_i) = \varepsilon_i \varphi_i(r_i) \quad \text{II.14}$$

En 1930, Fock [5] a montré, que les équations de Hartree négligent un terme très important. C'est le terme d'échange dû à la forme antisymétrique de la fonction d'onde totale qui doit se mettre par construction sous forme d'un déterminant de Slater des fonctions d'ondes mono-électroniques :

$$\Psi(r_1\sigma_1, r_2\sigma_2, \dots, r_N\sigma_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1\sigma_1) & \Psi_1(r_2\sigma_2) & \dots & \Psi_1(r_N\sigma_N) \\ \Psi_2(r_1\sigma_1) & \Psi_2(r_2\sigma_2) & \dots & \Psi_2(r_N\sigma_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_N(r_1\sigma_1) & \Psi_N(r_2\sigma_2) & \dots & \Psi_N(r_N\sigma_N) \end{vmatrix} \quad \text{II.15}$$

Où \mathbf{r} et σ sont les variables d'espace et de spin, respectivement.

Une propriété importante de déterminant de Slater est le théorème d'expansion : Les déterminants de Slater construits sur une base complète de spin-orbitales forment une base complète pour les fonctions antisymétriques à N fermions.

Ce théorème permet d'exprimer les fonctions d'ondes poly-électroniques en termes de combinaison linéaire de déterminant de Slater [6].

Ecrive sous cette nouvelle forme, la fonction d'onde électronique totale est antisymétrique par rapport à une permutation de deux électrons. Les équations de Hartree-Fock s'écrivent sous la forme suivante :

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U_i(r) + V_x(r) + V_H(r) \right] \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad \text{II.16}$$

Où $V_x(r)$ est le potentiel non linéaire et non local d'échange introduit par Fock, il est défini par son action sur une fonction d'onde $\varphi_i(r)$:

$$V_x(r) \varphi_i(r) = \sum_{j \neq i}^{N_e} \int dr' \frac{\varphi_j^*(r') \varphi_i(r)}{|r-r'|} \varphi_j(r) \quad \text{II.17}$$

Les équations de Hartree-Fock constituent un système d'équations intégral-différentielles couplées et ne peuvent être résolues que de manière auto-cohérente.

Cette méthode consiste à débiter avec un jeu de spin-orbitales d'essai $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \dots, \varphi_{N_e}$ dans les équations de Hartree-Fock. Ce qui nous donne un nouveau jeu de spin-orbitales, avec lesquelles nous répétons le même processus jusqu'à ce que le champ électrostatique ressenti par les électrons ne varie plus, à une précision près, fixée par l'opérateur.

Il faut signaler que le caractère non-local du potentiel d'échange introduit par Fock rend la résolution numérique des équations de Hartree-Fock compliquée.

II.5 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

Le but de la DFT c'est de déterminer, les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre fixé d'électrons en interaction coulombienne avec des noyaux ponctuels à l'aide de la seule connaissance de la densité électronique.

La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) décrit un système en considérant la densité $\rho(r)$ comme la grandeur de base. Ainsi, le problème à n électrons est étudié dans l'espace de $\rho(r)$ qui est de dimension 3 au lieu de l'espace de $3n$ de la fonction d'onde. Historiquement, les premières idées dans ce sens furent introduites dans les travaux de Thomas [7] et Fermi [8] en 1927. Dans leur modèle, les interactions électroniques sont traitées classiquement et l'énergie cinétique est calculée sur la base d'une densité électronique homogène. Notons cependant que la DFT a réellement été établie avec les théorèmes fondamentaux exacts de Hohenberg et Kohn en 1964 [9] qui relient l'énergie de l'état fondamental et sa densité de façon unique.

II.6 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

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

L'énergie totale du système peut alors s'écrire comme une fonctionnelle de la densité électronique, $E = E[\rho]$, et l'énergie de l'état fondamental est égale au minimum global de cette fonctionnelle pour lequel $\rho(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r})$.

II.6.1 Premier théorème de Hohenberg et Kohn

Une conséquence immédiate de ce théorème est que la densité électronique détermine de façon unique l'opérateur hamiltonien. Cela signifie que l'hamiltonien est spécifié par le potentiel externe et le nombre total d'électrons, M , qui peut être calculé à partir de la densité électronique simplement en intégrant sur tout l'espace. Ainsi en principe, en connaissant la densité de charge, l'opérateur hamiltonien peut être déterminé et à travers cet hamiltonien, les propriétés de la molécule ou du matériau peuvent être calculées : la valeur attendue de l'état fondamental de toute observable \hat{O} est une fonctionnelle unique de la densité électronique exacte à l'état fondamental : $O = O[\rho(\vec{r})]$. De ce fait, contrairement à la méthode Hartree-Fock, la connaissance initiale de la fonction d'onde du système n'est en principe pas nécessaire pour évaluer ses propriétés physiques ou chimiques. Dans le formalisme de la DFT, les propriétés d'un système sont parfaitement déterminées par la connaissance de $\rho(\vec{r})$ dans la mesure où la relation entre la propriété considérée et la densité de charge a été établie :

$$\rho(\vec{r}) \Rightarrow \hat{H} \Rightarrow |\psi[\rho(\vec{r})]\rangle \Rightarrow O[\rho(\vec{r})] \langle \psi[\rho(\vec{r})] | \hat{O} | \psi[\rho(\vec{r})] \rangle \quad \text{II.18}$$

Ce premier théorème de Hohenberg et Kohn peut être étendu aux systèmes à polarisation de spin : l'énergie totale du système ainsi que toutes les autres propriétés de l'état fondamental sont des fonctionnelles la fois de la densité de spin up (\uparrow) et de la densité de spin down (\downarrow) :

$$E = E[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})]; O = O[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})]. \quad \text{II.19}$$

La démonstration du fait que l'énergie totale d'un système à l'état fondamental soit une fonctionnelle de la densité électronique a permis à Hohenberg et Kohn d'exprimer cette fonctionnelle $E[\rho(\vec{r})]$ selon l'expression :

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{HX}[\rho(\vec{r})] + \int \hat{V}_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}. \quad \text{II.20}$$

Dans laquelle $F_{HX}[\rho(\vec{r})]$ représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn et

$\hat{V}_{ext}(\vec{r})$ Représente le potentiel externe agissant sur ces particules.

II.6.2 Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn :

Le deuxième théorème fondateur de la DFT s'énonce : « L'énergie atteint son minimum pour la densité réelle. Par conséquent, la densité de l'état fondamental peut être obtenue à partir du principe variationnel » Ce deuxième théorème découle du fait que, La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental. La densité de particules de l'état fondamental vérifie :

$$E[\rho_0] = \text{Min } E[\rho] \quad \text{II.21}$$

Hohenberg et Kohn ont montré que la vraie densité de l'état fondamental c'est celle qui minimise l'énergie $E[\rho]$, et toutes les autres propriétés sont aussi une fonctionnelle de cette

densité. L'énergie de l'état fondamental d'un système électronique dans un potentiel extérieur est déterminée par la méthode variationnelle.

II.7 Les équations de Kohn et Sham

En 1965, Kohn et Sham [10] ont développé une approche (basée sur la DFT) dans laquelle ils ramènent le système réel composé de N électrons interagissant à un système fictif de N électrons indépendants de même densité électronique que le système réel. En effet, l'intérêt vient du fait que les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle, pour un système sans interaction sont connues.

Pour le système fictif, les théorèmes de Hohenberg et Kohn s'appliquent également. La fonctionnelle de la densité $E[\rho]$ pour le système interactif peut être exprimée par l'expression suivante :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad \text{II.22}$$

Où :

$T_0[\rho(\vec{r})] \rightarrow$ L'énergie cinétique du système d'électrons sans interaction.

$E_H[\rho(\vec{r})] \rightarrow$ Le terme de Hartree.

$E_{XC}[\rho(\vec{r})] \rightarrow$ Le terme qui comprend les effets de l'échange et corrélation

$V_{ext}[\rho(\vec{r})] \rightarrow$ L'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux.

Le choix de Kohn et Sham de se référer à un système fictif de N électrons sans interaction implique la résolution de N équations de Schrödinger « mono électroniques ». Cela nous amène à réécrire le problème sous la forme de trois équations interdépendantes. Les équations de Kohn et Sham sont les suivantes :

- La première donne la définition du potentiel effectif ressenti par les électrons :

$$V_{\text{eff}}[\rho(\vec{r})] = V_{\text{ext}} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{\text{XC}}[\rho(\vec{r})] \quad \text{II.23}$$

Où le potentiel d'échange et corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée :

$$V_{\text{XC}}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{\text{XC}}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad \text{II.24}$$

- La seconde équation utilise le potentiel V_{eff} estimé dans les N équations de Schrödinger afin d'obtenir les φ_i :

$$H_{KS}\varphi_{i(\vec{r})} = \left[\frac{-\hbar^2}{2m_e} + V_{\text{eff}}(\vec{r}) \right] \varphi_{i(\vec{r})} = \varepsilon_i \varphi_{i(\vec{r})} \quad i=1, \dots, N \quad \text{II.25}$$

- La troisième équation donne l'expression de la densité électronique en fonction des N fonctions d'onde φ_i obtenues :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_{i(\vec{r})}|^2 \quad \text{II.26}$$

Vu leur interdépendance, ces trois équations doivent être résolues de manière auto-cohérente. En débutant à partir d'une certaine densité initiale, un potentiel V_{eff} est obtenu pour lequel l'équation (II.22) est résolue et une nouvelle densité électronique est alors déterminée. A partir de cette nouvelle densité, un nouveau potentiel effectif peut être calculé. Ce processus est répété de façon auto-cohérente jusqu'à ce que la convergence soit atteinte, *et* jusqu'à ce que la nouvelle densité électronique soit égale ou très proche de la précédente (correspondant au critère de convergence fixé).

Les méthodes basées sur la DFT sont classées suivant les représentations qui sont utilisées pour la densité, le potentiel et les orbitales de Kohn et Sham. Plusieurs choix de la représentation sont faits pour minimiser le coût de calcul en termes du temps en maintenant suffisamment la précision. La résolution de l'équation de Kohn et Sham pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Donc la

résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itération auto-cohérent illustré par le schéma de la **Figure (II.1)**.

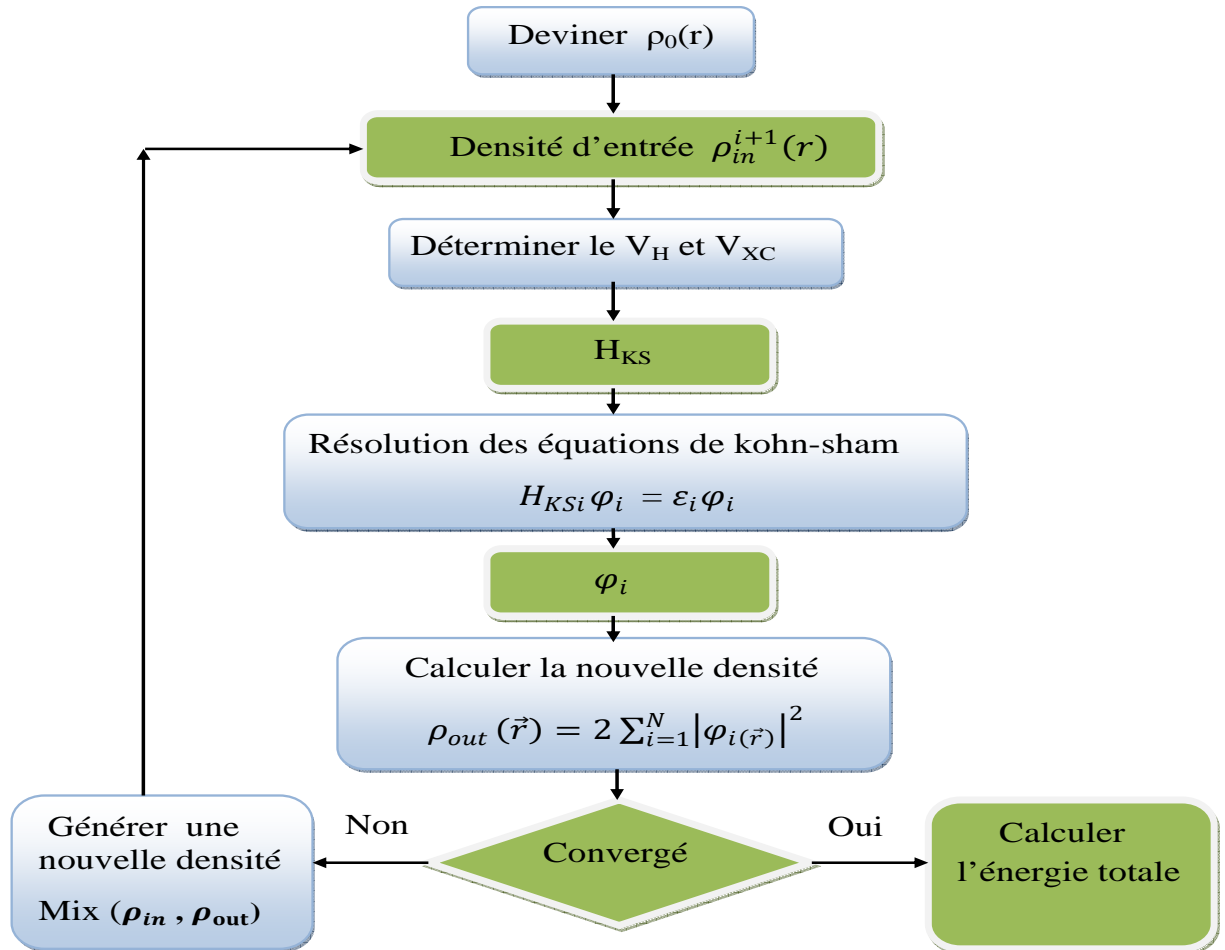


Figure II.1: Le cycle self-consistent dans le calcul de la fonctionnelle de densité.

II.8 La fonctionnelle d'échange-corrélation :

Cette section est destinée à expliciter davantage les propriétés d'espace d'échange-corrélation. Alors, l'approche de Kohn-Sham a permis de séparer les contributions à longue portée d'origine Coulombienne des autres effets. Il est donc raisonnable d'espérer pouvoir écrire $E_{XC}[\rho]$ comme une fonctionnelle quasi-locale de la densité et introduire une énergie par électron $\epsilon_{XC}([\rho], \mathbf{r})$ définie par :

$$E_{XC}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}([\rho], \mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad \text{II.27}$$

Cette fonctionnelle est qualifiée de locale, parce que l'énergie par particule $\epsilon_{XC}([\rho], \mathbf{r})$ ne dépend que de la densité dans un voisinage de \mathbf{r} , ce qui permettra d'appliquer diverses approximations qui montrent que l'énergie d'échange corrélation est essentiellement une énergie coulombienne qui ne distingue pas les particules de spins différents, de sorte que seule la densité totale intervient dans l'intégrale. L'information sur les spins est incorporée dans $\epsilon_{XC}([\rho], \mathbf{r})$. Alors il est nécessaire d'approcher l'expression de cette fonctionnelle d'échange et de corrélation qui repose sur un certain nombre d'approximations qui sont LDA et GGA.

II.8.1 Approximation de la densité locale (LDA) :

La difficulté principale dans le développement du formalisme de Kohn Sham réside dans la construction des fonctionnelles d'échange corrélation. Ils ont utilisé l'approximation locale dite « LDA » [11,12], cette dernière stipule qu'en première approximation la densité peut être considérée comme étant localement constante. On peut dès lors définir l'énergie d'échange-corrélation de la manière suivante :

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int \rho \epsilon_{xc}(r) d^3 \quad \text{II.28}$$

Où $\epsilon_{xc}(r)$ est la contribution à l'énergie d'échange corrélation par électron dans un gaz homogène. Notons qu'elle est fonction de r d'où la localité contrairement à l'échange non local dans HF. La LDA consiste à considérer $\epsilon_{xc}[\rho(r)]$ comme une fonctionnelle locale de la densité électronique $\rho(r)$, c'est-à-dire qu'elle dépend de la densité en r :

$$\epsilon_{xc}[\rho(r)] = \epsilon_{hom}[\rho(r)] \quad \text{II.29}$$

La généralisation de la LDA au cas où une polarisation des spins est prise en compte conduit naturellement à la LSDA où S désigne le spin électronique. Introduire le spin consiste

à considérer deux population $\rho(\uparrow)$ et $\rho(\downarrow)$ dans la matrice de densité et à formuler le potentiel dépendant du spin (α) pour l'échange et à la corrélation $v_{xc}^\alpha(\mathbf{r})$, avec $\alpha = \uparrow$ ou \downarrow . Le système est décrit par deux fonctions dans un espace à dimensions. ε_{xc} est maintenant fonction des deux spins $\varepsilon_{xc}(\rho^\uparrow(\mathbf{r}), \rho^\downarrow(\mathbf{r}))$ ainsi définit en l'approximation de la LSDA à l'énergie d'échange - corrélation de la manière suivant :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow] = \int d^3r \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}(\rho^\uparrow, \rho^\downarrow) \quad \text{II.30}$$

Où $\varepsilon_{xc}^{hom}(\rho^\uparrow, \rho^\downarrow)$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène. L'équation d'onde est réécrite pour les deux canaux de spins :

$$\nabla^2 + v_{eff}^\uparrow(\vec{r}) - \varepsilon_i^\uparrow(\vec{r}) = 0 \quad \text{II.31}$$

$$\nabla^2 + v_{eff}^\downarrow(\vec{r}) - \varepsilon_i^\downarrow(\vec{r}) = 0 \quad \text{II.32}$$

Dans les deux équations (II.31) et (II.32) le potentiel effectif ne montre pas une dépendance en spin pour ses composantes de potentiel extérieur et d'interaction électrostatique, mais uniquement pour la contribution d'échange - corrélation :

$$v_{eff}^\downarrow(\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}) + \frac{E_{xc}(\uparrow, \downarrow)}{d\rho^\downarrow(\vec{r})} \quad \text{II.33}$$

$$v_{eff}^\uparrow(\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}) + \frac{E_{xc}(\uparrow, \downarrow)}{d\rho^\uparrow(\vec{r})} \quad \text{II.34}$$

II.8.2L'approximation du gradient généralisé (GGA) :

L'approximation du gradient généralisé (GGA), le gradient de la densité $\nabla\rho(\vec{r})$ sont introduits afin de rendre compte du non homogénéité de la densité électronique réelle :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int f(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \nabla\rho_{\uparrow}, \nabla\rho_{\downarrow}) dr \quad \text{II.35}$$

De même que précédemment, on peut séparer les termes d'échange et de corrélation :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = E_X^{GGA}[\rho, \nabla\rho] + E_C^{GGA}[\rho, \nabla\rho] \quad \text{II.36}$$

Par conséquent, l'approximation GGA a fait ses preuves dans de très nombreux cas et est connue pour donner de meilleurs résultats que la LDA, notamment pour les systèmes magnétiques. Les systèmes avec de fortes variations de densité électronique sont ainsi décrits plus correctement. Mais récemment, des améliorations de la GGA ont été proposées afin de mieux décrire les interactions à plus longue distance.

II.8.3 Résolution numérique des équations de Kohn et Sham :

Les équations de Kohn-Sham sont résolubles de manière itérative. On impose une densité électronique d'entrée au pas numéro i , $n_i^{\text{entrée}}(\mathbf{r})$ dont on déduit un potentiel effectif d'entrée $V_{eff}^{\text{entrée}}(\mathbf{r})$. La résolution des équations de Kohn-Sham produit un ensemble de N énergies associées à N fonctions d'ondes fictives. Dans le cas particulier d'un solide cristallin, les équations de Kohn-Sham peuvent être résolues pour chaque particule fictive j en chaque point $k \in \{k\}_{MP}$ par une opération de diagonalisation les $\epsilon_{j,K}$ étant les valeurs propres et les $C_{j,k,i}$ les composantes des vecteurs propres associés. On déduit de ce calcul une densité électronique de sortie au pas i :

$$n_i^{\text{sortie}}(\mathbf{r}) = \sum_{k \in \{k\}_{MP}} \left[\sum_j |\phi_{j,k,i}(\mathbf{r})|^2 \right], \quad \text{II.37}$$

Ce qui permet de calculer un potentiel effectif de sortie $V_i^{\text{sortie}}(\mathbf{r})$ donc l'hamiltonien de Kohn-Sham. On construit ensuite une densité électronique d'entrée pour le pas de calcul $i + 1$: $n_{i+1}^{\text{entrée}}(\mathbf{r})$.

Dans le cas le plus général c'est une fonction des densités d'entrée et de sortie au pas i : $n_{i+1}^{entrée}(\mathbf{r}) = f(n_i^{entrée}(\mathbf{r}), n_{i+1}^{sortie}(\mathbf{r}))$. Plusieurs formes explicites de f pour la résolution d'équations de façon auto-cohérente existent dans la bibliographie ; nous précisons ici la plus simple qui consiste à écrire $n_{i+1}^{entrée}(\mathbf{r})$ comme une combinaison linéaire de $n_{i+1}^{entrée}(\mathbf{r})$ et $n_{i+1}^{sortie}(\mathbf{r})$:

$$n_{i+1}^{entrée}(\mathbf{r}) = \alpha n_i^{entrée}(\mathbf{r}) + (1 - \alpha) n_{i+1}^{sortie}(\mathbf{r}) \quad \text{II.38}$$

Avec α un paramètre constant à chaque itération.

Les itérations aboutissent lorsque les densités électroniques d'entrée et de sortie sont assez proches l'une de l'autre ce qui correspond à un ensemble d'états propres $\{\phi_J\}$.

La densité électronique $n(\mathbf{r})$ est celle de l'état fondamental, n_0 et $E(\{\phi_J\}, \{R_I\}) = E[n_0]$.

Références bibliographiques:

- [1] F. Bassani and G. Pastori Parravicini, in *Electronic States and Optical Transition in Solids*, edited by B. Pamplin and R. Ballinger (*Pergamon Press*, 1975).
- [2] E. Schrödinger, *Ann. Physik* 84, 361(1926).
- [3] M. Born and R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 84: 457, 1927.
- [4] D.B. Meadowcraft, P.G. Meier, A.C. Warren, *Energy Convers.* 12 (1972) 145.
- [5] V. Z. Fock, *Phys. Rev.* 61, 126 (1930).
- [6] Bernard Silvi, *Méthode de Hartree fock*, Laboratoire de Chimie Théorique (UMR 7616), Université Pierre et Marie Curie (Preprint).
- [7] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136, 864 (1964).
- [8] J. P. Perdew and Y. Wang, *phys Rev. B.* 45. 13244 (1992).
- [9] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev.Let.*77, 3865 (1996).
- [10] W. Kohn L.J. Sham, *Phys. Rev. B* 140, (1965) 1133.
- [11] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 81,385 (1951).
- [12] R. M. Dreizler and J. da Provincia, *Density Functional Methods in Physics* (Plenum, New York) (1985).

Chapitre III

**La Méthode des ondes planes
augmentées linéarisées
(FP-LAPW)**

III.1 Introduction

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

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

Plusieurs chercheurs ont développés des méthodes basées sur des concepts purement théoriques où les calculs utilisent comme entrées les premières informations qu'on a sur les interactions entre les électrons et les noyaux des atomes qui constituent le solide d'où l'appellation « méthodes de premier principe ». Il existe plusieurs méthodes de calcul des propriétés des solides ayant tous un point en commun qui est la résolution de l'équation de Kohn et Sham de façon auto-cohérente. Parmi les méthodes numériques utilisant les calculs ab-initio celle des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total "Full Potential Linearized Augmented Plane Waves" (FP LAPW) .

III.2 Méthode des ondes planes augmentées (APW) :

En 1937, J.C. Slater [1] a développé une nouvelle méthode - la méthode des ondes planes augmentées (APW) - dans laquelle il a introduit l'approximation muffin-tin pour décrire le potentiel cristallin. Dans cette approximation, la maille unité est divisée en deux régions. La première est la région près des noyaux atomiques, où le potentiel et la fonction d'onde sont

similaires à ceux d'un atome isolé, c'est-à-dire qu'ils varient fortement. Dans cette région, notée (S), constituée de sphères atomiques de rayon r_s , le potentiel est de symétrie sphérique et les fonctions d'onde sont des fonctions radiales, solutions de l'équation radiale de Schrödinger. La deuxième région est la région interstitielle, notée (I), où le potentiel est considéré constant et les fonctions d'onde utilisées sont des ondes planes :

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(\vec{r}) & r \in (S) \\ \frac{1}{\Omega} \sum_G C_G \exp(i(\vec{K} + \vec{G}) \cdot \vec{r}) & r \in (I) \end{cases} \quad (\text{III.1})$$

Où C_G et A_{lm} sont les coefficients du développement, Ω est le volume de la maille unitaire et E_l est la solution radiale de l'équation de Schrödinger :

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

où E_l est un paramètre et V est la composante sphérique du potentiel dans la sphère. Les fonctions radiales définies par l'équation (III.2) sont automatiquement orthogonales à n'importe quel état du même hamiltonien qui s'annule aux limites de la sphère. L'approximation muffin-tin donne de très bons résultats pour les matériaux compacts (hcp et cfc). Cependant, pour assurer la continuité aux limites des sphères dans la méthode APW, les coefficients A_{lm} ont été définis en fonction des coefficients C_G des ondes planes ; après quelques calculs algébriques, on obtient :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^2 U_l(R)} \sum_G C_G (K + \vec{G}) \cdot R Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{III.3})$$

Où R est le rayon de la sphère, l'origine étant prise au centre de la sphère.

Les coefficients A_{lm} sont alors déterminés par les coefficients des ondes planes C_G et les paramètres de l'énergie E_l . Ces paramètres sont variationnels dans la méthode APW. Les fonctions individuelles qui sont représentées par l'indice G et qui consistent en des ondes planes

dans la région interstitielle et en des fonctions radiales dans les sphères sont appelées ondes planes augmentées (APWs).

La méthode APW ainsi construite présente quelques difficultés :

Si E_l est pris comme un paramètre fixe au lieu d'être variationnel, la méthode APW se résumera simplement à utiliser les fonctions APW comme base. Ceci implique la résolution de l'équation séculaire $(H - \varepsilon S)=0$. Mais les fonctions APW ne sont pas orthogonales et ceci entraîne un terme de recouvrement non trivial S . De plus, les fonctions APW ne sont solutions de l'équation de Schrödinger à l'intérieur des sphères qu'à l'énergie E_l . Ceci entraîne un manque de liberté variationnelle qui implique l'impossibilité d'obtenir des énergies à un point fixe k à partir d'une seule diagonalisation ; $E_l(r)$ apparaît dans le dénominateur du coefficient A_{lm} . Cependant, il y a des valeurs du paramètre de l'énergie E_l pour lesquelles $E_l(r)$ s'annule à la limite de la sphère, causant ainsi un découlement des ondes planes et des fonctions radiales. C'est ce qu'on appelle le problème de l'asymptote. Les calculs deviennent plus compliqués quand les bandes apparaissent près de l'asymptote.

Ainsi, et afin de surmonter ces problèmes, plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW, notamment celles proposées par D.D. Koelling et G.O. Arbman [2] et par O.K. Andersen [3]. L'alternative de ce dernier était de représenter la fonction d'onde à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales et de leurs dérivées, donnant ainsi naissance à la méthode LAPW.

III.3 Ondes planes augmentées linéairement (LAPW) :

La méthode des ondes planes linéairement augmentées (LAPW) est une modification fondamentale de la méthode des ondes planes augmentées (APW) de Slater par l'introduction de bases qui sont spécialement adaptées au problème. Cette adaptation est réalisée en divisant la maille unitaire **Figures (III.1)** en sphères atomiques non chevauchées centrées sur les sites

atomiques. Pour cette méthode, la première région (I) est définie par des sphères atomiques de rayon RMT, où le potentiel est sphériquement symétrique et les fonctions d'onde sont les solutions radiales de l'équation de Schrödinger tandis que pour la deuxième région (interstitielle (II)), le potentiel est considéré constant et les fonctions d'onde sont décrites par les ondes planes.

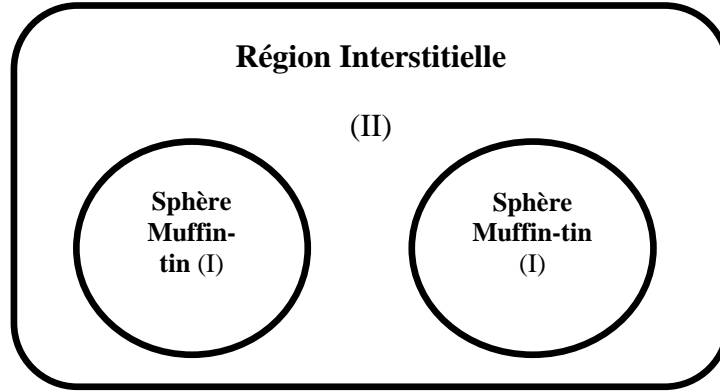


Figure III.1 : Schéma de la division de la maille en région de sphères atomiques (région (I)) et une région interstitielle (région (II)).

Dans la méthode LAPW, les bases à l'intérieur de la sphère sont des combinaisons linéaires de fonctions radiales $U_l(\vec{r}_i, E)Y_{lm}(\vec{r}_i)$ et leurs dérivées par rapport à l'énergie, données par : $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ [Où $\vec{r}_i = \vec{r} - \vec{r}_\alpha$], par la suite, on obtient l'équation suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r, E) = r U_l(r, E) \quad \text{(III.4)}$$

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

$$\varphi(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(\vec{K}+\vec{G})\vec{r}} & , |\vec{r}| > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(\vec{r}_i, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(\vec{r}_i, E_l)] Y_{lm}(\vec{r}_i) & , |\vec{r}_i| > R_\alpha \end{cases} \quad \text{(III.5)}$$

Où B_{lm} sont les coefficients de la dérivée en énergie. La méthode LAPW est similaire à la méthode APW dans la région interstitielle où les ondes planes sont appliquées, par contre à l'intérieur des sphères, on utilise les ondes planes linéairement augmentées qui possèdent plus de liberté variationnelle. Donc la méthode LAPW réduit considérablement le temps de calcul et la convergence est rapidement atteinte.

III.4 LAPW associée aux orbitales locales (LAPW+LO) :

Le but de la méthode (LAPW) est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [4], et elle se confond avec cette dernière lorsque E_l est égale à l'énergie de la bande ε , et en tenant compte des erreurs commises dans le calcul des fonctions d'onde $(O((\varepsilon - E_l)^2))$ et dans les énergies des bandes $(O((\varepsilon - E_l)^4))$. 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 E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales 4f [5,6] et les métaux de transition [7,8]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui de cœur. Pour pouvoir remédier à cette situation, on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

Ce développement en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de leur base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres. Le principe de base est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. Singh [9] a donné ces orbitales, notée « 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 de ces fonctions :

$$\varphi(r) = \sum_{lm} [A_{lm} U_l(\vec{r}_i, E_{1,l}) + B_{lm} U_l(\vec{r}_i, E_{1,l}) + C_{lm} U_l(\vec{r}_i, E_{2,l})] Y_{lm}(\vec{r}_i) \quad (\text{III.6})$$

Où les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} définis précédemment. $E_{1,l}$ et $E_{2,l}$ représentent les énergies correspondant à la bande l et à l'orbitale locale l pour un nombre quantique principal n différent (dans le cas du cuivre, on a 3p et 4p). Par ailleurs, cette modification diminue l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence.

III.5 APW associée aux orbitales locales (LAPW+LO) :

La méthode APW+LO est une combinaison entre la méthode LAPW+LO et la méthode APW [10]. Elle est donnée par l'expression suivante :

$$\varphi(r) = \begin{cases} 0 & , |\vec{r}| > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(\vec{r}_i, E_{1,l}) + C_{lm} U_l(\vec{r}_i, E_{2,l})] Y_{lm}(\vec{r}_i) & , |\vec{r}_i| > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.7})$$

Avec $E_{1,l}$ et $E_{2,l}$ représentant les énergies correspondant à la bande l et à l'orbitale locale l pour un nombre quantique principal n différent. Pour trouver des résultats précis, l'ensemble de la base (APW+lo) semble exiger une taille comparable à la base dans la méthode (APW). C'est moins que dans la méthode (LAPW+LO). On utilise (APW+lo) pour les états qui convergent difficilement (états f ou d, atomes avec une petite sphère par exemple). Alors la taille de cette base est similaire en taille à celle de la méthode (APW), et le calcul converge rapidement.

Le problème rencontré dans la méthode APW concernait la dépendance de la base vis à vis de l'énergie. Cette dépendance a été éliminée dans la méthode LAPW+LO mais au prix d'une base de taille plus importante, de sorte que les méthodes APW et LAPW+LO sont toutes les deux caractérisées par une limitation importante. Sjöstedt, Nordström et Singh [11] ont récemment apporté une amélioration supplémentaire 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) mais qui ne requiert malgré tout qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle nécessaire dans le cadre de la méthode APW. Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant maintenant $U_l(r)$ pour une énergie E_l fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Etant donné qu'il a été démontré précédemment 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.

III.6 Méthode FP-LAPW

La méthode FP-LAPW est une amélioration de la méthode LAPW, elle représente une technique de résolution de l'équation de Poisson qui sert à déterminer le potentiel de corrélation V_c .

Comme son nom indique (Full potential) cette méthode assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère Muffin Tin défini comme suit :

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{\vec{k}} V_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{lm} V_{lm}(\vec{r}) Y_{lm}(\hat{r}) & \vec{r} \in S_{\alpha} \end{cases} \quad \text{(III.8)}$$

Et les fonctions de base de cette méthode à l'intérieur de la sphère Muffin Tin sont définies par la méthode LAPW comme une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(\vec{r})Y_{lm}(\vec{r})$ et leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(\vec{r})Y_{lm}(\vec{r})$.

III.7 Le code wien2k :

La méthode FP-LAPW a été implémentée dans le code Wien, un ensemble de programmes élaborés par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [12]. Ce code a permis de traiter avec succès des systèmes supraconducteurs à haute température [13], des minéraux [14], des surfaces des métaux de transition [15] ou encore des oxydes non ferromagnétiques [16]. Il

existe plusieurs versions du code Wien dont le Wien97 [17] qui a été amélioré par la suite pour donner le Wien2k [18]. La structure de ce code est constituée de plusieurs sous-programmes indépendants, liés par un script de type C-Shell **Figures (III.2)**. En partant d'une densité initiale définie à partir d'une somme de densités atomiques, Wien2k va donc exécuter une série de programmes pour converger (fonction auto-cohérente). Tout d'abord les différents potentiels vont être générés à partir de la densité électronique (programme lapw0), les fonctions d'onde sont ensuite développées sur la base d'ondes planes augmentées et les valeurs propres sont trouvées par diagonalisation (lapw1). Enfin, le code détermine la densité de charge des électrons de valence et une énergie du niveau de Fermi (lapw2), ainsi que la densité de charge des états de cœur (1core). La succession de ces programmes constitue une itération. Chaque itération se termine par le programme mixer qui va réunir les densités de charge pour les électrons de cœur, du semi-cœur et de valence pour chaque type de spin (dans le cas d'un calcul polarisé en spin, lapw1, lapw2 et 1core sont exécutés indépendamment pour chaque type de spin).

Les vecteur $K\vec{r}$ qui déterminent la base d'ondes planes dans la région (I) sont choisis dans une sphère de rayon $Kmax$. Le paramètre $Rmin.Kmax$ permet donc de définir la taille de la base. Enfin, il est nécessaire d'échantillonner la première zone de Brillouin avec un nombre de vecteurs de Bloch assez important. Du calcul auto-cohérent, il est possible grâce à Wien2k d'avoir accès à diverses propriétés physiques (forces, moments magnétiques, énergie totale...) ainsi qu'à des tracés de différents spectres (les densités d'états DOS, la structure de bandes.....).

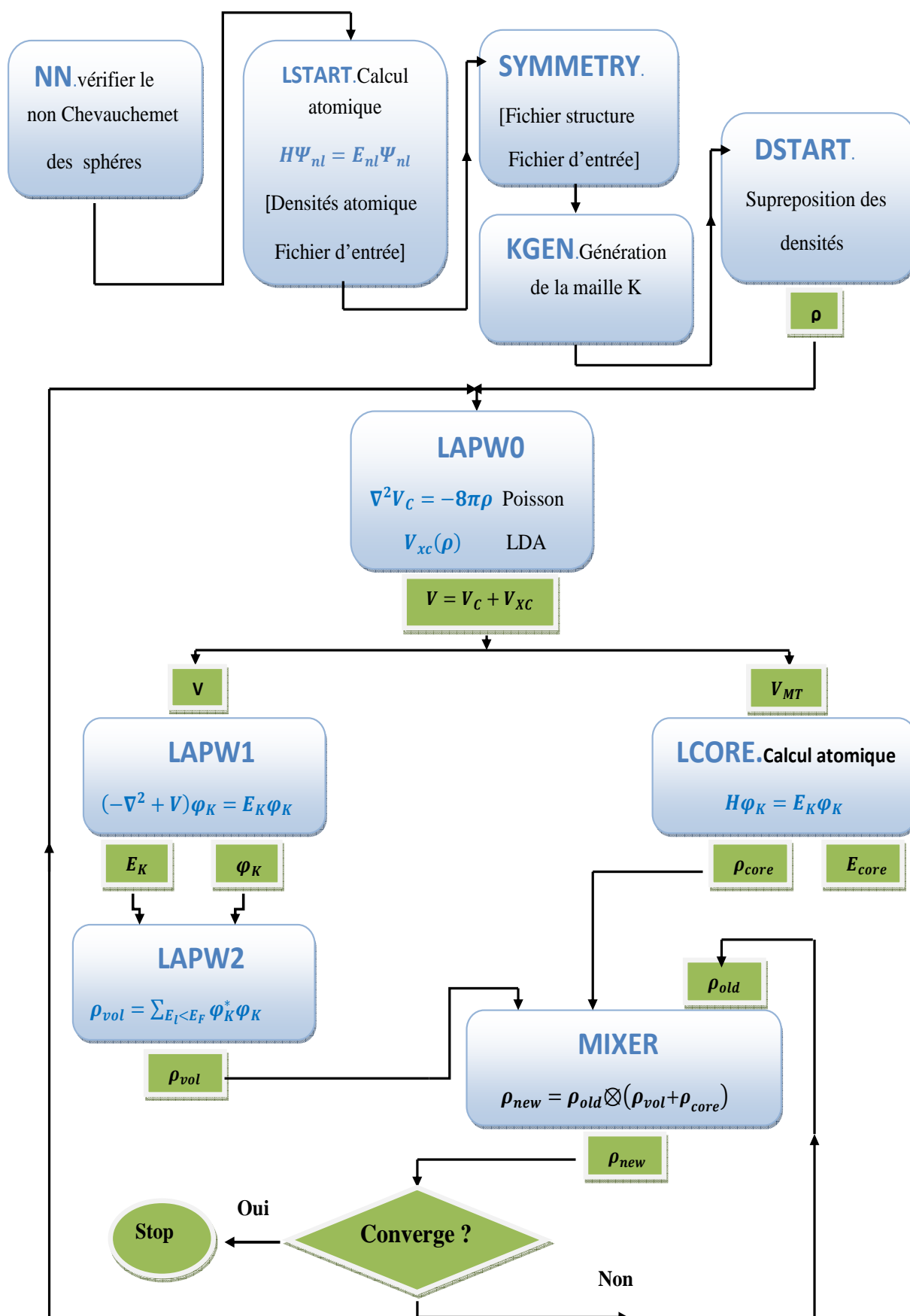


Figure III.2: Organisation des programmes dans Wien2K.

Références bibliographiques :

- [1] P. Hohenberg et W.Kohn.
- [2] W. Kohn et L.J. Sham.
- [3] D.R. Hartree. The wave mechanics of an atom with non-coulombic central field: parts i, ii, iii. Proc. Cambridge Phil. Soc., 24 :89, 111, 426, 1928.
- [4] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, (1975) 3060.
- [5] D. J. Singh, Phys. Rev. B 44, (1991) 7451.
- [6] S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B 42, (1990) 8858.
- [7] D. J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B 43, (1991) 1441.
- [8] D. J. Singh, K Schwarz and P. Blaha, Phys. Rev. B 46, (1992) 5849.
- [9] D. Singh, Phys. Rev. B 43, (1991) 6388.
- [10] J.C. Slater et al., Phys. Rev. 184, 672 (1969).
- [11] J. P, Perdew and Y. Wang, phys Rev. B. 45.13244 (1992).
- [12] Blaha, P., K. Schwarz, and R. Augustyn, WIEN93. 1993, Technische Universität Wien.
- [13] Schwarz, K., C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, Charge distribution and electric-field gradients in YBa₂Cu₃O_{7-x}. Physical Review B, 1990. 42(4): p. 2051-2061.
- [14] Winkler, B., P. Blaha, and K. Schwarz, Ab-initio calculation of electric-field-gradient tensors of forsterite. American Mineralogist, 1996. 81: p. 545-549.
- [15] Kohler, B., et al., Frustrated H-Induced Instability of Mo(110). Physical Review Letters, 1995. 74(8): p. 1387-1390.
- [16] Wang, X.G., et al., The Hematite (- Fe₂O₃) (0001) Surface: Evidence for Domains of Distinct Chemistry. Physical Review Letters, 1998. 81(5): p. 1038-1041.
- [17] Blaha, P., K. Schwarz, and P. Dufek, WIEN97. 1997, Technische Universität Wien.
- [18] Blaha, P., et al., Wien2k User's guide in An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, T.U. Wien, Editor. 2001 : Vienna

Chapitre IV

Résultats et Discussions

IV-1. Détails de calcul et méthodologie

L'objectif principal de cette étude est d'effectuer une étude détaillée sur plusieurs comportements physiques de la chalcopyrite CuInS_2 , notamment, les propriétés structurales, ses propriétés élastiques, une analyse détaillée sur son anisotropie élastique et une confirmation des résultats électroniques. Le travail a été principalement basé sur la méthode FP-(L)APW+lo [1,2] implémentée dans le code WIEN2k [3-5] Pour cette méthode, le potentiel d'échange-corrélation a été traité par la fonctionnelle semilocale « GGA-PBE » (GGA-Perdew-Burke-Ernzerhof) [6]. Comme toute méthode de premier principe, le choix optimal des paramètres d'entrée est primordial est incontournable, car la précision des résultats est principalement basée sur lui. Pour cette étape, nous rappelons, que le choix des valeurs des paramètres d'entrée est principalement basé sur deux variantes : a) un test de convergence, ou bien, b) une valeur proche de la valeur limite. Nous rappelons aussi que plus ces valeurs sont larges, plus le temps de calculs est considérable voir long, de ce fait, le choix optimal assure une précision adéquate dans un temps raisonnable.

Le premier paramètre à optimiser est les valeurs des rayon R_{MT} qui représentent la limite entre la région interstitielle et celle atomique, pour les atomes : Cu, In et S, les valeurs trouvées après un test de convergence sont respectivement, 2.0, 2.1 et 1.85 [Bohr]. Une grande précision nécessite un grand nombre des ondes planes, ce nombre a été assuré par une valeur de $R.K_{\text{max}}=8.5$ qui est proches de la limite (9) relative à la méthode APW+lo. D'autres paramètres sont aussi importants, tels que l_{max} et G_{max} qui représentent respectivement la valeur maximale du paramètre l pour la conception des ondes partielles dans la région des sphères atomiques et celle maximale du module du vecteur G de l'expansion de Fourier de la densité de charge. Pour ces deux paramètres, les valeurs suivantes : $l_{\text{max}}=10$ et $G_{\text{max}}=12$ ont été respectivement choisies après un test de convergence. Le maillage de la zone de Brillouin [7] représente l'un des paramètres qui suscite une grande importance car la précision est durement liée à son choix.

Pour CuInS_2 , un large nombre de 1500 k-points est jugé très suffisant, de ce fait, les calculs ont été basées sur 54 points spéciaux car la structure chalcopyrite de groupe d'espace $\bar{I}4_2d$ possède 48 opérations de symétrie. L'énergie a été choisie comme critère de convergence et la précision a été considérée pour une très fine valeur de convergence qui est de 10^{-5} Ry.

IV-2. Résultats et discussions

IV-2.1. Propriétés structurales

Malgré que les propriétés structurales de la chalcopyrite CuInS_2 ont été largement étudiées dans de nombreux travaux antérieurs, leurs déterminations est essentiel dans ce travail car d'autres propriétés, qui sont envisagées dans ce travail, telles que l'élasticité et l'anisotropie élastique sont principalement basées sur les valeurs structurales relatives à l'équilibre statique. Et comme ses valeurs varient (même si légèrement) avec le changement des paramètres d'entrée, leurs estimations est essentielle dans le but de confirmer les valeurs antérieures et la précisions de nos résultats et afin de déterminer l'équilibre statique relative aux choix des paramètres d'entrée.

Nous rappelons que la détermination des paramètres de réseau (a_0 , c_0 et u_0) de la structure chalcopyrite est basée sur trois étapes, car elle possède trois degrés de liberté. Cette structure est tétragonale ($a=b \neq c$) qui possède un paramètre interne « u » qui représente la position de l'atome de Soufre (S) selon la direction « x » de l'espace. Pour déterminer cette dernière, le calcul se fait automatiquement par le code à travers son module « mixer » [8] en variant la position de l'atome de soufre selon la direction x seulement et en analysant l'énergie de la maille élémentaire, le calcul s'arrête quand l'énergie est minimale en préservant la même valeur de la convergence d'énergie mais avec une convergence des forces de 0.05 mRy. La valeur optimale du paramètre « u_0 » qui est retenue correspond à la plus basse énergie, cette valeur est représentée dans **Tableau IV-1**. La valeurs u_0 a été ensuite adoptée pour optimiser le

deuxième degré de liberté qui est le rapport « c/a » de la structure tétragonale, pour ce faire, on a varié ce rapport en préservant le volume constant, en suite, on a tracé sa variation en fonction de l'énergie dans (figure IV-1), la valeur optimale, qui correspond au minimum de cette variation peut être déterminée directement par l'ajustement polynomial de cette variation. La valeur optimale du rapport « c/a » est aussi représentée dans Tableau IV-1. La dernière étape d'optimisation structurale est d'effectuer une variation du volume de la maille élémentaire en fonction de son énergie « $E=F(V)$ » en adoptant les valeurs optimales déjà trouvées du paramètre interne « u_0 » et celle du rapport « c_0/a_0 ». Les valeurs des paramètres structurales (a_0 et c_0) ainsi que d'autres valeurs d'autres grandeurs structurales telles que le module de compressibilité à l'équilibre statique « B_0 » et sa pression dérivative « B' » peuvent aussi être déterminées par l'ajustement de la variation $E=F(V)$ par l'une des équations d'états « EOS ». Dans ce travail, on a utilisé la fameuse équation de Murnaghan [9] donnée par :

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

La variation ($E=F(V)$) ainsi que son ajustement par l'équation de Murnaghan est montré dans (Figure IV.2). Les différentes valeurs obtenues sont montrées dans Tableau IV-1 d'où, on peut constater que pour les paramètres de réseau (a_0 et c_0) et le paramètre interne u_0 , les résultats obtenus sont très proches des valeurs théoriques et expérimentales de comparaison, ce qui justifier la précision de notre travail. D'autre part, la valeur du module de compressibilité est légèrement sous-estimée par rapport aux valeurs antérieures tandis que pour l'énergie totale, on note une absence totale des résultats de comparaison.

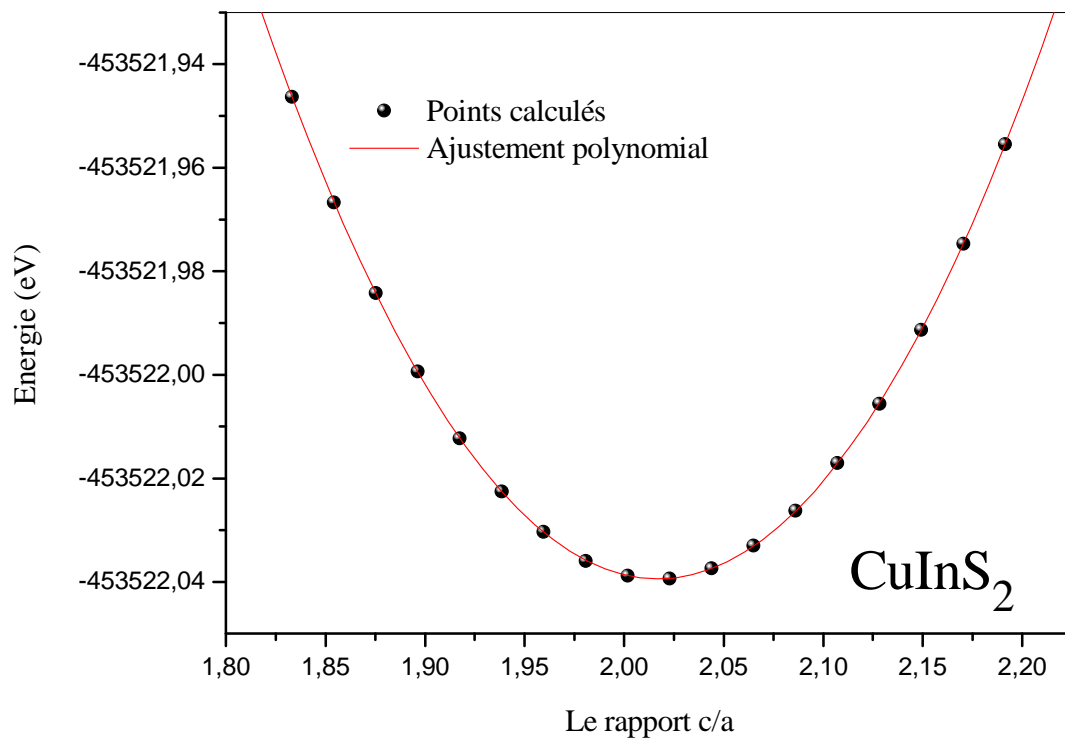


Figure IV.1 : La variation de l'énergie totale de la maille élémentaire en fonction du rapport c/a pour le compose CuInS₂.

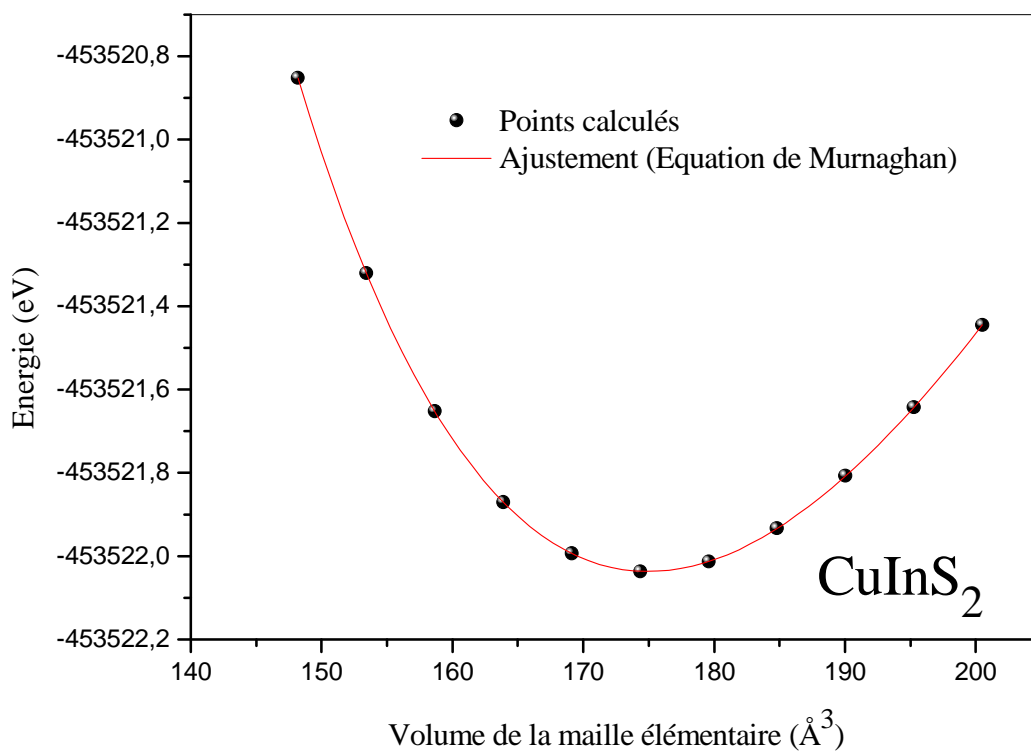


Figure IV.2 : La variation de l'énergie totale de la maille élémentaire en fonction de son volume obtenue pour le compose CuInS₂.

Tableau IV-1 : Les valeurs obtenues de : paramètres structuraux (a_0 et c_0) (Å), le rapport c/a , le paramètre interne (u_0), le module de compressibilité B_0 (GPa), sa pression dérivative B' et l'énergie totale de la maille élémentaire E_0 (eV) du composés chalcopyrites $CuInS_2$ ainsi que celles des travaux expérimentaux et théoriques de comparaison.

Composé	Référence	a_0 (Å)	c (Å)	u	B_0 (GPa)	B' (GPa)	E_0 (eV)
CuInS ₂	Ce travail	5.58	11.25	0.22	66.9503	4.9648	- 33347.208601
	Autres travaux théoriques	5.58 ^b	11.20 ^b	0.22 ^b	73.70 ^c	4.94 ^c	-
		5.598 ^a	11.277 ^a	0.250 ^a			
		5.52 ^c	11.08 ^c	0.248 ^c			
		5.60 ^e	11.19 ^e	0.221 ^e			
	Expérience	5.53 ^d	11.13 ^d	0.22 ^d	71 ^d	-	-
5.52 ^f		11.23 ^f	0.23 ^f				

^aRef[10] ^bRef[11] ^cRef[12] ^dRef[13] ^eRef[14] ^fRef[15]

IV-2.2. Propriétés élastiques et stabilité mécanique

Dans cette partie de notre travail, on a étudié le comportement élastique du composé chalcopyrite $CuInS_2$ dans le but d'effectuer une comparaison avec les résultats antérieurs par l'adoption d'un modèle d'estimation plus récent du coté théorique et physique. Cette étude est basée principalement sur l'estimation des constantes élastiques C_{ij} , de ce fait, plusieurs modèles théoriques ont été proposés dont le plus performant est celui implémenté dans le code WIEN2k, il s'agit du package IRelast [16,17]. Ce dernier a été testé par plusieurs travaux antérieurs d'où, les résultats qui ont été obtenus sont très proches de ceux de l'expérience en comparaison avec ceux d'autres modèle théorique [16-19]. Nous rappelons qu'une structure chalcopyrite possède, à cause de sa symétrie, six constantes élastiques notées : C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} et C_{66} . Pour que cette structure soit stable mécaniquement, il faut que ses constantes élastiques satisfassent les critères de stabilité mécanique donnés par [19]:

$$C_{11} > |C_{12}| \quad \text{IV.2}$$

$$(C_{11} + C_{12})C_{33} > 2(C_{13})^2 \quad \text{IV.3}$$

$$C_{44} > 0, \text{ and } C_{66} > 0 \quad \text{IV.4}$$

D'autre part, nous notons que l'estimation des constantes élastiques C_{ij} du composé CuInS_2 par le modèle théorique adopté dans ce travail est basée principalement sur l'application de six distorsions D_i qui sont représentées par des matrices de déformations $[D_i]$ qui représente les tenseurs selon les trois directions de l'espace pour chaque direction de la structure chalcopyrite (a, b ou bien c), ces matrices sont respectivement données par [16,17]:

$$D_1 = \begin{bmatrix} 1+\delta & 0 & 0 \\ 0 & 1+\delta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \text{IV.5}$$

$$D_2 = \begin{bmatrix} 1+\delta & 0 & 0 \\ 0 & 1+\delta & 0 \\ 0 & 0 & 1/(1+\delta)^2 \end{bmatrix} \quad \text{IV.6}$$

$$D_3 = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1+\delta \end{bmatrix} \quad \text{IV.7}$$

$$D_4 = \begin{bmatrix} \left(\frac{1+\delta}{1-\delta}\right)^{1/2} & 0 & 0 \\ 0 & \left(\frac{1-\delta}{1+\delta}\right)^{1/2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \text{IV.8}$$

$$D_5 = \begin{bmatrix} 1 & 0 & \delta \\ 0 & 1 & \delta \\ \delta & \delta & 1+\delta^2 \end{bmatrix} \quad \text{IV.9}$$

$$D_6 = \begin{bmatrix} (1+\delta^2)^{1/2} & \delta & 0 \\ \delta & (1+\delta^2)^{1/2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \text{IV.10}$$

En analysant ces matrices de déformation, on peut constater que les trois premières distorsions gardent les symétrie tétragonale de la structure chalcopyrite mais seules D_1 et D_3 qui préservent le volume initiale V_0 (le volume de la structure indéformée).

Par le même principe, on constate que les deux distorsions D_4 et D_6 changent la symétrie tétragonale de la structure chalcopyrite en une structure de symétrie orthorhombique tandis que la distorsion D_5 la change en symétrie monoclinique.

Nous rappelons que ces déformations doivent être appliquées avec des contraintes légères dans le but que la structure reste toujours dans le domaine élastique, de ce fait, cette étude a été basée sur un intervalle de contraintes $[-\delta_{\max}, +\delta_{\max}]$ dont la valeur maximale δ_{\max} adoptée était de 2% selon chaque direction d'application.

En se basant sur le même modèle théorique, et en appliquant toutes les distorsions D_i , on peut estimer les constantes élastiques C_{ij} par l'analyse des variations $E=F(\delta)$ de l'énergie de la maille élémentaire du composé CuInS_2 en fonction de la contrainte appliquée δ et ceci par la comparaison, pour chaque distorsion D_i , entre l'équation de l'ajustement polynomial de la variation $E=F(\delta)$ et celle du modèle théorique adopté. Les équations de variations $E=F(\delta)$ du modèle qu'on a adopté dans ce travail relatif aux différentes distorsions sont donnée respectivement par :

$$E_{D1}(\delta) = E(0) + V_0 [(C_{11} + C_{12})\delta^2 + O(\delta^3)] \quad \text{IV.11}$$

$$E_{D2}(\delta) = E(0) + V_0 [(C_{zz})\delta^2 + O(\delta^3)] \quad \text{IV.12}$$

$$E_{D3}(\delta) = E(0) + V_0 [(C_{33}/2)\delta^2 + O(\delta^3)] \quad \text{IV.13}$$

$$E_{D4}(\delta) = E(0) + V_0 [(C_{11} - C_{12})\delta^2 + O(\delta^4)] \quad \text{IV.14}$$

$$E_{D5}(\delta) = E(0) + V_0 [2(C_{66})\delta^2 + O(\delta^4)] \quad \text{IV.15}$$

$$E_{D6}(\delta) = E(0) + V_0 [4(C_{44})\delta^2 + O(\delta^4)] \quad \text{IV.16}$$

Avec ;

$$C_{zz} = C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13} \quad \text{IV.17}$$

Avec $E_{D_i}(\delta)$, $E(0)$ and V_0 étant respectivement, l'énergie de la maille élémentaire déformée par une contrainte δ selon la déformation D_i , l'énergie et le volume de la maille indéformée.

Les variations $E=F(\delta)$ de l'énergie de la maille élémentaire du composé CuInS_2 en fonction de la contrainte appliquée δ selon les six déformations sont montrées dans **(figure IV-3)** avec leurs ajustements polynomiaux.

Les différentes valeurs des constantes élastiques obtenues sont montrées dans **Tableau IV-2 d'où** on peut constater qu'elles satisfont parfaitement les critères de stabilité mécaniques cités précédemment, ce qui permet de confirmer la stabilité mécanique du composé CuInS_2 dans sa structure chalcopyrite. D'autre part, les résultats obtenus des constantes élastiques sont relativement proches des valeurs théoriques sauf pour les deux constantes élastiques C_{44} et C_{66} , ce qui est déjà signalé dans des travaux antérieurs [19], mais la précision de nos résultats sera confirmée par une comparaison entre les deux valeurs obtenues du module de compressibilité B_0 dans les deux parties de ce travail ; structurale et mécanique. On note aussi, que la littérature scientifique ne dispose d'aucune valeur expérimentale de comparaison.

La connaissance des constantes élastiques permet de déterminer plusieurs autres grandeurs mécaniques très connues qui sont d'une grande importance, telles que le module de Young E , le module de cisaillement G , le coefficient de Poisson ν ainsi-que le module de

compressibilité B_0 . Les valeurs obtenues qui sont montrés sur le **Tableau IV-3** ont été calculé par les trois approximations : celle de Reuss, celle de Voigt et la valeur moyenne entre elle proposée par Hill, leurs équations sont respectivement données par [20-30] :

$$B_V = \frac{1}{9}(2C_{11} + C_{33} + 2C_{12} + 4C_{13}) \quad \text{IV.18}$$

$$B_R = \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2}{C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}} \quad \text{IV.19}$$

$$B_H = \frac{B_V + B_R}{2} \quad \text{IV.20}$$

$$G_V = \frac{1}{15}(2C_{11} + C_{33} - C_{12} - 2C_{13} + 6C_{44} + 3C_{66}) \quad \text{IV.21}$$

$$G_R = \frac{15}{(8S_{11} + 4S_{33} - 4S_{12} - 8S_{13} + 6S_{44} + 3S_{66})} \quad \text{IV.22}$$

$$G_H = \frac{G_V + G_R}{2} \quad \text{IV.23}$$

$$E_{V,R,H} = \frac{9G_{V,R,H} \times B_{V,R,H}}{G_{V,R,H} + 3B_{V,R,H}} \quad \text{IV.24}$$

$$\nu_{V,R,H} = \frac{3B_{V,R,H} - E_{V,R,H}}{6B_{V,R,H}} \quad \text{IV.25}$$

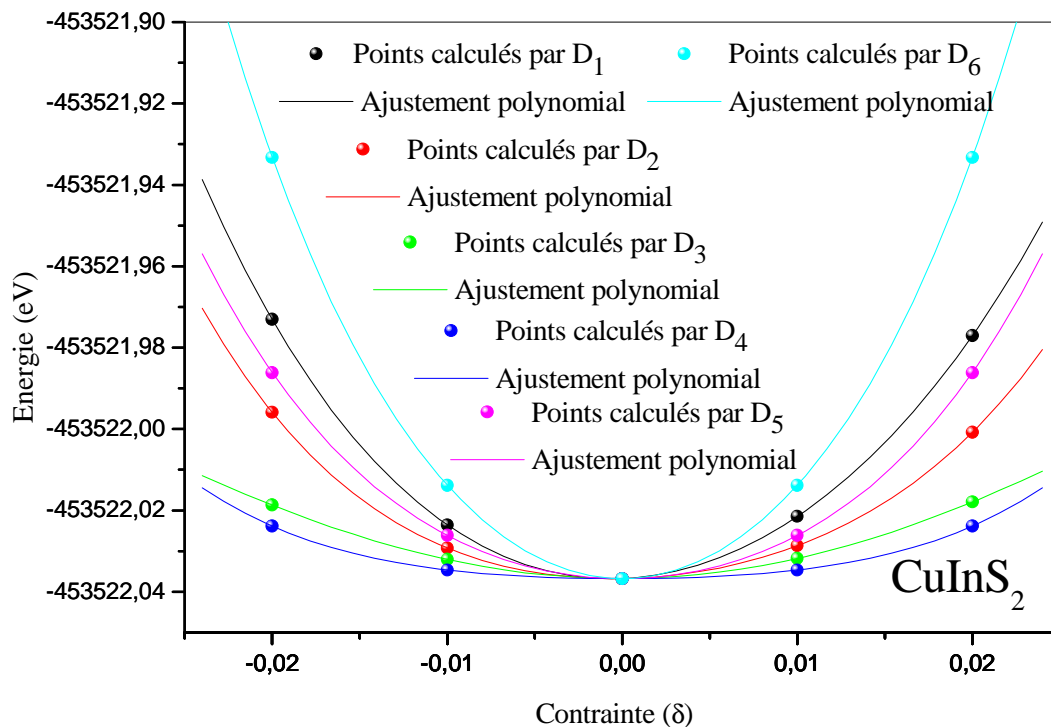


Figure IV-3 : La variation de l'énergie totale en fonction des déformations « Di » du chalcopyrite

CuInS₂

Tableau IV-2 : Les constantes élastiques C_{ij} (GPa) calculées pour le composé CuInS₂ et comparées avec les résultats antérieurs.

Composé	Référence	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₃₃	C ₄₄	C ₆₆
CuInS ₂	Notre calcul	86.9076	55.9124	55,1184	83.9472	60.2474	59.2770
	Théorie	84.230 ^a	55.394 ^a	56.225 ^a	85.777 ^a	36.163 ^a	34.566 ^a
		89.3 ^b	56.3 ^b	65.1 ^b	103.2 ^b	38.6 ^b	34.1 ^b
		89.7 ^c	60.0 ^c	60.8 ^c	89.6 ^c	34.3 ^c	32.4 ^c
		87.3 ^d	54.6 ^d	63.8 ^d	100.8 ^d	37.0 ^d	33.6 ^d
		70.5 ^e	40.8 ^e	45.9 ^e	72.7 ^e	35.4 ^e	36.7 ^e
		83.7 ^f	54.4 ^f	54.8 ^f	84.5 ^f	34.5 ^f	33.9 ^f
Expérience	--	--	--	--	--	--	

^aRef[31] , ^bRef[32] , ^cRef[33] , ^dRef[34] , ^eRef[35] , ^fRef[36]

Tableau IV-3 : Les valeurs obtenues du module de compressibilité B_0 (GPa), le module de Young E (GPa), le coefficient de Poisson ν et le module de cisaillement G (GPa) par les approximations de Voigt, Reuss and Hill du composés CuInS_2 comparées avec des résultats antérieurs.

CuInS_2	Notre calcul	Théorie	Expérience
B_V (GPa)	65.562	65.547 ^a , 72.756 ^b	--
B_R (GPa)	65.527	65.533 ^a , 71.506 ^b	--
B_H (GPa)	65.544	65.540 ^a , 72.131 ^b	--
G_V (GPa)	42.061	27.138 ^a , 28.613 ^b 24.772 ^a , 26.303 ^b	--
G_R (GPa)	27.606		--
G_H (GPa)	34.833		--
E_V (GPa)	103.952	66.001 ^a , 70.358 ^b	--
E_R (GPa)	72.619		--
E_H (GPa)	88.773		--
ν_V	0.235	0.329 ^a , 0.33743 ^b	--
ν_R	0.315		--
ν_H	0.274		--

^aRef[31], ^bRef[32]

IV-2.3. Anisotropie élastique

D'après les valeurs du **Tableau IV-4** et plus précisément, si on compare la valeur obtenue, pour une grandeur mécaniques donnée, par l'approximation de Reuss avec celle Voigt, on constate que pour le module de compressibilité, la présence d'une légère différence tandis que pour le module de Young, le module de cisaillement et le coefficient de Poisson on note une différence relativement très large, ce qui indique que CuInS₂ est élastiquement anisotrope, cette propriété peut être confirmée par l'indice universel d'anisotropie A^U donnée par la relation suivante [37]:

$$A^U = \frac{5G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6 \quad \text{IV.26}$$

D'après ce fondement théorique, cet indice nous permet de voir l'état global d'anisotropie élastique d'un matériau solide, d'où, une valeur de cet indice proche de zéro indique que le matériau est élastiquement isotrope ou bien qu'il ait une faible anisotropie élastique tandis que toute valeur loin de zéro indique son anisotropie élastique. La valeur trouvée pour CuInS₂ **Tableau IV-4** est loin de zéro ce qui indique qu'il est élastiquement anisotrope.

Comme nous l'avons déjà indiqué, l'indice universel d'anisotropie, et malgré sa précision déjà approuvée [19,38], il nous informe seulement sur le comportement global (ou bien dominant) de l'anisotropie/isotropie élastique mais il ne nous informe pas sur les directions pour lesquelles le matériau est plus anisotrope ou bien isotrope. De ce fait, plusieurs modèles théoriques ont été proposé dans le but d'analyse ce comportement élastique par la variance ou bien l'invariance des grandeurs mécaniques selon les trois directions de l'espace. Dans ce travail, on a utilisé le modèle théorique ainsi que l'algorithme de J. Nordmann et al. [39,40] qui est dédié aux études directionnelles de plusieurs grandeurs mécaniques, plus précisément ; le

module de Young E , le module de compressibilité B , le module de cisaillement G et le coefficient de Poisson ν . Selon ce modèle théorique, une grandeur mécanique varie d'une direction à l'autre, d'où, sa variation selon les trois directions de l'espace peut être représentée par une surface directionnelle, d'où, pour un matériau parfaitement isotrope, la grandeur mécanique étudiée est constante selon les trois directions de l'espace ce qui, par conséquent, aboutit à une surface d'une sphère de rayon égale au module de cette grandeur mécanique étudiée. Dans le cas d'un matériau anisotrope, sa valeur varie d'une direction à l'autre, de ce fait, une surface déformée par rapport à la forme sphérique est obtenue, et plus elle est déformée, plus l'anisotropie élastique est large.

Ces constatations permettent de mettre en évidence l'importance de cette étude directionnelle, car elle ne nous permet pas seulement la confirmation de l'isotropie/anisotropie élastique d'un matériau mais de définir les directions pour lesquelles cette isotropie/anisotropie est faible ou bien large.

Selon le modèle adopté, les variations du module de Young E et celle du module de compressibilité B sont respectivement donnée par les équations suivantes [39] :

$$E(d) = [d \otimes d : \mathcal{S} : d \otimes d]^{-1} \quad \text{IV.27}$$

$$B(d) = \frac{1}{3} [1 : \mathcal{S} : d \otimes d]^{-1} \quad \text{IV.28}$$

Ces deux équations montrent que ces deux grandeurs mécaniques sont principalement basées sur la matrice inverse des tenseurs d'élasticité \mathcal{S} et le vecteur directionnel "d" dont le module est l'unité qui est basé seulement sur l'angle polaire θ et l'azimut φ .

Les variations du module de cisaillement et le coefficient de poisson sont aussi basés sur ces deux principaux paramètres (\mathcal{S} et "d") mais en plus des deux angles (θ et φ) du vecteur directionnel, ils sont aussi liés à un autre vecteur directionnel normal "n" à ce dernier ("d") dont

son module est aussi égal à l'unité mais il dépend seulement d'un angle χ . Leurs expressions sont respectivement données par [39] :

$$G(d, n) = \frac{1}{2} \left[\frac{\sqrt{2}}{2} (d \otimes n + n \otimes d) : \mathcal{S} : (d \otimes n + n \otimes d) \frac{\sqrt{2}}{2} \right]^{-1} \quad \text{IV.29}$$

$$\nu(d, n) = -E(d) d \otimes d : \mathcal{S} : n \otimes n \quad \text{IV.30}$$

Nous notons que pour ces deux dernières grandeurs mécaniques, la présentation des surfaces directionnelles est compliquée voire impossible, car pour chaque direction « d », on a un intervalle de variation de l'angle χ de 0 à 2π , alors qu'il nous faut une valeurs seulement pour chaque direction, de ce fait, pour ces deux grandeurs mécaniques, on a choisis pour chaque direction, la valeur maximale, minimale et la valeur moyenne de toutes les valeurs de l'intervalle de rotation de l'angle $\chi[0, 2\pi]$.

En analysant les surfaces directionnelles du module de compressibilité et le module de Young, on peut constater que celle du module de compressibilité **Figure IV-4** est presque sphérique avec une légère déformation, mais il a été montré que cette surface est relative à la structure cristalline [41] ce qui nous permet de confirmer qu'elle ne représente pas un critère fiable pour juger l'anisotropie élastique d'un matériau. Pour le module de Young, la surface directionnelle **Figure IV-5** est très déformée par rapport à la forme sphérique qui adopte une forme proche de celle cubique, ce qui indique la large anisotropie élastique du composé CuInS_2 .

Pour le module de cisaillement et le coefficient de poisson, les surfaces directionnelles conçues par les valeurs maximales **Figure IV-6** et **Figure IV-10** sont plus déformées par rapport aux surfaces des valeurs minimales **Figure IV-7** et **Figure IV-10** mais pour analyser l'anisotropie élastique sur la base de ces deux grandeurs mécaniques, les surfaces des valeurs moyennes sont les plus appropriées, de ce fait, les **Figure IV-8** et **Figure IV-11** montrent

qu'elles sont plus déformées que celle du module de Young ce qui confirme la large anisotropie élastique du CuInS_2 .

Le point commun entre les surfaces directionnelles du module de Young, module de cisaillement et le coefficient de Poisson est les directions de la large/faible anisotropie, de ce fait, on constate que l'anisotropie élastique du CuInS_2 est très large selon les directions : (110), (011) et (101) tandis qu'elle est moins large selon les directions : (100), (010) et (001) et faible selon la direction (111).

Les valeurs correspondantes aux points critiques de toutes ces surfaces (Max, Min et moyenne) sont montrées dans **Tableau IV-4** ; d'où on peut constater que pour une grandeur mécanique donnée, la valeur maximale est loin de la valeur minimale ce qui confirme la large anisotropie élastique du composé étudié, et les valeurs moyenne sont proches des celle obtenues précédemment dans **Tableau IV-3** ce qui justifie la précision de ce modèle théorique.

Tableau IV-4 Les valeurs topologiques (maximales, minimales et moyennes) du module de compressibilité "B" [GPa], module de cisaillement "G" [GPa], module de Young "E" [GPa] et le coefficient de Poisson "ν" du composé CuInS_2 .

CuInS₂					
A^U			0.62		
B_{max}	68.37	B_{min}	60.49	B_{moy}	64.30
E_{max}	137.78	E_{min}	41.40	E_{moy}	73.23
G_{max}	60.25	G_{min}	15.15	G_{moy}	35.08
ν_{max}	0.823	ν_{min}	0.000	ν_{moy}	0.327

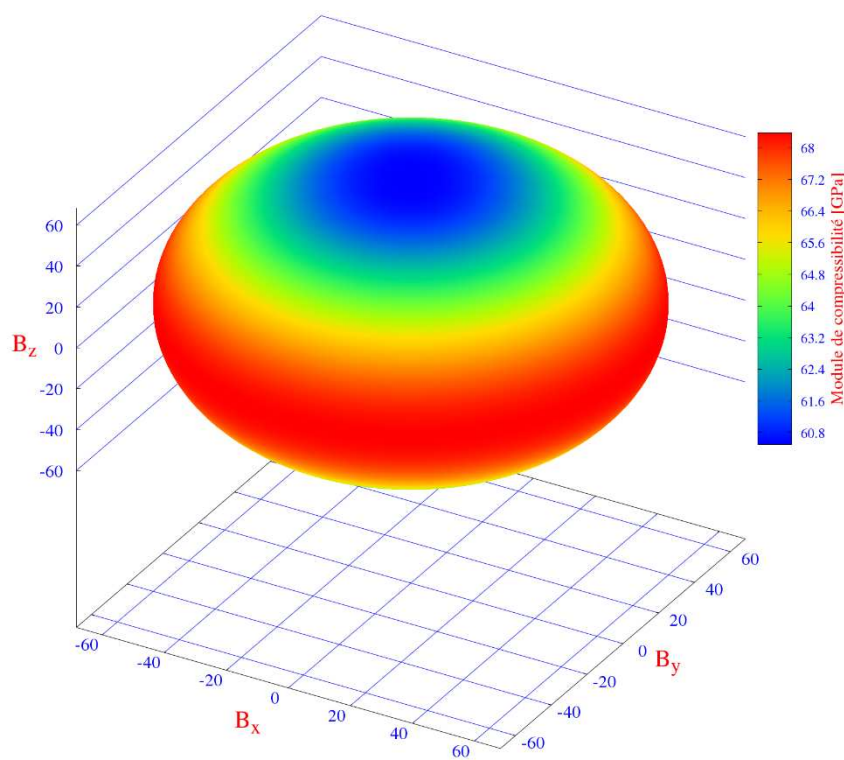


Figure IV-4 : La variation directionnelle du module de compressibilité pour le compose CuInS₂

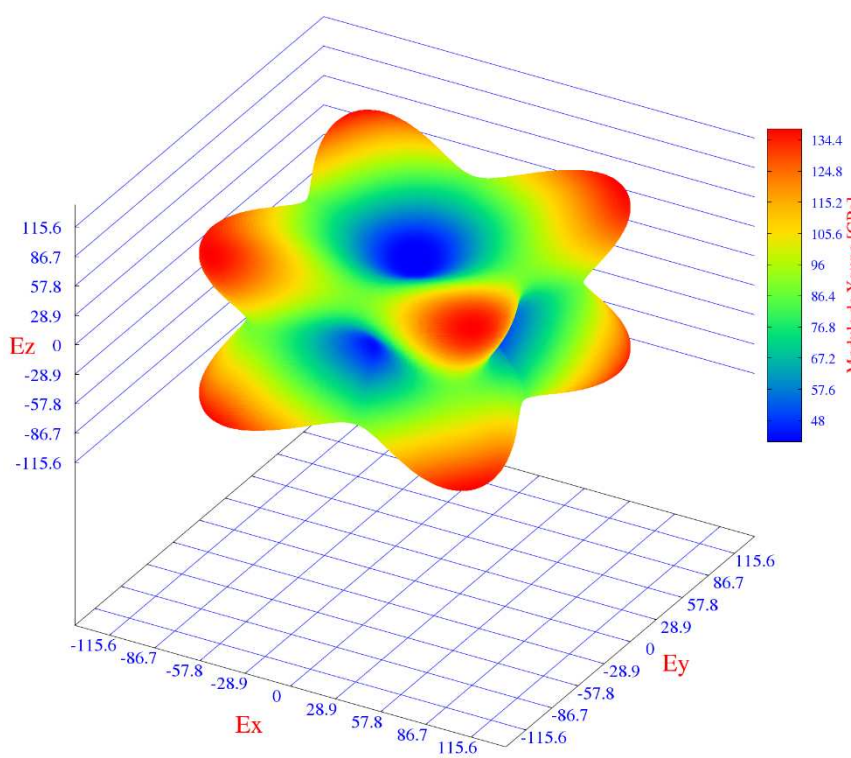


Figure IV-5 : La variation directionnelle du module de Young pour le compose CuInS₂.

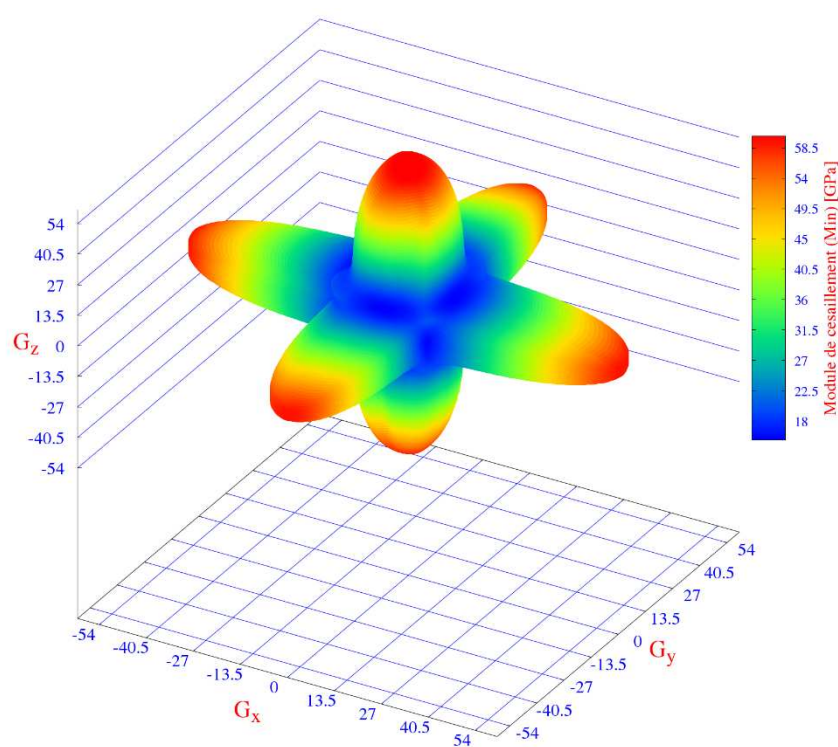


Figure IV-6 : La variation directionnelle du module de cisaillement (basée sur les valeurs minimales) pour le compose CuInS₂.

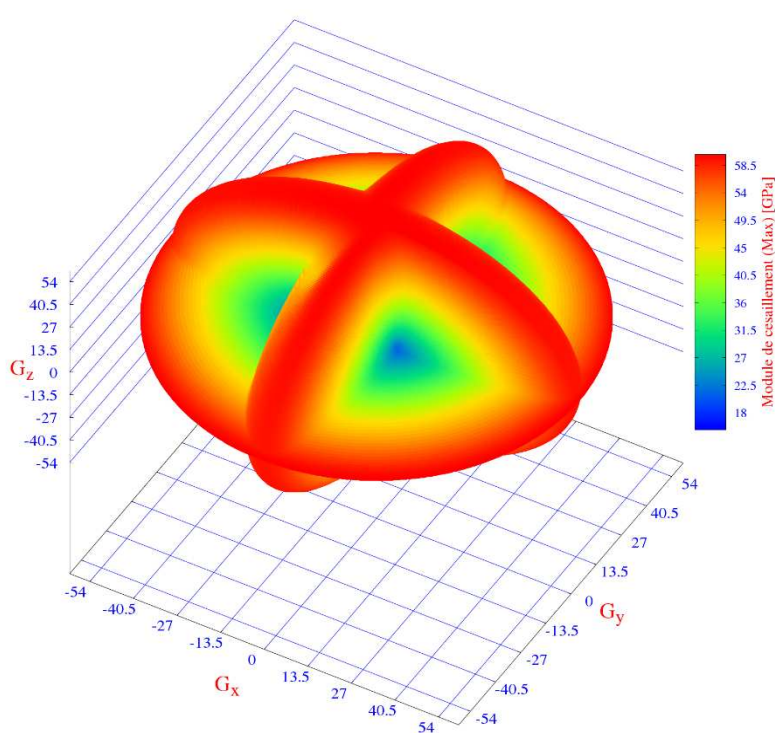


Figure IV-7 : La variation directionnelle du module de cisaillement (basée sur les valeurs maximales) pour le compose CuInS₂.

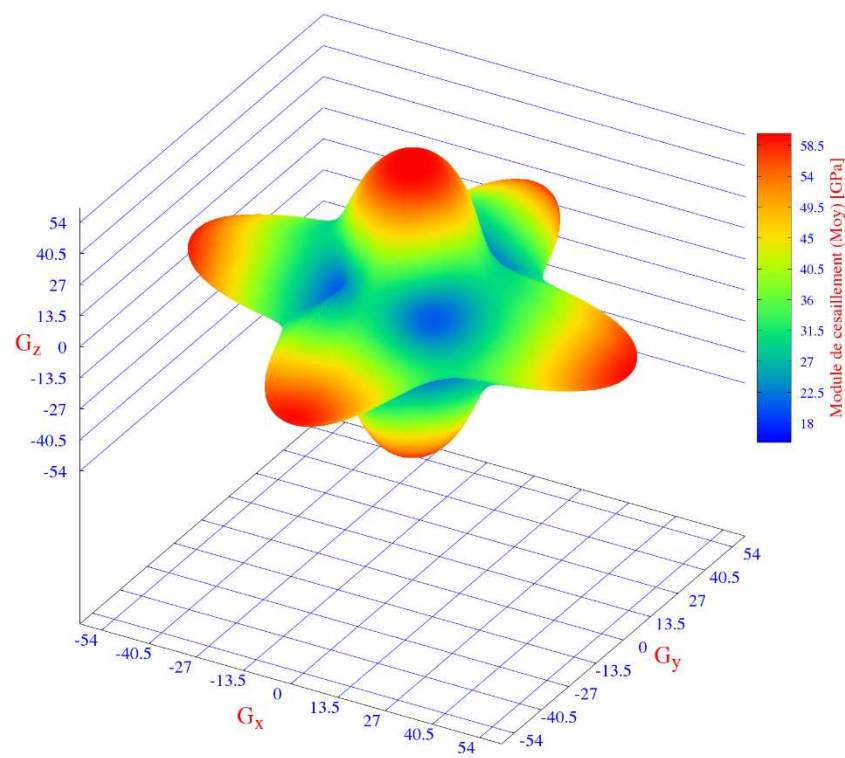


Figure IV-8 : La variation directionnelle du module de cisaillement (basée sur les valeurs moyennes) pour le composé CuInS₂.

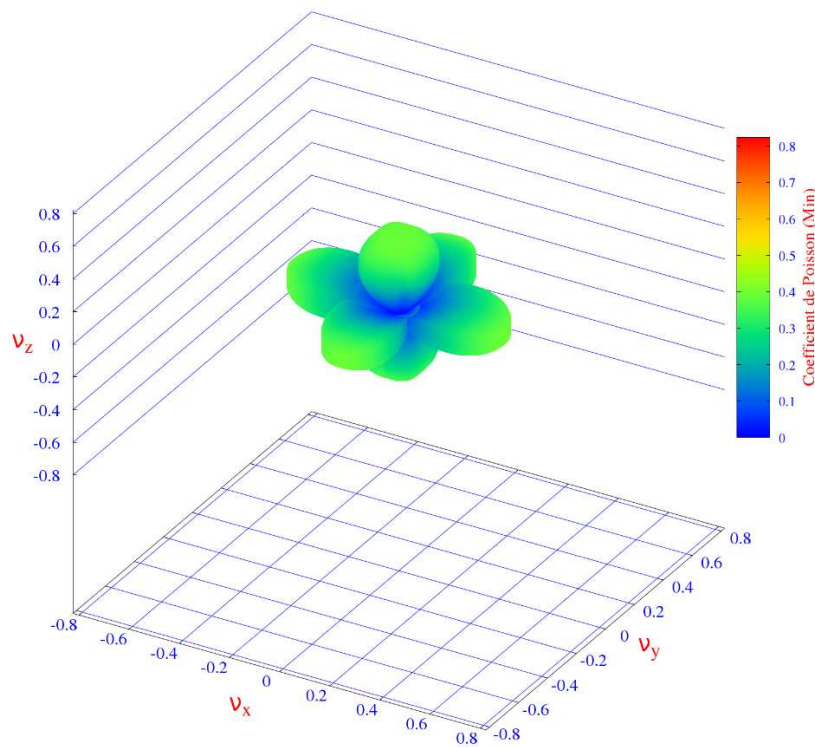


Figure IV-9 : La variation directionnelle du coefficient de Poisson (basée sur les valeurs minimales) pour le composé CuInS₂.

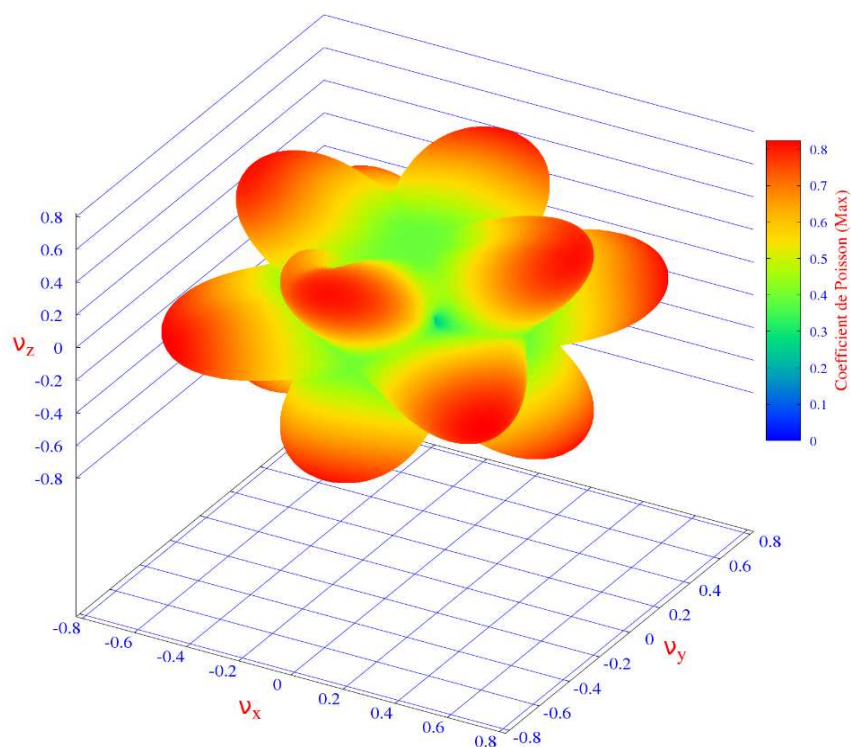


Figure IV-10: La variation directionnelle du coefficient de Poisson (basée sur les valeurs maximales) pour le composé CuInS₂.

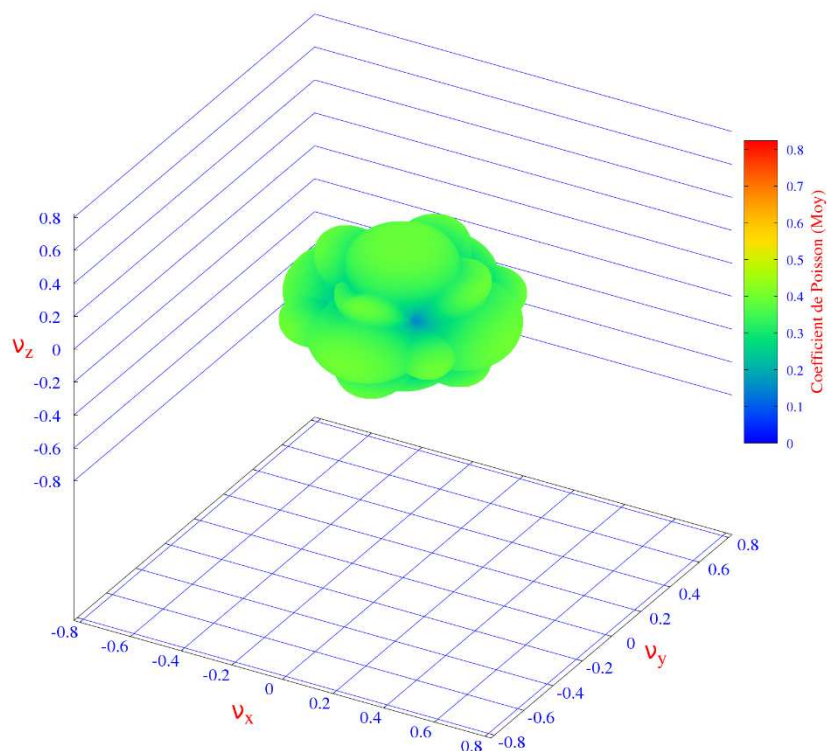


Figure IV-11 : La variation directionnelle du coefficient de Poisson (basée sur les valeurs moyennes) pour le composé CuInS₂.

IV-2.4. Propriétés électroniques

CuInS₂ est un semiconducteur à gap direct ce qui met en évidence son importance industrielle et technologique et justifie son utilisation dans plusieurs domaines d'application. Tous les travaux précédents (expérimentaux et théoriques) ont montré le comportement semiconducteur du CuInS₂, sauf que l'estimation de son énergie de gap varie d'une étude à l'autre. Dans cette étude, on a utilisé les modèles théoriques les plus récents, car, pour une étude théorique basée sur la DFT, il est bien connu que les fonctionnelles semilocales GGA/LDA sous-estiment largement la valeur de l'énergie de gap des matériaux solides. Plusieurs modèles théoriques ont été proposés dans le but d'améliorer l'estimation de cette grandeur électronique qui suscite une grande importance. Récemment, le potentiel de Becke-Johnson modifié par F.

Tran et P. Blaha (TB-mBJ) [42,43] est parmi les modèles théoriques les plus adoptés et sa précision a été approuvée par plusieurs travaux antérieurs [44]. En plus de cette modification TB-mBJ, un autre paramétrage de ce potentiel a été aussi adopté dans ce travail, il s'agit de celui de D. Koller, F. Tran et P. Blaha KTB-mBJ [45]. Ce potentiel modifié (mBJ) donne généralement des valeurs de l'énergie de gap très proches de celle de l'expérimental dans un temps relativement très court par rapport à d'autres méthodes d'estimation jugées plus coûteuses en terme du temps de calcul telles que les fonctionnelles hybrides « HF » ou bien la méthode « GW ».

Pour voir l'impact de ce potentiel (mBJ) sur nos résultats, on a tracé dans **Figure IV-13** Et **Figure IV-14** les structures de bandes qui sont respectivement obtenues par GGA et mBJ. Pour ces figures, on a adopté le chemin idéal de la zone de Brillouin proposé par le code WIEN2k qui est représenté dans la **Figure IV.12** et qui est basé sur les points de haute symétrie suivants : $\Gamma \rightarrow H \rightarrow N \rightarrow \Gamma \rightarrow P$.

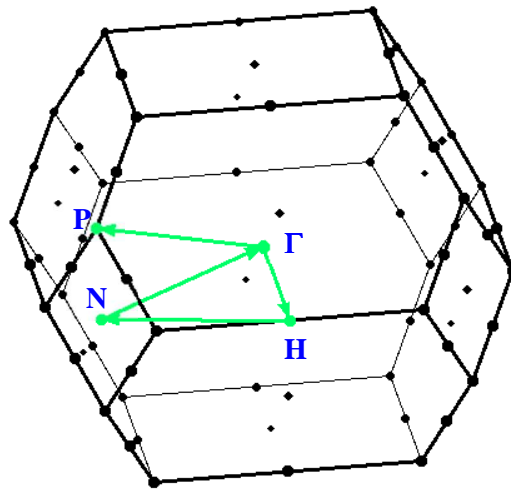


Figure IV.12: Représentation du chemin idéal relatif la Première Zone de Brillouin pour une structure chalcopyrite. (a^* , b^* et c^* représentent les vecteurs du réseau réciproque).

D'après les **Figure IV-13** et **Figure IV-14** on constate que les deux méthodes « GGA et mBJ » donnent presque la même topologie des bandes et la seule différence est l'écart entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction (énergie de gap) ce qui confirme les bonnes performances du potentiel mBJ. D'autre part, on constate que les deux figures montrent que le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction sont situés au même point de haut symétrie G ce qui confirme la nature directe du gap du composé CuInS_2 et met en évidence son importance industrielle et technologique.

Les valeurs de l'énergie de gap obtenues respectivement par GGA, TB-mBJ et KTB-mBJ sont montrées dans **Tableau IV-5** ; d'où on constate que celle obtenue par GGA est proche des valeurs de comparaison obtenues par la même fonctionnelle mais elle est largement sous-estimée par rapport aux valeurs expérimentales et par rapport aux celles obtenues par TB-mBJ et KTB-mBJ, ce qui confirme la précision de ces deux derniers potentiels et confirme la large sous-estimation de la GGA. Malgré des légères différences notées, les valeurs obtenues par TB-

mBJ et KTB-mBJ sont similaire entre elles et relativement proche des valeurs expérimentales trouvées ce qui confirme la précision du potentiels mBJ et confirme une autre fois le comportement semiconducteur à faible gap du CuInS_2 .

Pour mieux comprendre la composition des bandes du haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction en termes d'états, on a tracé dans **Figure IV-15** les courbes de densité d'états totale et partielles, d'où, on constate que le haut de la bande de valence est constitué essentiellement par les états d-Cu avec une faible contribution des états p-S qui sont en hybridation ce qui indique le fort comportement covalent de la liaison Cu-S. Le bas de la bande de conduction est constitué par les états s-In, s-P et d-Cu.

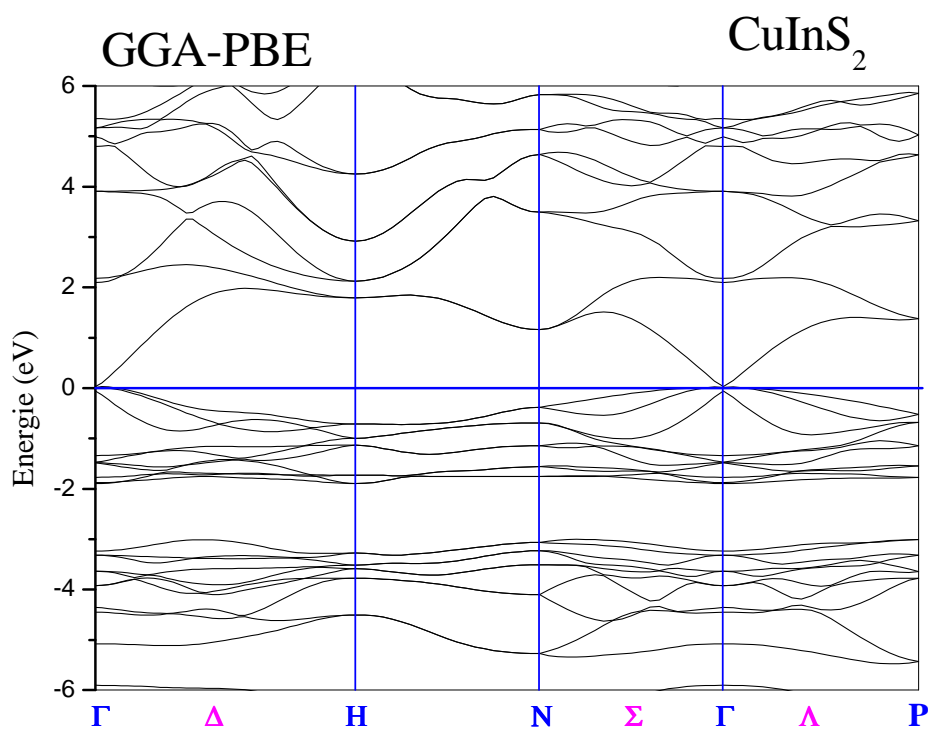


Figure IV-13 : Structure de bandes d'énergie du composé CuInS_2 obtenue par GGA-PBE.

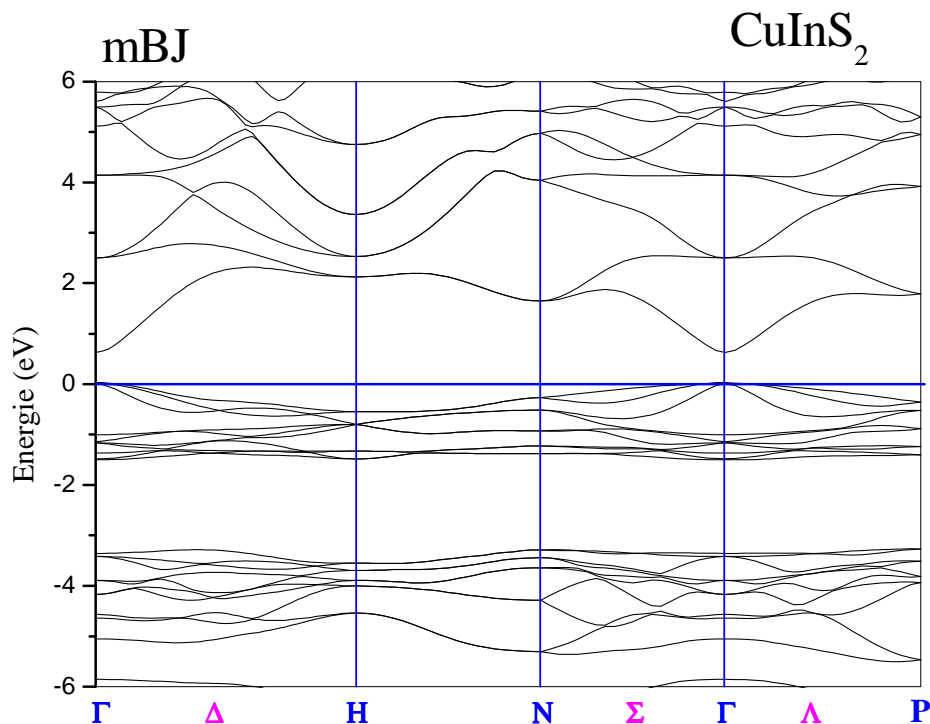


Figure IV-14 : Structure de bandes d'énergie du composé CuInS₂ obtenue par mBJ.

Tableau IV-5 : les valeurs du gap d'énergie du composé CuInS₂ calculées par GGA, TB-mBJ et KTB-mBJ comparées à d'autres valeurs expérimentales et théoriques de comparaison.

CuInS ₂	GGA-PBE	TB-mBJ	KTB-mBJ	Nature
Nos résultats	0.003	0.600	0.602	Γ-Γ
Résultats théoriques	0.15 ^a GGA 0.01 ^b LDA 0.81 ^c GGA 0.02 ^d GGA	--	--	Γ-Γ
Résultats expérimentaux		1.55 ^e 0.47 ^f		Γ-Γ

^aRef [46], ^bRef [47], ^cRef [48], ^dRef [49], ^eRef [50], ^fRef [51].

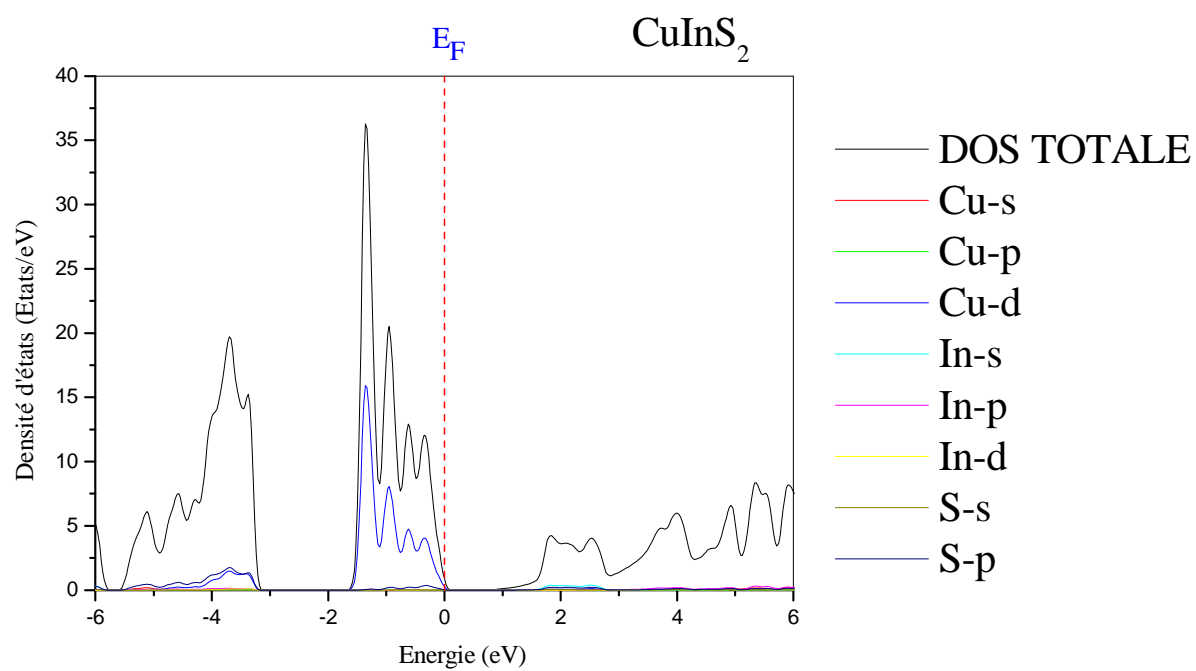


Figure IV-15 : Structure de bandes d'énergie du composé CuInS_2 obtenue par mBJ.

Références bibliographiques :

- [1] G.K.H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, L. Nordström, Phys. Rev. B vol. 64 (2001) 195134.
- [2] K. Schwarz, P. Blaha, G.K.H. Madsen, Comput. Phys. Commun. vol. 147 (2002) 71.
- [3] P. Blaha, K. Schwarz, F. Tran, R. Laskowski, G.K.H. Madsen, L.D. Marks, J. Chem. Phys. vol. 152 (2020) 74101.
- [4] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, R. Laskowski, F. Tran, L.D. Marks, WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Karlheinz Schwarz, Techn, Universität Wien, Austria), 2018, ISBN 3-9501031-1-2.
- [5] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S.K. Trickey, Comput. Phys. Commun. vol. 59 (1990) 339.
- [6] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof / Phys. Rev. Lett., 77 (1996)3865
- [7] P. Blochl, O. Jepsen, and O. K. Andersen / Phys. Rev. B, 49 (1994) 16223
- [8] L. D. Marks, J. Chem. Theory Comput. 2013, 9, 6, 2786–2800
- [9]: F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30, (1944) 244.
- [10] J W. Yang and L. An et al./ Solid State Communications 316–317 (2020) 113952
- [11] J. Vidal, Ab initio Calculations of the Electronic Properties of CuIn(S, Se) 2 and other Materials for Photovoltaic Applications, Thèse présentée pour obtenir le grade de docteur de l'école polytechnique
- [12] A.H. Reshak, S. Auluck, PMC, Physics B 1 (2008) 12.
- [13] S. C. Abrahams, J.L. Bernstein, J. Chem. Phys. 59. 5415 (1973).
- [14] J.  azewski et al. / J. Chem. Phys. 117 (2002) 2726

- [15] S. C. Abrahams and J. L. Bernstein, *J. Chem. Phys.* 59, 5415 ~1973!.
- [16] A.H. Reshak, Morteza Jamal, *Int. J. Electrochem. Sci.* 8 (2013) 12252–12263.
- [17] M. Jamal, et al., *J. Alloys Compd.* vol. 735 (2018) 569–579.
- [18] B. Boughoufala, et al., *J Supercond. Nov. Magn.* vol. 32 (2019) 4005–4020.
- [19] T. Djaafri, et al., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 493 (2020) 165730.
- [20] R. Hill, *Proc. Phys. Soc. A* 65 (1952) 349.
- [21] Md. A. Rahman et al. / *Computational Condensed Matter* 9 (2016) 19-26.
- [22] A. Dorbane, et al., *Solid State Sci.* vol. 90 (2019) 56–67.
- [23] S. Hiadsi, et al., *Solid State Sci.* vol. 58 (2016) 1–13.
- [24] R. Hill, *Proc. Phys. Soc. A* vol. 65 (1952) 349.
- [25] M.J. Mehl, B.K. Klein, D.A. Papaconstantopoulos, *Intermetallic compounds: principle and practice*, in: J.H. Westbrook, R.L. Fleischeir (Eds.), *Principles*, vol. I, John Wiley and Sons, 1995.
- [26] W. Voigt, *Lehrbush der Kristallphysik*, Taubner, Leipzig, 1928.
- [27] E. Schreiber, O.L. Anderson, N. Soga, *Elastic Constants and Their Measurements*, McGraw-Hill, New York, NY, 1973.
- [28] B. Mayer, H. Anton, E. Bott, M. Methfessel, J. Sticht, P.C. Schmidt, *Intermetallics* vol. 11 (2003) 23.
- [29] Jiaying Chen, Xudong Zhang, Linmei Yang, Feng Wang, *Commun. Theor. Phys.* vol. 73 (2021), 045702.

- [30] X. Zhang, et al., *Ceram. Int.* 45 (2019) 11136–11140.
- [31] J W. Yang and L. An et al./ *Solid State Communications* 316–317 (2020) 113952
- [32] A.K. KUSHWAHA et al. / *Journal of Elec Materi* 46 (2017) 4109–4118
- [33] S. Sharma et al. / *Computational Materials Science* 86 (2014) 108–117
- [34] A.S. Verma et al. / *Materials Chemistry and Physics* 132 (2012) 416– 420
- [35] Mikhail G. Brik. / *P hys. Status Solidi C* 8, No. 9 (2011) 2582–2584
- [36] J. Łażewski et al. / *J. Chem. Phys.* 117 (2002) 2726
- [37] S.I. Ranganathan, M. Ostoja-Starzewski, *Phys. Rev. Lett.* vol. 101 (2008), 055504.
- [38] H. Moussa, et al., *J. Magnet. Magnetic Mater.* vol. 518 (2021) 167435.
- [39] J. Nordmann, M. Aßmus, H. Altenbach, *Continuum Mech. Thermodyn.* vol. 30 (2018) 689–708.
- [40] <https://marcusassmus.github.io/visualising-elastic-anisotropy/>.
- [41] H. Bouafia et al. / *Solid State Sciences* 118 (2021) 106677
- [42] F. Tran and P. Blaha, *Phys. Rev. Lett* 102 (2009) 226401
- [43] A. D. Becke and M. R. Roussel, *Phys. Rev. A* 39 (1989) 3761.
- [44] H. Bouafia et al. / *Computational Materials Science* 75 (2013) 1–8
- [45] D. Koller, F. Tran and P. Blaha, *Phys. Rev. B* 85 (2012) 155109.
- [46] A. Soni et al. / *Solar Energy* 84 (2010) 1481–1489
- [47] Sergey N. Rashkeev et al. / *Phys. Rev. B* 63 (2010) 165212
- [48] Reshak, A.H et al. / *PMC Phys B* 1, 12 (2008) 1-17

[49] Hui Chen et al ./ Journal of Applied Physics 112 (2012) 084513

[50] B. Tell et al ./ Phys. Rev. B 4 (1971) 2463

[51] J. González and C. Rincón ./ Journal of Applied Physics 65 (1989) 2031

CONCLUSION

GENERALE

Le travail de ce mémoire a été principalement réalisé par la méthode FP-(L)APW+lo implémentée dans le code WIEN2k avec plusieurs autres modèles théoriques dans le but d'effectuer une étude détaillée sur l'analyse de l'anisotropie élastique afin de déterminer les directions pour lesquelles CuInS₂ est élastiquement plus anisotrope/isotrope. Pour effectuer cette analyse, qui représente l'objectif principal de notre étude à cause de son originalité, le modèle théorique adopté est basé sur la détermination des constantes élastiques C_{ij} qui nécessite une étude structurale basée sur l'estimation des paramètres de réseau à l'équilibre statique. Cette étude contient aussi une partie qui traite les propriétés électroniques qui ont été estimées par des potentiels récemment développés dans le but de mettre en évidence le comportement semiconducteur à faible gap de la chalcopyrite CuInS₂. Les conclusions les plus pertinentes sont citées comme suit :

- ✓ Pour les propriétés structurales, les valeurs obtenues des paramètres de réseau (a_0 , c_0 , le rapport c_0/a_0 et le paramètre interne u) sont en bon accord avec les valeurs expérimentales et théoriques de comparaison, de ce fait, la fonctionnelle GGA-PBE a été jugée adéquate pour la réalisation du reste du travail.
- ✓ Pour la partie des propriétés élastiques, les valeurs des constantes élastiques trouvées ont confirmé la stabilité mécanique de la chalcopyrite CuInS₂ et les résultats trouvés sont proches de ceux de comparaison sauf pour les constantes C_{44} et C_{66} mais la précision de nos valeurs a été confirmée par une comparaison entre les valeurs du module de compressibilité trouvées respectivement dans la partie structurale et élastique. Plusieurs autres grandeurs mécaniques basées sur les constantes élastiques ont été déterminées et les valeurs trouvées par l'approximation de Reuss sont proches des valeurs de comparaison.
- ✓ La partie la plus importante de ce travail est celle de l'analyse de l'anisotropie élastique. En se basant sur la matrice des constantes élastiques, on a tracé la variation

de plusieurs grandeurs mécaniques (module de Young E , module de cisaillement G , module de compressibilité B et le coefficient de Poisson ν) selon les trois directions de l'espace. Ces variations sont sous forme de surface à 3D dont les équations adoptées sont celles du modèle théorique de J. Nordmann et al.. Les résultats trouvés ont montré que CuInS_2 a une large anisotropie élastique, c'est une propriété qui a été analysée selon les trois directions de l'espace.

- ✓ Les propriétés électroniques ont été étudiées avec les potentiels TB-mBJ et KTB-mBJ car il est déjà connu que GGA seule sous-estime largement la valeur de l'énergie de gap. Le comportement semiconducteur à faible gap de la chalcopyrite CuInS_2 a été confirmé et les résultats trouvés avec le potentiel mBJ sont en parfait accord avec les résultats expérimentaux trouvés.