

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



LABORATOIRE DE GÉNIE PHYSIQUE



THÈSE

Présentée par :

M. DJAAFRI Toufik

En vue de l'obtention de diplôme de :

DOCTORAT (L.M.D)

Spécialité : Physique de la matière condensée

THÈME

**Contribution à l'étude des propriétés structurales,
mécaniques et optoélectroniques des Chalcopyrites de type
 AXY_2 (A=Cu, Ag et Y=S, Se, Te).**

Soutenue le : 07/04/2021 devant le Jury composé de :

| | | | |
|--------------|----------------------|------------|--------------------------|
| Président | M. BAGHDAD Rachid | Professeur | Université de Tiaret |
| Encadreur | M. BOUAFIA Hamza | MCA | Université de Tiaret |
| Co-Encadreur | M. SAHLI Belgacem | MCA | Université de Tiaret |
| Examinatrice | Mme. BOUDIA Keltouma | Professeur | Université de Tissemsilt |
| Examineur | M. SAHEL Djamel | MCA | Université de Laghouat |
| Examineur | M. HASSAN Madani | MCA | Université de Tiaret |

Année Universitaire : 2020/2021

Remerciement

Un grand remerciement a **Allah** qui nous a donné la volonté, la puissance pour terminer ce modeste travail.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à M. **Hamza BOUAFIA** maître de conférences « A » au département des Sciences et de la Technologie de l'Université de Tiaret pour m'avoir fait confiance, et en tant que directeur de thèse, il m'a guidé et assisté tout au long de ces années jusqu'à la rédaction de cette thèse. Il m'a laissé une grande liberté en me faisant l'honneur de mettre mes propres empreintes. Ses suggestions et remarques ont amélioré la qualité de cette thèse.

Je veux remercier M. **Belgacem SAHLI**, maître de conférences « A » à l'Université de Tiaret, Co-directeur de thèse, pour avoir accepté de tenter l'aventure avec moi en co-encadrant cette thèse.

Je remercie les rapporteurs de cette thèse qui m'ont fait l'honneur d'accepter d'examiner et de juger ce travail, Professeur **Rachid BAGHDAD** de l'Université de Tiaret pour l'attention qu'il a porté à ce travail et d'avoir accepté de présider le jury, Professeur **Keltouma BOUDIA** de l'Université de Tissemsilt, Docteur **Djamel SAHEL** de l'Université de Laghouat, Docteur **Madani HASSAN** de l'Université de Tiaret.

J'adresse mes vives reconnaissances à tous les membres de notre équipe du laboratoire de Génie Physique de l'université de Tiaret, où ce travail a été réalisé.

Ce travail n'aurait pu aboutir sans l'aide de mes amies qui m'ont beaucoup aidé. Je les remercie infiniment.

Merci à tous ...

Dédicace

Je dédie ce travail :

À la mémoire de mon père, que Dieu le garde dans son vaste paradis.

À ma mère, celle qui s'est toujours sacrifiée pour me voir réussir.

À tous les enseignants qui ont supervisé mon éducation à toutes les étapes de mes études.

À mes frères et à mes sœurs.

À toute ma famille.

À tous mes amis.

Sommaire

CHAPITRE I : INTRODUCTION GENERALE.

| | |
|---|---|
| I.1 Importance des matériaux chalcopyrites..... | 1 |
| I.2 Motivations du Choix des matériaux étudiés..... | 2 |
| I.3 La structure chalcopyrite..... | 3 |
| Références Bibliographiques..... | 5 |

CHAPITRE II : LA THEORIE DE LA FONCTIONELLE DE LA DENSITE.

| | |
|--|----|
| II.1 Introduction..... | 8 |
| II.2 Equation de Schrödinger..... | 9 |
| II.3 Approximation de Born-Oppenheimer..... | 10 |
| II.4 Approximation de Hartree-Fock..... | 11 |
| II.5 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité..... | 13 |
| II.6 Théorèmes de Hohenberg et Kohn..... | 14 |
| II.6.1 Premier théorème de Hohenberg et Kohn..... | 14 |
| II.6.2 Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn..... | 16 |
| II.7 Les équations de Kohn et Sham..... | 16 |
| II.8 La fonctionnelle d'échange-corrélation..... | 19 |
| II.8.1 Approximation de la densité locale (LDA) | 19 |
| II.8.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA)..... | 21 |
| II.8.3 Résolution numérique des équations de Kohn et Sham..... | 21 |

| | |
|----------------------------------|----|
| Références Bibliographiques..... | 23 |
|----------------------------------|----|

CHAPITRE III : LA METHODE DES ONDES PLANES AUGMENTEES LINEARISEES (FP-LAPW).

| | |
|--|----|
| III.1 Introduction..... | 25 |
| III.2 Méthode des ondes planes augmentées (APW)..... | 25 |
| III.3 Ondes planes augmentées linéairement (LAPW)..... | 27 |
| III.4 LAPW associée aux orbitales locales (LAPW+LO)..... | 29 |
| III.5 APW associée aux orbitales locales (LAPW+LO)..... | 30 |
| III.6 Méthode FP-LAPW..... | 31 |
| III.7 Le code wien2k..... | 32 |
| Références Bibliographiques | 34 |

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS.

| | |
|--|----|
| IV.1 Détails du calcul..... | 36 |
| IV.2 Propriétés structurales..... | 38 |
| IV.3 Propriétés élastiques et stabilité mécanique..... | 50 |
| IV.4 Propriétés magnétiques et électroniques..... | 63 |
| IV.4.1 Estimation de la température de Néel (T_N) du composé $AgFeS_2$ | 81 |
| IV.5 Propriétés optiques..... | 83 |
| Références Bibliographiques..... | 93 |

| | |
|--------------------------|-----|
| CONCLUSION GÉNÉRALE..... | 100 |
|--------------------------|-----|

LISTE DES FIGURES

| | |
|--|-----------|
| Figure I.1 : Structure Zinc blende (ZnS)..... | 4 |
| Figure I.2 : Structure chalcopyrites..... | 4 |
| Figure II.1 : Le cycle self-consistent dans le calcul de la fonctionnelle de densité..... | 18 |
| Figure III.1 : Schéma de la division de la maille en région de sphères atomiques (région (I)) et une région interstitielle (région (II))..... | 28 |
| Figure III.2 : Organisation des programmes dans Wien2K..... | 33 |
| Figure IV.1-a : La variation de l'énergie totale en fonction du rapport « c/a » du composé AgGaTe ₂ | 42 |
| Figure IV.1-b : La variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire du composé AgGaTe ₂ | 42 |
| Figure IV.2-a : La variation de l'énergie totale en fonction du rapport « c/a » du composé AgInSe ₂ | 43 |
| Figure IV.2-b : La variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire du composé AgInSe ₂ | 43 |
| Figure IV.3-a : La variation de l'énergie totale en fonction du rapport « c/a » du composé CuAlS ₂ | 44 |
| Figure IV.3-b : La variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire du composé CuAlS ₂ | 44 |
| Figure IV.4-a : La variation de l'énergie totale en fonction du rapport « c/a » du composé CuGaSe ₂ | 45 |
| Figure IV.4-b : La variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire du composé CuGaSe ₂ | 45 |

| | |
|---|-----------|
| Figure IV.5-a : La variation de l'énergie totale en fonction du rapport « c/a » du composé CuInTe ₂ | 46 |
| Figure IV.5-b : La variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire du composé CuInTe ₂ | 46 |
| Figure IV.6-a : La variation de l'énergie totale en fonction du rapport « c/a » du composé AgFeS ₂ dans la phase non-magnétique NM..... | 47 |
| Figure IV.6-b : La variation de l'énergie totale en fonction du rapport « c/a » du composé AgFeS ₂ dans la phase ferromagnétique FM..... | 47 |
| Figure IV.6-c : La variation de l'énergie totale en fonction du rapport « c/a » du composé AgFeS ₂ dans la phase antiferromagnétique AFM1..... | 48 |
| Figure IV.6-d : La variation de l'énergie totale en fonction du rapport « c/a » du composé AgFeS ₂ dans la phase antiferromagnétique AFM2..... | 48 |
| Figure IV.6-e : La variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire du composé AgFeS ₂ dans les phases magnétiques: Ferromagnétique (FM), Antiferromagnétique (AFM1) et Antiferromagnétique (AFM2)..... | 49 |
| Figure IV.7 : Représentation des orientations des spins atomiques pour les phases magnétiques a) AFM1, b) AFM2 et c) FM de la chalcopyrite AgFeS ₂ | 49 |
| Figure IV.8 : Variation de l'énergie totale en fonction de la contrainte appliquée δ selon les différentes distorsions D_i pour le composé AgGaTe ₂ | 58 |
| Figure IV.9 : Variation de l'énergie totale en fonction de la contrainte appliquée δ selon les différentes distorsions D_i pour le composé AgInSe ₂ | 59 |
| Figure IV.10 : Variation de l'énergie totale en fonction de la contrainte appliquée δ selon les différentes distorsions D_i pour le composé CuAlS ₂ | 59 |

| | |
|---|-----------|
| Figure IV.11 : Variation de l'énergie totale en fonction de la contrainte appliquée δ selon les différentes distorsions D_i pour le composé CuGaSe ₂ | 60 |
| Figure IV.12 : Variation de l'énergie totale en fonction de la contrainte appliquée δ selon les différentes distorsions D_i pour le composé CuInTe ₂ | 60 |
| Figure IV.13 : Variation de l'énergie totale en fonction de la contrainte appliquée δ selon les différentes distorsions D_i pour le composé AgFeS ₂ | 61 |
| Figure IV.14 : Représentation de la Première Zone de Brillouin pour une structure de symétrie tétragonale de groupe d'espace ($I\bar{4}2d$) et le chemin optimal des points de haute symétrie..... | 64 |
| Figure IV.15-a : Structure de bandes du composé AgGaTe ₂ obtenue par GGA..... | 71 |
| Figure IV.15-b : Structure de bandes du composé AgGaTe ₂ obtenue par TB-mBJ..... | 71 |
| Figure IV.16-a : Structure de bandes du composé AgInSe ₂ obtenue par GGA..... | 72 |
| Figure IV.16-b : Structure de bandes du composé AgInSe ₂ obtenue par TB-mBJ..... | 72 |
| Figure IV.17-a : Structure de bandes du composé CuAlS ₂ obtenue par GGA..... | 73 |
| Figure IV.17-b : Structure de bandes du composé CuAlS ₂ obtenue par TB-mBJ..... | 73 |
| Figure IV.18-a : Structure de bandes du composé CuGaSe ₂ obtenue par GGA..... | 74 |

| | |
|--|-----------|
| Figure IV.18-b : Structure de bandes du composé CuGaSe_2 obtenue par TB-mBJ..... | 74 |
| Figure IV.19-a : Structure de bandes du composé CuInTe_2 obtenue par GGA..... | 75 |
| Figure IV.19-b : Structure de bandes du composé CuInTe_2 obtenue par TB-mBJ..... | 75 |
| Figure IV.20-a : Structure de bandes du composé AgFeS_2 obtenue par GGA, GGA+U et GGA+U+SOC..... | 76 |
| Figure IV.20-b : Structure de bandes du composé AgFeS_2 obtenue par TB-mBJ(GGA+U+SOC)..... | 76 |
| Figure IV.21 : Courbes des Densités d'états partielles et totale du composé AgGaTe_2 | 77 |
| Figure IV.22 : Courbes des Densités d'états partielles et totale du composé AgInSe_2 | 77 |
| Figure IV.23 : Courbes des Densités d'états partielles et totale du composé CuAlS_2 | 78 |
| Figure IV.24 : Courbes des Densités d'états partielles et totale du composé CuGaSe_2 | 78 |
| Figure IV.25 : Courbes des Densités d'états partielles et totale du composé CuInTe_2 | 79 |
| Figure IV.26 : Courbes des Densités d'états partielles des atomes Ag et S du composé AgFeS_2 | 79 |
| Figure IV.27 : Courbes des Densités d'états partielles des deux spins de l'atome de Fer et celle totale du composé AgFeS_2 | 80 |
| Figure IV.28 : Variations des paramètres d'échange J_{ij} entre les différents atomes du composé AgFeS_2 en fonction de la dimension du système des spins..... | 82 |

| | |
|---|-----------|
| Figure IV.29 : Variation de la partie imaginaire et la partie réelle de la fonction diélectrique selon les deux directions optiques du composé AgGaTe ₂ | 86 |
| Figure IV.30 : Variation de la partie imaginaire et la partie réelle de la fonction diélectrique selon les deux directions optiques du composé AgInSe ₂ | 87 |
| Figure IV.31 : Variation de la partie imaginaire et la partie réelle de la fonction diélectrique selon les deux directions optiques du composé CuAlS ₂ | 87 |
| Figure IV.32 : Variation de la partie imaginaire et la partie réelle de la fonction diélectrique selon les deux directions optiques du composé CuGaSe ₂ | 88 |
| Figure IV.33 : Variation de la partie imaginaire et la partie réelle de la fonction diélectrique selon les deux directions optiques du composé CuInTe ₂ | 88 |
| Figure IV.34 : Variation de la partie imaginaire et la partie réelle de la fonction diélectrique selon les deux directions optiques du composé AgFeS ₂ | 89 |
| Figure IV.35 : Variation du coefficient d'absorption selon les deux directions optiques du composé AgGaTe ₂ | 89 |
| Figure IV.36 : Variation du coefficient d'absorption selon les deux directions optiques du composé AgInSe ₂ | 90 |
| Figure IV.37 : Variation du coefficient d'absorption selon les deux directions optiques du composé CuAlS ₂ | 90 |
| Figure IV.38 : Variation du coefficient d'absorption selon les deux directions optiques du composé CuGaSe ₂ | 91 |
| Figure IV.39 : Variation du coefficient d'absorption selon les deux directions optiques du composé CuInTe ₂ | 91 |

Figure IV.40 : Variation du coefficient d'absorption selon les deux directions optiques du composé AgFeS_2**92**

LISTE DES TABLEAUX

Tableau IV.1 : Les valeurs adoptées des paramètres d'entrée : $R.K_{max}$, Nombre de K-Points, les rayons muffin-tin R_{MT} , pour les différents matériaux choisis et pour les différentes phases magnétiques étudiées «AFM1, AFM2, FM et NM» du composé $AgFeS_2$**37**

Tableau IV.2 : Les valeurs obtenues des paramètres de maille (a_0 et c_0) (Å), le rapport c/a , le paramètre interne ($x_{S,Se,Te}$), le module de compressibilité B_0 (GPa), sa pression dérivative B' et l'énergie totale de la maille élémentaire E_0 (eV) des composés chalcopyrites ; $AgGaTe_2$, $AgInSe_2$, $CuAlS_2$, $CuGaSe_2$, $CuInTe_2$ et des différentes phases magnétique du composé $AgFeS_2$**50**

Tableau IV.3-a : Les constantes élastiques C_{ij} (GPa) calculées pour les composés ; $AgGaTe_2$, $AgInSe_2$, $CuAlS_2$, $CuGaSe_2$, $CuInTe_2$ et $AgFeS_2$ comparées avec les résultats antérieurs.....**62**

Tableau IV.3-b : Les valeurs obtenues du module de compressibilité B_0 (GPa), le module de Young E (GPa), le coefficient de Poisson ν , le module de cisaillement G (GPa) et l'indice universel d'anisotropie A^U par les approximations de Voigt, Reuss and Hill et celles obtenues par l'approximation de Hill des vitesses d'onde élastique transversales V_t , longitudinales V_l et moyennes V_m ainsi-que celles de la température de Debye θ_D (K) des composés ; $AgGaTe_2$, $AgInSe_2$, $CuAlS_2$, $CuGaSe_2$, $CuInTe_2$ et $AgFeS_2$ comparées avec les résultats antérieurs.....**63**

Tableau IV.4-a : Les valeurs des énergies de gap (eV) direct et indirect obtenues par GGA et TB-mBJ pour les composés : $AgGaTe_2$, $AgInSe_2$, $CuAlS_2$, $CuGaSe_2$, $CuInTe_2$ comparées à d'autres valeurs théoriques et expérimentales.....**80**

Tableau IV.4-b : Les valeurs obtenues : des énergies des états Fe-3d-up (eV), les énergies de Fermi (eV) relatives à l'ajout et la suppression d'électrons des états Fe-d, le terme effectif d'Hubbard U_{eff} (eV), moment magnétique total et celui de

l'atome de Fer, les énergies de gap direct et indirect (eV) pour le composé
AgFeS₂.....81

Tableau IV.5-a : Les valeurs de l'indice de réfraction parallèle $n_{//}(0)$ et perpendiculaire $n_{\perp}(0)$
et la biréfringence $\Delta n(0)$ obtenues par GGA et TB-mBJ pour les composés :
AgGaTe₂, AgInSe₂, CuAlS₂, CuGaSe₂, CuInTe₂ comparées à d'autres valeurs
théoriques.....92

Tableau IV.5-b : Les valeurs de l'indice de réfraction parallèle $n_{//}(0)$ et perpendiculaire $n_{\perp}(0)$
et la biréfringence $\Delta n(0)$ obtenues par plusieurs méthodes et approches
théoriques pour le composé
AgFeS₂.....92

CHAPITRE I :

Introduction

Générale

Les chalcopyrites à base de métaux de transitions sont des matériaux prometteurs car ils sont utilisés dans plusieurs domaines d'applications et plusieurs technologies grâce à leur comportement semi-conducteur d'une part, et d'autres parts, pour leurs propriétés électroniques très variées. On les trouve par exemple dans la technologie des cellules photovoltaïques [1], spintronique [2,3], dispositifs optiques et capteurs [4], diodes électroluminescentes, magnétisme [5,6], etc. Malgré le nombre très élevé des travaux expérimentaux et théoriques qui ont contribué largement dans la mise en évidence des propriétés fascinantes de ces composés, plusieurs d'entre elles restent toujours méconnues. L'exploration de leurs nouvelles propriétés représente les objectifs actuels de plusieurs chercheurs à travers le monde entier [7].

I.1 Importance des matériaux chalcopyrites

Les chalcopyrites ternaires de formule générale $A^I B^{III} C_2^{VI}$ ($A = \text{Cu, Ag, B} = \text{Al, Ga, In, C} = \text{S, Se, Te}$) présentent un intérêt considérable en raison de leurs potentielles applications optoélectroniques telles que les convertisseurs d'énergie solaire, les détecteurs infrarouges, les diodes électroluminescentes (DEL) visibles et invisibles, les convertisseurs élevateurs et les oscillateurs paramétriques optiques [8,9]. La structure de bande de valence des composés chalcopyrites est favorable pour des applications thermoélectriques, et la plupart d'entre eux sont des matériaux thermoélectriques prometteurs lorsqu'ils sont proprement dopés [10]. Il a été montré que plusieurs types de cette famille de matériaux présentent une large biréfringence qui les place comme candidats potentiels pour les applications en optique non linéaire [11,12]. En plus, ces composés sont des composés à gap direct qui varie dans une large gamme de valeurs rendant ces matériaux très utilisés dans l'optoélectronique.

Les chalcopyrites à base de Fer représentent une famille qui a aussi une très grande importance technologique et industrielle. Plusieurs travaux ont montré qu'elles ont des propriétés physiques très importantes et très variées. CuFeS_2 est parmi les matériaux les plus étudiés de cette famille à cause de son comportement semi-conducteur et magnétique à la fois [13]. Sergio Conejeros et al. [14] ont réalisé un travail détaillé sur la phase magnétique la plus stable du CuFeS_2 . Ils ont trouvé qu'il est antiferromagnétique à l'état fondamental et ils ont montré l'orientation des spins atomiques de sa phase magnétique la plus stable.

I.2 Motivations du Choix des matériaux étudiés

Parmi les composés de structure chalcopyrite qui sont à base de métaux de transition, on trouve le composé (Lenaite) AgFeS_2 . J. W. Boon [15] est parmi les premiers auteurs qui ont étudié les propriétés physiques du composé AgFeS_2 . Il a synthétisé expérimentalement ce composé et il a trouvé qu'il a une structure chalcopyrite avec un paramètre interne de l'atome de Soufre x_s proche de $\frac{1}{4}$. CuInTe_2 a attiré l'attention de plusieurs chercheurs, par exemple, H. Yu et al. [16] qui ont réalisé récemment un travail mixte, expérimental et théorique, d'où, ils ont étudié sa stabilité dynamique à l'état fondamental et ses propriétés thermoélectriques. Les résultats qu'ils ont trouvés ont montré qu'il est stable dynamiquement à l'état fondamental et qu'il a des propriétés dynamiques et thermoélectriques très fascinantes. Les propriétés optoélectroniques des composés AgInSe_2 et AgGaTe_2 ont été déjà étudiées par S. Sharma et al. [17,18] d'où, les résultats trouvés ont montré qu'ils sont des semiconducteurs de très bonnes performances optoélectroniques. Plusieurs travaux expérimentaux et théoriques [19-22] ont mis en évidence les propriétés optoélectroniques et structurales des composés CuAlS_2 et CuGaSe_2 , d'où, les résultats trouvés ont montré qu'ils sont aussi des semiconducteurs stables dans leurs structures chalcopyrite.

L'intérêt technologique et industriel des composés AgGaTe_2 , AgInSe_2 , AgFeS_2 , CuAlS_2 , CuGaSe_2 , CuInTe_2 ainsi que l'absence de plusieurs informations sur certains de leurs comportements physiques nous a motivé de choisir ces composés pour notre étude. Malgré les travaux qui ont étudié plusieurs propriétés physiques des composés AgGaTe_2 , AgInSe_2 , AgFeS_2 , CuAlS_2 , CuGaSe_2 , CuInTe_2 dans leur structure chalcopyrite, un manque flagrant sur ses plusieurs autres propriétés physiques est noté. A notre connaissance, la littérature scientifique ne dispose d'aucune information sur la phase magnétique la plus stable du composé AgFeS_2 ni de la plupart de ses propriétés magnétiques, élastiques et optoélectroniques. Pour les autres matériaux AgGaTe_2 , AgInSe_2 , CuAlS_2 , CuGaSe_2 , CuInTe_2 , on note aussi une dispersion des résultats trouvés et un manque de certain de leurs propriétés physiques, notamment certains comportements élastiques tels que l'anisotropie élastique. Ceci nous a motivé pour entreprendre une étude complémentaire et comparative des propriétés physique des composés AgGaTe_2 , AgInSe_2 , AgFeS_2 , CuAlS_2 , CuGaSe_2 , CuInTe_2 par la prédiction de la phase magnétique la plus stable du composé AgFeS_2 ainsi-que ses propriétés magnétiques, la stabilité mécanique des composés AgGaTe_2 , AgInSe_2 , AgFeS_2 , CuAlS_2 , CuGaSe_2 , CuInTe_2 ainsi-que l'étude de leurs propriétés optoélectroniques dans leurs structure chalcopyrite. La réalisation de ce travail a été effectuée avec plusieurs approches théoriques qui seront détaillées dans les parties suivantes de ce travail. Les résultats obtenus pour AgFeS_2 ont été publiés [23] et ils sont aussi présentés dans cette thèse.

I.3 La structure chalcopyrite

La structure chalcopyrite est une structure similaire à celle de la structure zinc blende du composé binaire ZnS (**Figure.I.1**), mais avec une substitution ordonnée des atomes de Ag (Cu) et de l'In (Ga, Al) des sites occupés par le Zn dans la structure zinc blende. La structure chalcopyrite présentée sur la **Figure.I.2** appartient au système tétragonal, avec le groupe

d'espace I-42D (N°122). Elle est formée par la superposition suivant l'axe c de deux cellules cubiques, la maille élémentaire primitive est constituée de huit atomes (deux atomes de Ag (Cu), deux atomes de Ga (In, Al) et quatre atomes de Te (S, Se)). L'atome de Te (S, Se) a deux liaisons avec l'atome de Ag et deux autres avec l'atome de Ga.

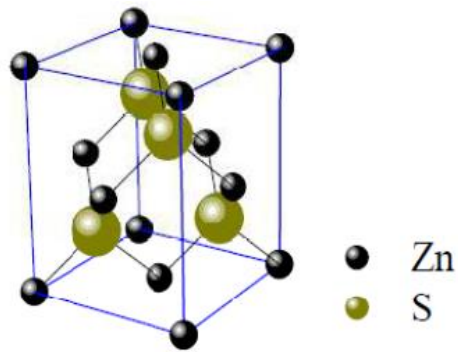


Figure I.1: Structure Zinc blende (ZnS) [24].

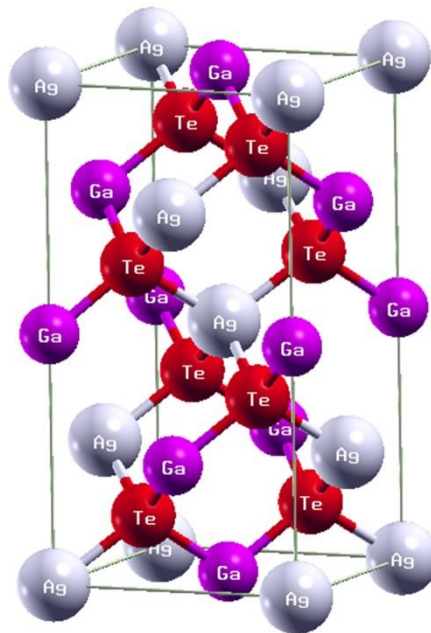


Figure I.2: Structure chalcopyrites.

Références bibliographiques :

- [1] C. Tablero / Chemical Physics Letters 499 (2010) 75–78.
- [2] H. Bouhani-Benziane et al. / Journal of Magnetism and Magnetic Materials 396 (2015) 345.
- [3] R. Merikhi et al. / Journal of Magnetism and Magnetic Materials 424 (2017) 327–338.
- [4] B. Djebour et al. / J. Supercond. Nov. Magn.,31 (2018)1881-1893.
- [5] L.I. Koroleva et al. /Journal of Magnetism and Magnetic Materials 323 (2011) 2923–2928.
- [6] G.-B. Cha et al./ Journal of Magnetism and Magnetic Materials 419 (2016) 202–209.
- [7] K.M. Deen, E. Asselin / Electrochimica Acta 297 (2019) 1079-1093.
- [8] A.S. Verma, Philos. Mag. 89 (2009) 183.
- [9] A.S. Verma, S.R. Bhardwaj, Phys. Scr. 79 (2009) 015302.
- [10] M.D. Nielsen, V. Ozolins, J.P. Heremans, Energ. Environ. Sci. 6 (2013) 570.
- [11] G.D. Boyd, E. Buehler, F. Storz, J. Wernick, Quantum Electron. IEEE J. 8 (1972) 419.
- [12] A.H. Reshak, Physica B 369 (2005) 243.
- [13] I.M. BABAR el al. / Journal of ELECTRONIC MATERIALS, 48 (2019) 2215-2218.
- [14] Sergio Conejeros et al. / Inorg. Chem. 2015, 54, 10, 4840-4849.
- [15] J.W. Boon, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 63 (1944) 69–80.
- [16] H. Yu et al. / Journal of Alloys and Compounds 822 (2020) 153610.
- [17] S. Sharma et al./ Physica B 438 (2014) 97–108.

- [18] S. Sharma et al. / Materials Research Bulletin 53 (2014) 218–233.
- [19] A. Abdellaoui et al. / Journal of Alloys and Compounds 487 (2009) 206–213.
- [20] N.N. Syrбу et al. / Physica B 405 (2010) 3243–3247.
- [21] P. Pluengphon, T. Bovornratanaraks / Solid State Communications 218 (2015) 1–5.
- [22] K. Kikuchi et al. / Thin Solid Films 550 (2014) 635–637.
- [23] T. Djaafri, et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 493 (2020) 165730.
- [24] KERROUM Djamel Eddine «Etude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des chalcopyrites CuInX_2 (X= S, Se, Te)», Thèse Magister. UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE D'ORAN MOHAMED BOUDIAF (2013) p 18.

CHAPITRE II :
La Théorie de la
Fonctionnelle de
la Densité

II.1 Introduction

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 récemment, 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 terme 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 :

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

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

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

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 $V_{\text{int}}(r)$, 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 système dépend des coordonnées 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 :

$$H = \sum_i H_i \quad (\text{II.10})$$

Alors que :

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

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 $\varphi_i(r_i)$:

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

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

$$E = \sum_i \varepsilon_i \quad (\text{II.13})$$

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].

Ecrite 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 relie 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 attend 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 : $\rho(\vec{r}) \Rightarrow \hat{H} \Rightarrow |\psi[\rho(\vec{r})]\rangle \Rightarrow O[\rho(\vec{r})] \langle \psi[\rho(\vec{r})] | \hat{O} | \psi[\rho(\vec{r})] \rangle$. 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) :

$$E = E[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})]; O = O[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] \quad \text{(II.18)}$$

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 :

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{HX}[\rho(\vec{r})] + \int \hat{V}_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad \text{(II.19)}$$

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 :

$$E[\rho_0] = \text{Min } E[\rho] \quad (\text{II.20})$$

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 :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.21})$$

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 :

$$V_{eff}[\rho(\vec{r})] = V_{ext} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.22})$$

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

$$V_{XC}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II.23})$$

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

$$H_{KS}\varphi_{i(\vec{r})} = \left[\frac{-\hbar^2}{2m_e} + V_{eff}(\vec{r}) \right] \varphi_{i(\vec{r})} = \varepsilon_i \varphi_{i(\vec{r})} ; i=1,\dots,N \quad (\text{II.24})$$

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

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_{i(\vec{r})}|^2 \quad (\text{II.25})$$

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.21) 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)**.

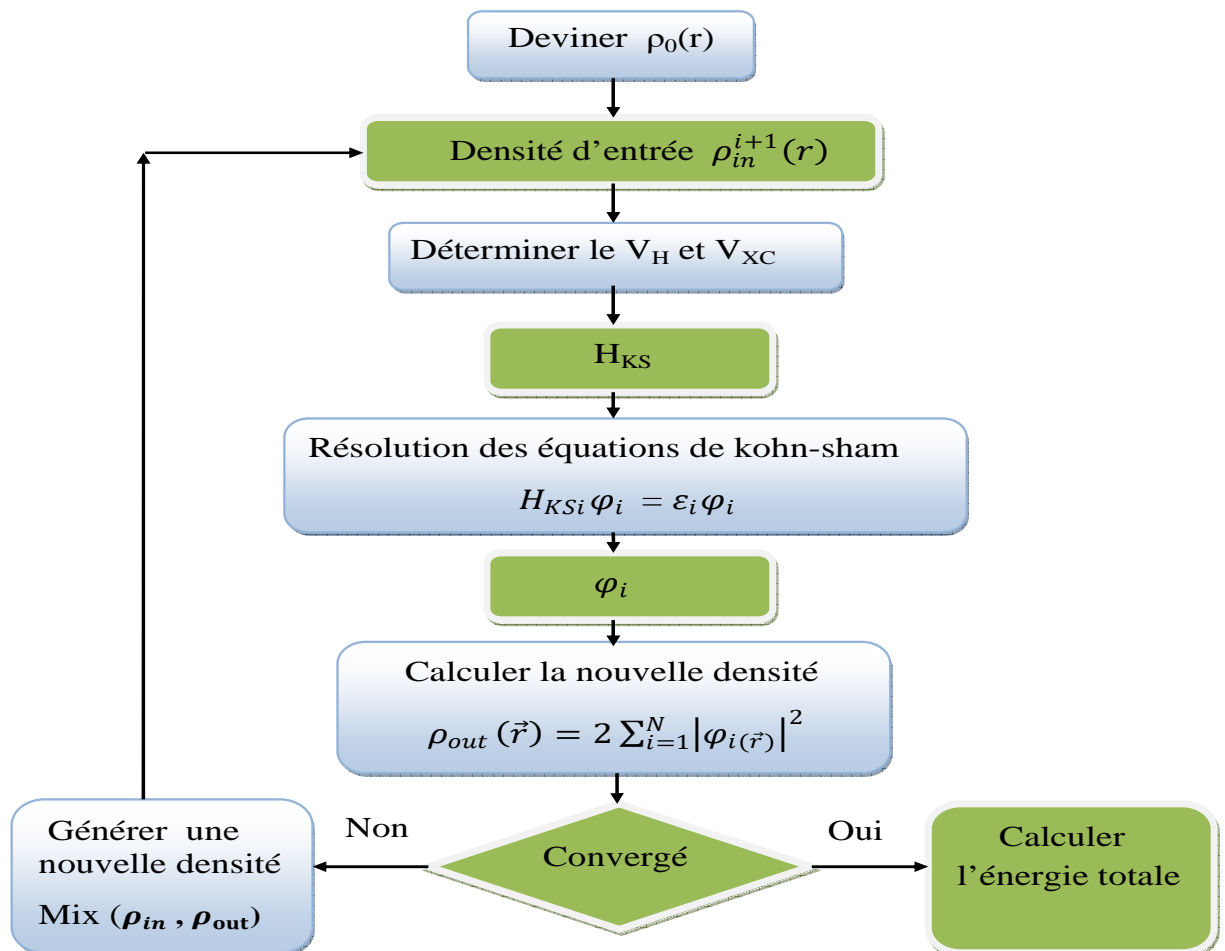


Figure II.1: Le cycle self-consistent dans le calcul de la fonctionnelle de densité.

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 :

$$E_{XC}[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_{XC}([\rho], r) dr \quad (\text{II.26})$$

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 $\epsilon_{XC}([\rho], \mathbf{r})$. Donc 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 :

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int \rho \epsilon_{xc}(r) d^3 \quad (\text{II.27})$$

Où $\varepsilon_{xc}(r)$ 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 $\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$ comme une fonctionnelle locale de la densité électronique $\rho(r)$, c'est-à-dire qu'elle dépend de la densité en r :

$$\varepsilon_{xc}[\rho(r)] = \varepsilon_{hom}[\rho(r)] \quad (\text{II.28})$$

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 $v_{xc}^\alpha(r)$, 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 $\varepsilon_{xc}(\rho^\uparrow(r), \rho^\downarrow(r))$ ainsi définit en l'approximation de la LSDA à l'énergie d'échange - corrélation de la manière suivant :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow] = \int d^3r \rho(r) \varepsilon_{xc}^{hom}(\rho^\uparrow, \rho^\downarrow) \quad (\text{II.29})$$

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 :

$$\nabla^2 + v_{eff}^\uparrow(\vec{r}) - \varepsilon_i^\uparrow(\vec{r}) = 0 \quad (\text{II.30})$$

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

Dans les deux équations (II.30) et (II.31) 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 :

$$v_{eff}^\downarrow(\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}) + \frac{E_{xc}(\uparrow, \downarrow)}{d\rho^\uparrow(\vec{r})} \quad (\text{II.32})$$

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

II.8.2 L'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 :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int f(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \nabla\rho_{\uparrow}, \nabla\rho_{\downarrow}) dr \quad (\text{II.34})$$

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

$$E_{XC}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = E_X^{GGA}[\rho, \nabla\rho] + E_C^{GGA}[\rho, \nabla\rho] \quad (\text{II.35})$$

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

$c_{j,k,G}$ les composantes des vecteurs propres associés. On déduit de ce calcul une densité électronique de sortie au pas i :

$$n_i^{sortie}(\mathbf{r}) = \sum_{k \in \{k\}_{MP}} \left[\sum_j |\phi_{j,k,i}(\mathbf{r})|^2 \right] \quad (\text{II.36})$$

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

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 $n_{i+1}^{sortie}(\mathbf{r})$:

$$n_{i+1}^{entrée}(\mathbf{r}) = \alpha n_i^{entrée}(\mathbf{r}) + (1 - \alpha) n_{i+1}^{sortie}(\mathbf{r}) \quad (\text{II.37})$$

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 :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{\frac{1}{2}} U_l(R)} \sum_G C_G (K + \vec{G}) \cdot R Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{III.3})$$

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 $(H - \epsilon S)=0$. 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.

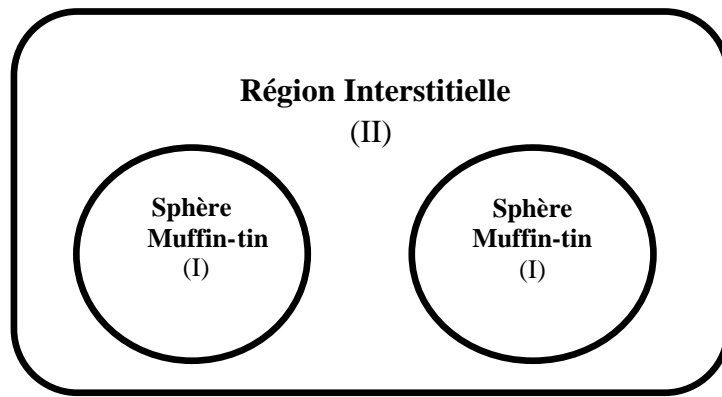


Figure III.1 : Schéma de la division de la maille en région de sphères atomiques (région (I)) et une région interstitielle (région (II)).

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 :

$$\varphi(r) = \begin{cases} 0 \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(\vec{r}_i, E_{1,l}) + B_{lm} U_l(\vec{r}_i, E_{1,l}) + C_{lm} U_l(\vec{r}_i, E_{2,l})] Y_{lm}(\vec{r}_i) \end{cases} \quad (\text{III.6})$$

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 $K^{\vec{}}$ 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.....).

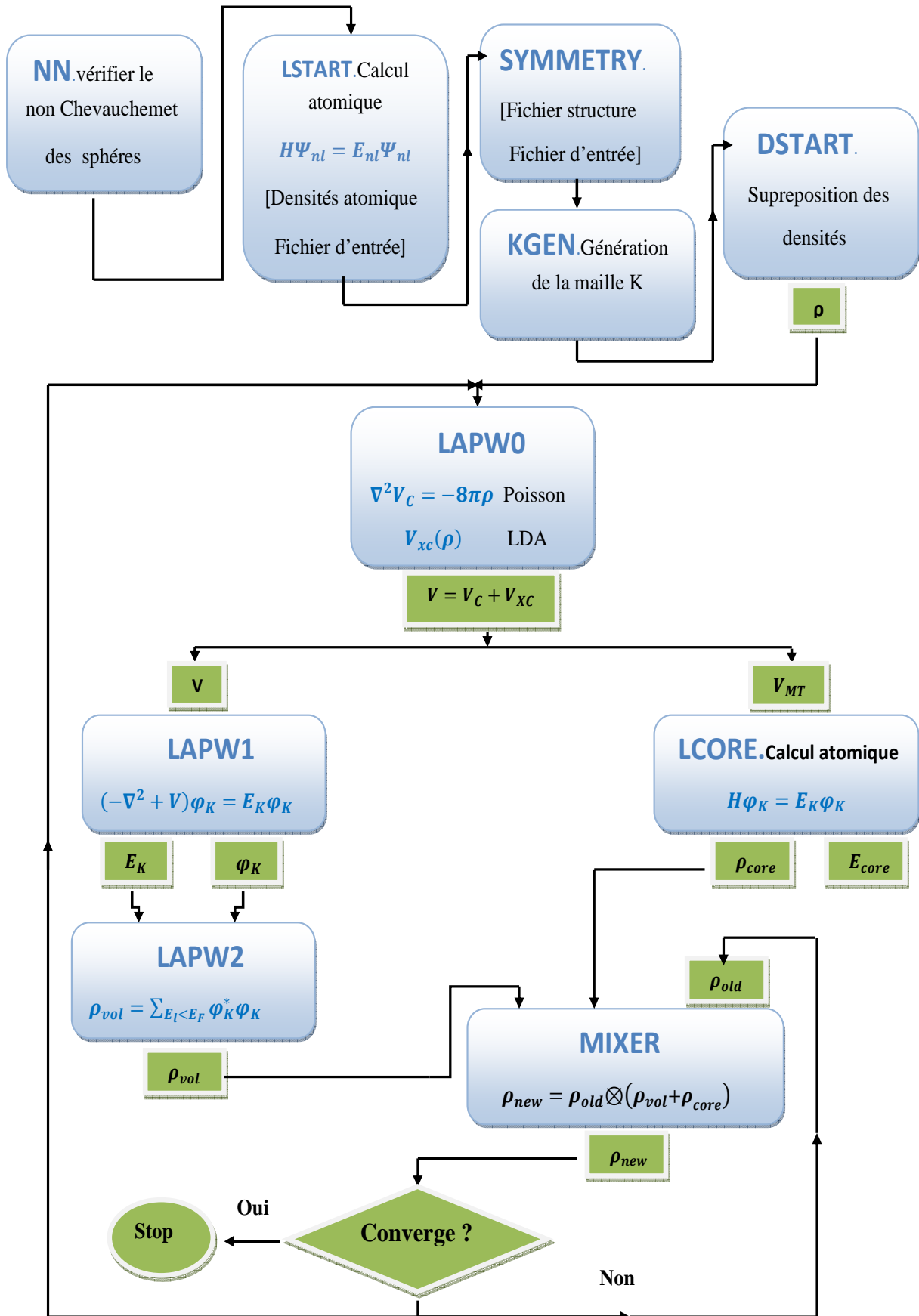


Figure III.2: Organisation des programmes dans Wien2K.

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 du calcul

L'objectif principal de notre étude est la détermination des propriétés structurales, mécaniques, électroniques et optiques d'une série de matériaux chalcopyrites (AgGaTe_2 , AgInSe_2 , AgFeS_2 , CuAlS_2 , CuGaSe_2 , CuInTe_2) qui ont été choisis selon leurs importances technologiques, ou bien à cause de l'absence d'informations sur leurs comportements physiques. Plusieurs approches et méthodes théoriques ont été utilisées pour la réalisation de ce travail et chacune d'elles est basée sur des choix des paramètres d'entrée pour assurer une bonne précision des résultats et leurs obtentions dans un temps relativement raisonnable. La méthode FP-(L)APW+lo [1,2] qui est implémentée dans le code WIEN2k [3,4] a été utilisée pour déterminer la phase magnétique la plus stable de AgFeS_2 , les propriétés structurales, élastiques et la plupart des propriétés optoélectroniques de tous les composés choisis. Pour cette méthode, on a utilisé la fonctionnelle semilocale GGA-PBE [5] pour le traitement de l'énergie d'échange-corrélation qui est connue par ses bonnes performances pour ce genre d'étude. Les rayons R_{MT} qui ont été choisie pour les différents atomes sont montrés dans le **Tableau IV.1**. Pour assurer un nombre consistant d'ondes planes, on a opté pour une valeur de 8.5 pour $R.K_{\text{max}}$ généralisée pour tous les composés, nous rappelons que cette valeur est proche de la limite qui est de 9 pour la méthode APW+lo. La valeur maximale du paramètre l qui est important pour la conception des ondes partielles dans les sphères atomiques est $l_{\text{max}}=10$. $G_{\text{max}}=12$ a été choisi comme module maximale pour le vecteur G pour l'expansion de Fourier de la densité de charge. L'énergie a été choisie comme critère de convergence pour les cycles SCF pour une valeur limite de 10^{-5} Ry. Pour assurer un maillage dense de la première zone de Brillouin irréductible (IBZ) [6] dans le but d'assurer une précision élevée des résultats, le nombre de k-points pour chaque matériau, et pour chaque phase magnétique pour AgFeS_2 , a été choisie par un test de convergence, et les valeurs adoptées sont aussi regroupées dans **Tableau IV.1**. Nous rappelons que l'orientation des spins atomiques pour le

cas antiferromagnétique nécessite une cassure de la symétrie cristalline, ce qui par conséquent réduit le nombre des opérations de symétrie et augmente considérablement le temps de calcul. De ce fait, pour ces phases magnétiques, un choix réduit des k-points est largement suffisant.

Tableau IV.1 : les valeurs adoptées des paramètres d'entrée : $R.K_{max}$, Nombre de K-Points, les rayons muffin-tin R_{MT} , pour les différents matériaux choisis et pour les différentes phases magnétiques étudiées «AFM1, AFM2, FM et NM» du composé $AgFeS_2$.

| Composé | $R.K_{max}$ | K-Points | | R_{MT} | |
|------------|-------------|----------|------|----------|------|
| | | | | | |
| $AgGaTe_2$ | 8.5 | 1200 | | Ag | 2.20 |
| | | | | Ga | 2.10 |
| | | | | Te | 2.15 |
| $AgInSe_2$ | 8.5 | 1200 | | Ag | 2.20 |
| | | | | In | 2.10 |
| | | | | Se | 2.15 |
| $CuAlS_2$ | 8.5 | 1500 | | Cu | 2.10 |
| | | | | Al | 1.75 |
| | | | | S | 1.80 |
| $CuGaSe_2$ | 8.5 | 1500 | | Cu | 2.15 |
| | | | | Ga | 2.10 |
| | | | | Se | 2.10 |
| $CuInTe_2$ | 8.5 | 150 | | Cu | 2.20 |
| | | | | In | 2.10 |
| | | | | Te | 2.15 |
| $AgFeS_2$ | 8.5 | NM | 1500 | Ag | 2.20 |
| | | FM | 3000 | Fe | 2.10 |
| | | AFM1 | 800 | S | 1.80 |
| | | AFM2 | 800 | S | 1.80 |

IV.2. Propriétés structurales

Les propriétés structurales des chalcopyrites qu'on a choisies ont été déjà déterminées antérieurement par plusieurs travaux expérimentales et théoriques, mais pour atteindre les objectifs de notre thèse, il est important de se baser sur des structures relaxées, pour, d'une part, valider les résultats antérieurs et confirmer la précision de la méthode adoptée (FP-(L)-APW+lo et la fonctionnelle GGA-PBE) ainsi que le choix des paramètres d'entrée, et d'autre part, pour préparer les fichiers des structures relaxées afin de les utiliser comme fichiers d'entrée pour le reste des propriétés envisagées pour notre travail.

Nous rappelons que l'étude des propriétés structurales est basée principalement sur la détermination des paramètres de réseau ainsi que celle des paramètres internes. Pour une structure tétragonale qui possède un paramètre interne comme le cas des structures chalcopyrites des matériaux choisis, l'étude structurale est basée sur trois étapes nécessaires :

- a. La première étape est de déterminer la valeur optimale du rapport c/a et ceci par l'étude de sa variation en fonction de l'énergie totale de la maille élémentaire des différents composés étudiés, car cette valeur optimale correspond au minimum de cette variation ($E=F(c/a)$) après son ajustement polynomial. **Figure (IV.1→IV.5).a** et **Figures IV.6.a→d** montrent les variations du rapport c/a des différents matériaux choisis ainsi que leurs ajustements polynomiaux par des différents ordres.
- b. Une fois que les valeurs optimales du rapport c/a sont obtenues, l'étape suivante est d'effectuer une relaxation des cellules élémentaires des différents chalcopyrites ABC_2 choisies par une variation de la position, selon la direction x , de l'atome $C=S,Se,Te$ de chaque composé (le paramètre interne « $x_{S,Se,Te}$ »), et cette variation se fait au voisinage de la valeur d'équilibre, pour chaque composé, qui correspond aussi à son minimum

d'énergie. Cette procédure se fait automatiquement par le programme mixer [7] intégré dans le code WIEN2k.

- c. Finalement, tous ces paramètres déterminés dans les étapes précédentes (rapport c/a et paramètres internes « $x_{S,Se,Te}$ ») sont adoptés pour la détermination des paramètres de réseaux (a_0 et c_0), module de compressibilité B_0 de l'équilibre statique et sa pression dérivative B' , par l'ajustement des variations des énergies des cellules élémentaires des chalcopyrites étudiées en fonction de leurs volumes $E=F(V)$ par l'équation de Murnaghan [8] donnée par l'expression suivante :

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

Les différentes variations des énergies des cellules élémentaires des chalcopyrites étudiées en fonction de leurs volumes $E=F(V)$ sont montrées dans les **Figure (IV.1 →IV.5).b**.

Dans ce travail, l'un des matériaux ciblés est AgFeS_2 qui a fait l'objet de ce travail et a été publié [9], d'où, on a conclu que sa phase magnétique la plus stable est parmi les informations qui restent toujours méconnues, d'où sa prédiction compte parmi les objectifs principaux de cette étude. De ce fait, pour ce composé, la détermination de la phase magnétique la plus stable est aussi basée sur les trois procédures citées auparavant, mais elles doivent s'effectuer pour de différentes phases magnétiques : de ce fait, AgFeS_2 a été étudié dans les phases : non-magnétique NM, ferromagnétique FM et deux phases antiferromagnétiques qu'on note respectivement par : AFM1 et AFM2. Pour la phase non magnétique NM, tous les atomes sont considérés non magnétiques tandis que pour la phase ferromagnétique FM, tous les spins atomiques sont orientés vers la même direction (direction-z). Pour les deux phases antiferromagnétiques, les spins atomiques sont orientés

antiparallèlement dans deux configurations différentes, dont l'une d'entre elles (AFM1) est la même que celle du composé CuFeS_2 [10,11]. Les différentes orientations des spins atomiques sont montrées dans la **Figure IV.7** qui est obtenue par le logiciel VESTA [12]. Les variations $E=F(V)$ des différentes phases magnétiques (AFM1, AFM2, FM et NM) du composé AgFeS_2 sont montrées dans la **Figure IV.6.e**; d'où, on peut constater que la phase AFM1 est celle qui possède le minimum global d'énergie de la cellule élémentaire, ce qui permet de constater qu'elle représente la phase magnétique la plus stable de AgFeS_2 .

Les résultats structuraux (a_0 , c_0 , B_0 , B' ainsi que E_0) obtenus des différents matériaux choisis sont regroupés dans le **Tableau IV.2**, d'où les constatations les plus importantes qu'on peut signaler sont :

- ✓ Les valeurs des paramètres de réseaux a_0 et c_0 du composé CuAlS_2 sont très proches des valeurs expérimentales, tandis que pour les autres matériaux, les valeurs obtenues sont légèrement différentes par rapport aux valeurs expérimentales. Ces légères différences peuvent être justifiées par le fait que GGA-PBE ne tient pas compte des faibles interactions de type van-der-Waals qui sont très contributives dans les structures chalcopyrites [13], et par l'absence d'autres résultats expérimentaux pour confirmations. Néanmoins, les valeurs obtenues sont très proches de la plupart des valeurs théoriques trouvées qui sont obtenues par la même famille de la fonctionnelle GGA. Pour le composé AgFeS_2 , on signale l'absence des résultats théoriques de comparaison pour les paramètres de réseaux a_0 et c_0 et les valeurs trouvées pour la phase AFM1 sont similaires aux valeurs expérimentales de comparaison.
- ✓ Par comparaison, les valeurs obtenues des rapports c/a ainsi que celles des paramètres internes, s'accordent parfaitement avec les valeurs expérimentales et théoriques trouvées. Pour ces grandeurs physiques, on note l'absence des résultats expérimentaux de comparaison des rapports c/a pour les composés : AgGaTe_2 , et AgInSe_2 , et

l'absence des résultats expérimentaux de comparaison pour le paramètre interne x_S pour le composé AgFeS_2 .

- ✓ Pour le module de compressibilité B_0 et sa pression dérivative B' , les valeurs obtenues sont aussi proches des valeurs théoriques trouvées, tandis qu'on note une absence totale des résultats expérimentaux de comparaison.
- ✓ Pour le composé AgFeS_2 , le **Tableau IV.2** contient les différentes valeurs des énergies totales minimales des différentes phases magnétiques (AFM1, AFM2, FM et NM), d'où on remarque que la valeur de la phase AFM1 est largement plus basse en comparaison avec les autres phases ce qui confirme les remarques qu'on a mentionnées pour la **Figure IV.6.e** que la phase AFM1 est celle la plus stable pour ce composé et qui sera adoptée pour le reste des propriétés envisagées dans ce travail.

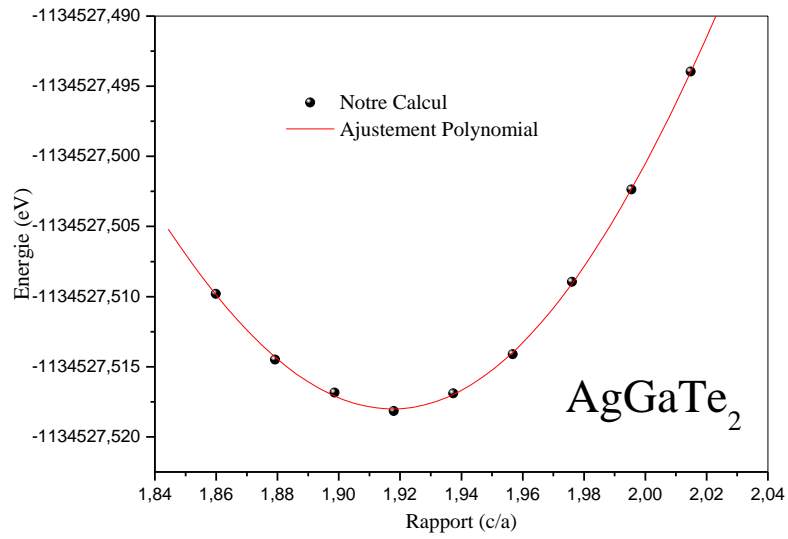


Figure IV.1-a : La variation de l'énergie totale en fonction du rapport « c/a » du composé AgGaTe₂.

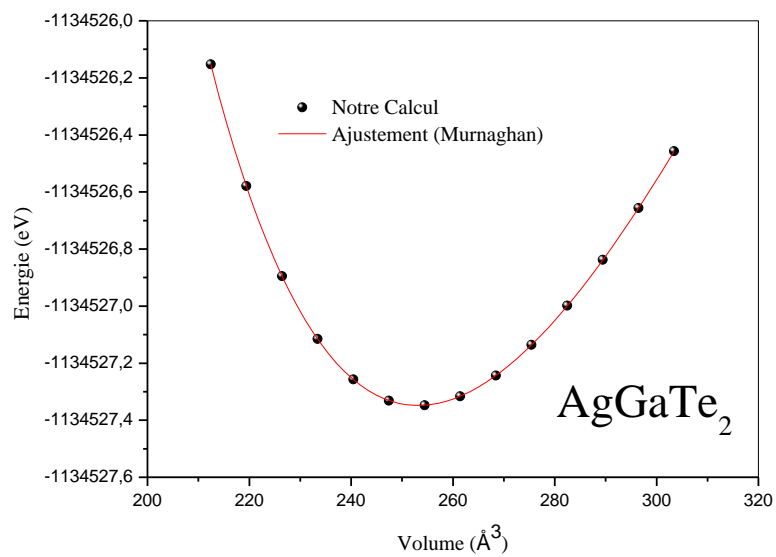


Figure IV.1-b : La variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire du composé AgGaTe₂.

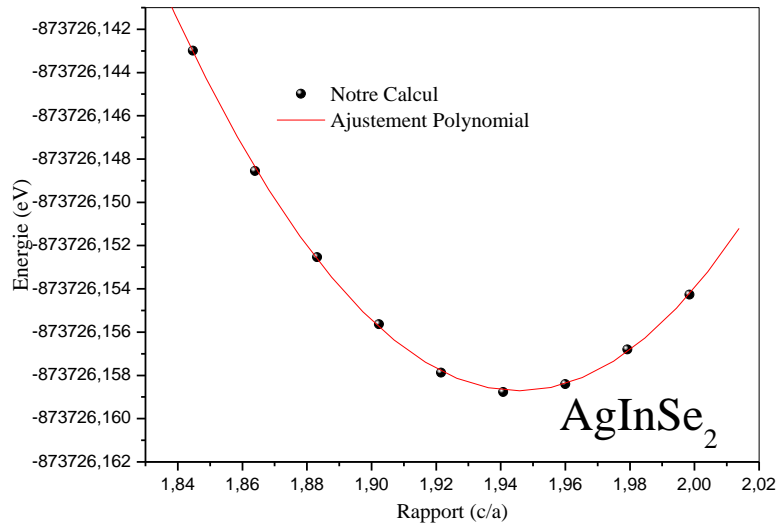


Figure IV.2-a : La variation de l'énergie totale en fonction du rapport « c/a » du composé AgInSe₂.

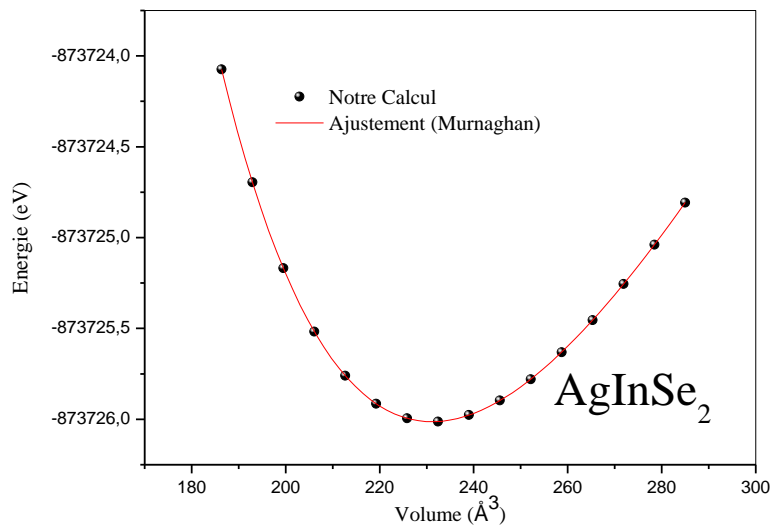


Figure.IV.2-b: La variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire du composé AgInSe₂.

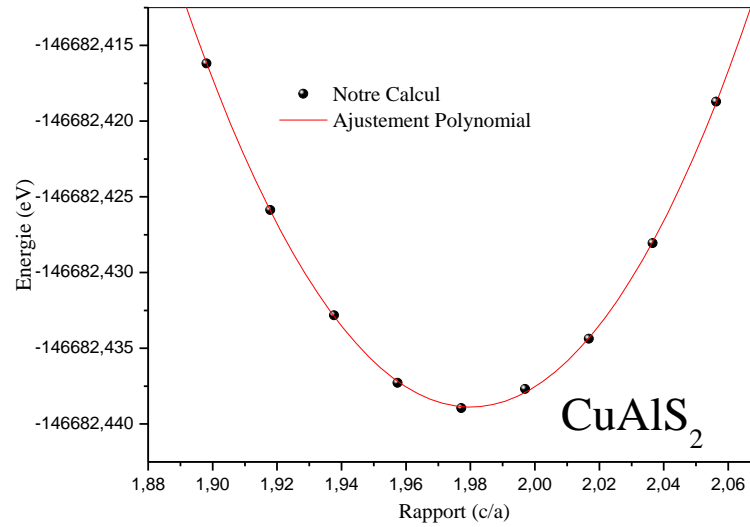


Figure IV.3-a : La variation de l'énergie totale en fonction du rapport « c/a » du composé CuAlS₂.

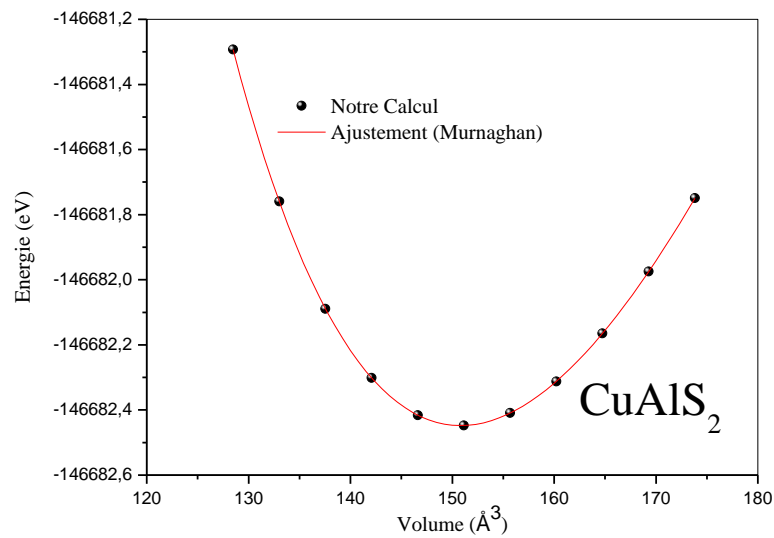


Figure IV.3-b : La variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire du composé CuAlS₂.

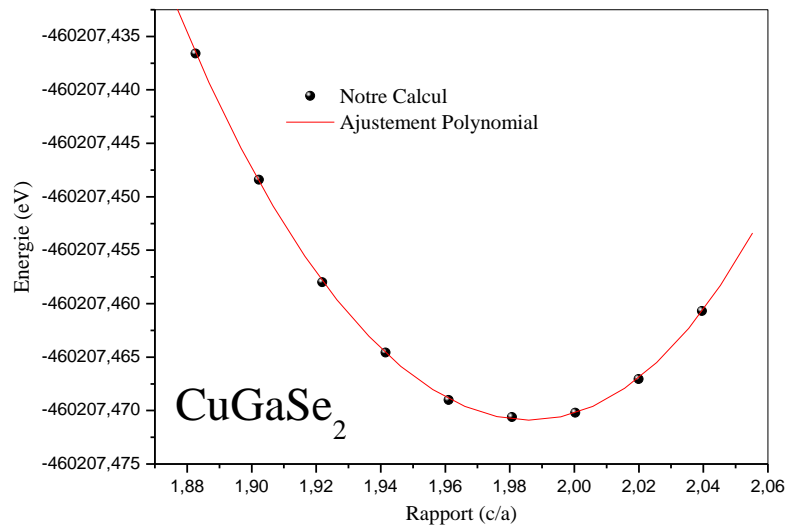


Figure IV.4-a : La variation de l'énergie totale en fonction du rapport « c/a » du composé CuGaSe₂.

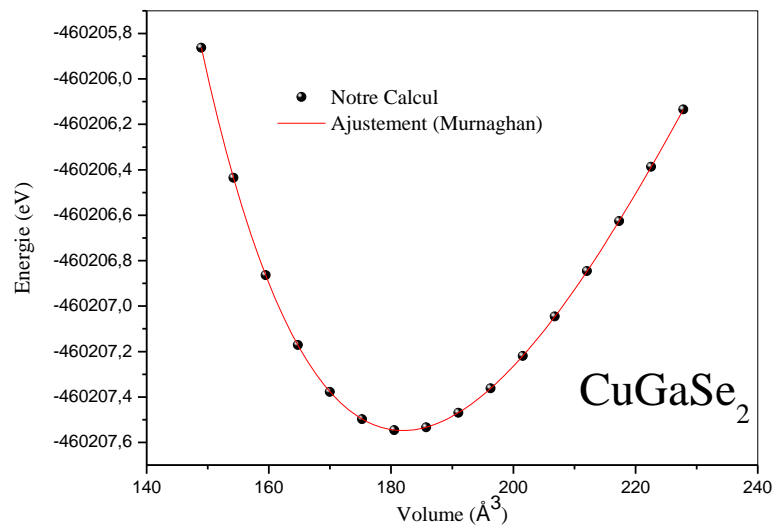


Figure IV.4-b : La variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire du composé CuGaSe₂.

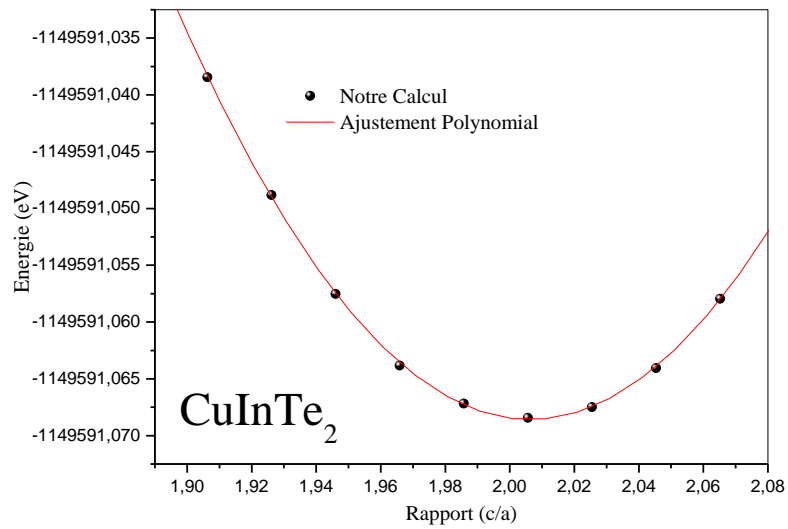


Figure IV.5-a : La variation de l'énergie totale en fonction du rapport « c/a » du composé CuInTe₂.

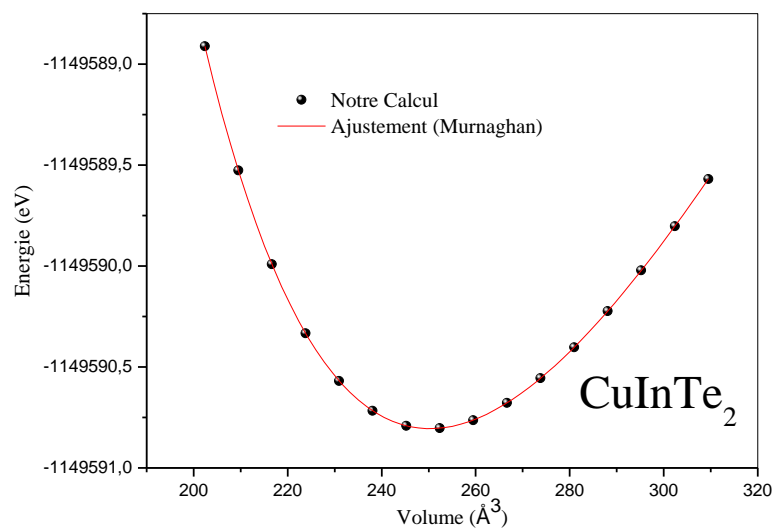


Figure IV.5-b : La variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire du composé CuInTe₂.

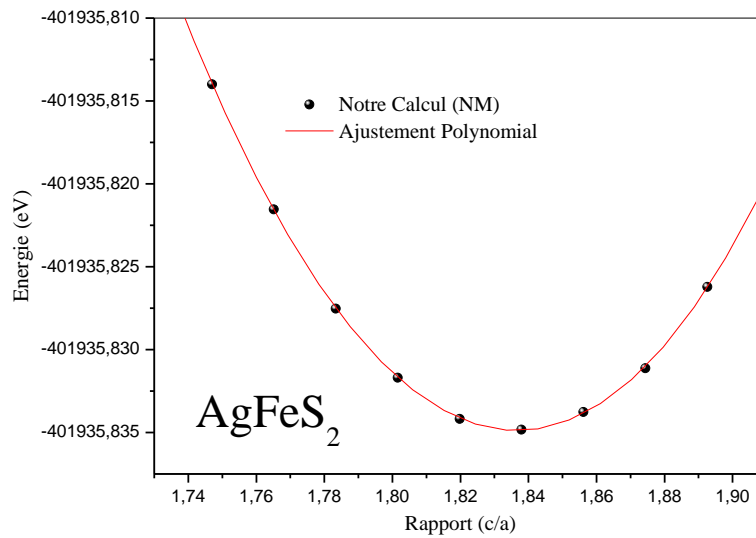


Figure IV.6-a : La variation de l'énergie totale en fonction du rapport « c/a » du composé AgFeS₂ dans la phase non-magnétique NM.

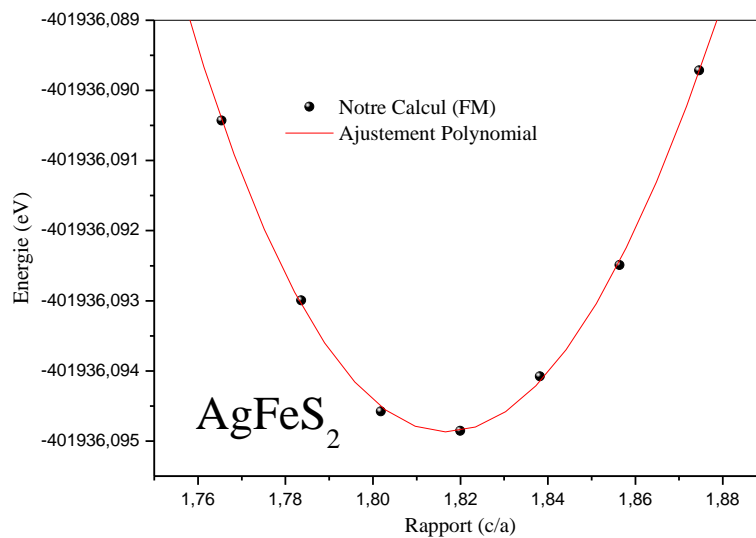


Figure IV.6-b : La variation de l'énergie totale en fonction du rapport « c/a » du composé AgFeS₂ dans la phase ferromagnétique FM.

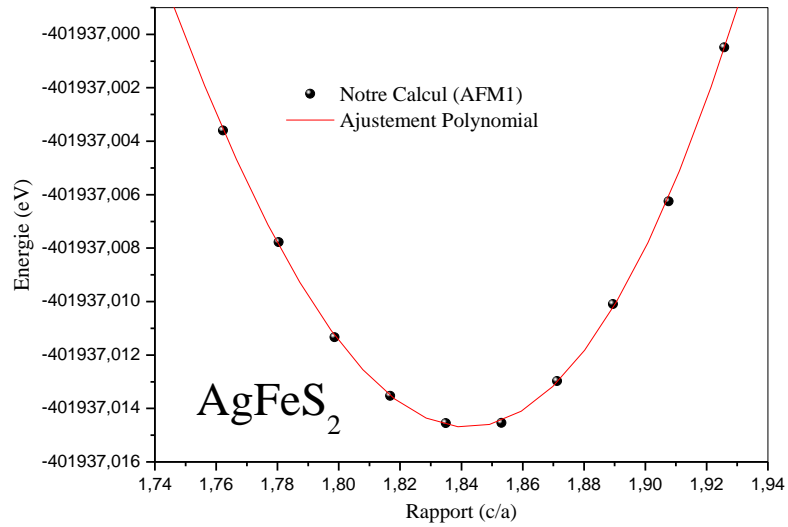


Figure IV.6-c : La variation de l'énergie totale en fonction du rapport « c/a » du composé AgFeS_2 dans la phase antiferromagnétique AFM1.

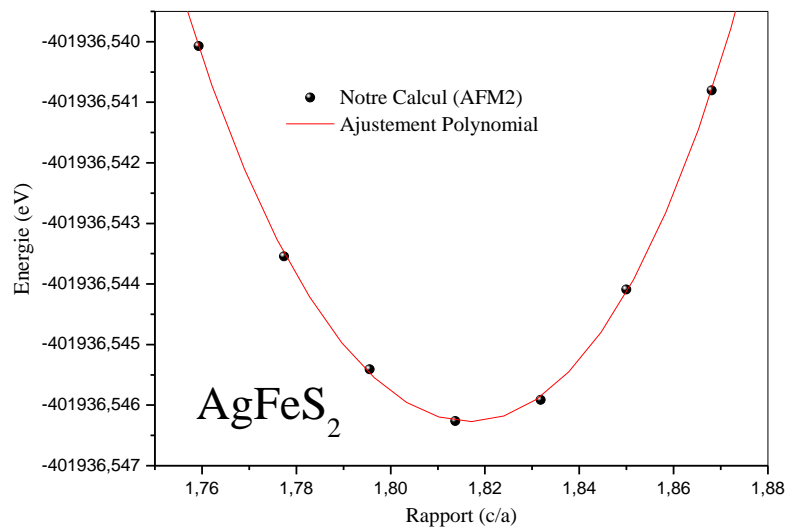


Figure IV.6-d : La variation de l'énergie totale en fonction du rapport « c/a » du composé AgFeS_2 dans la phase antiferromagnétique AFM2.

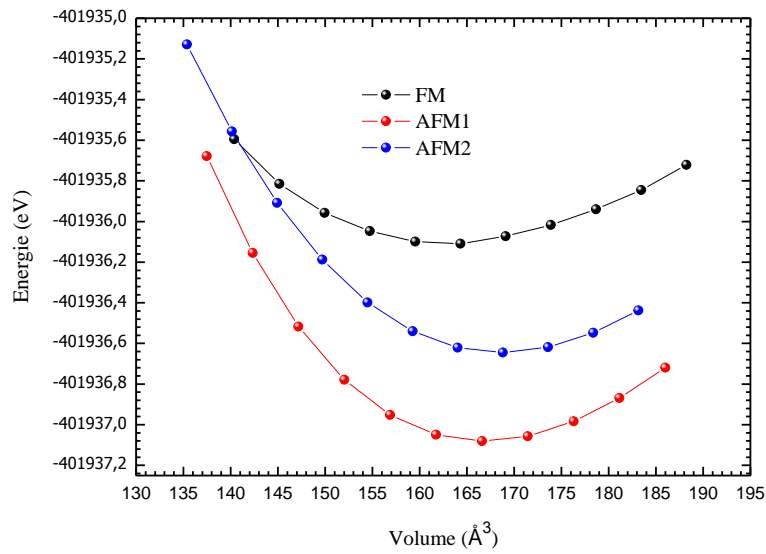


Figure.IV.6-e : La variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire du composé AgFeS_2 dans les phases magnétiques: Ferromagnétique (FM), Antiferromagnétique (AFM1) et Antiferromagnétique (AFM2).

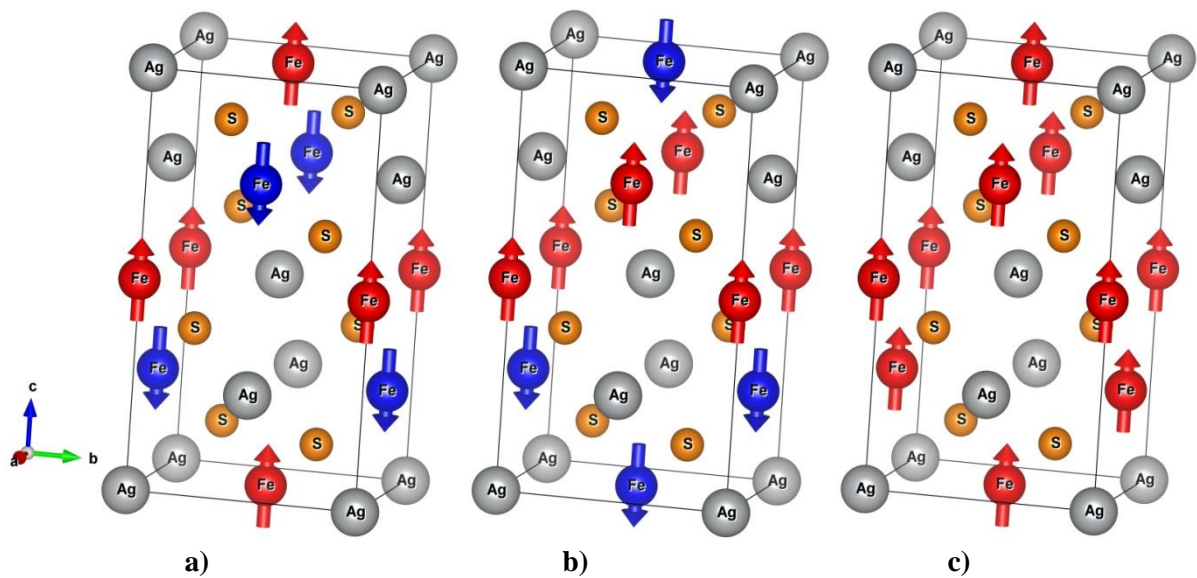


Figure IV.7 : Représentation des orientations des spins atomiques pour les phases magnétiques a) AFM1, b) AFM2 et c) FM de la chalcopyrite AgFeS_2 .

Tableau IV.2 : Les valeurs obtenues des paramètres de maille (a_0 et c_0) (Å), le rapport c/a , le paramètre interne ($x_{S,Se,Te}$), le module de compressibilité B_0 (GPa), sa pression dérivative B' et l'énergie totale de la maille élémentaire E_0 (eV) des composés chalcopyrites ; AgGaTe₂, AgInSe₂, CuAlS₂, CuGaSe₂, CuInTe₂ et des différentes phases magnétique du composé AgFeS₂.

| | Référence | a_0 | c_0 | c/a | $x_{S,Se,Te}$ | B_0 | B' | E_0 | |
|----------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|---------------------|-----------------------|---------------------|--------------------|-----------------|-----------------|
| AgGaTe ₂ | Notre travail | 6.41553 | 12.30200 | 1.917534 | 0.2645 | 41.3383 | 5.0091 | -1134527.348919 | |
| | Autres calculs | 6.469 ¹⁴ | 12.284 ¹⁴ | -- | 0.271 ¹⁴ | -- | -- | -- | |
| | | 6.28 ¹⁵ | 12.10 ¹⁵ | -- | 0.268 ¹⁵ | 53 ¹⁵ | 3.90 ¹⁵ | -- | |
| | | 6.42736 ¹⁶ | 12.3361 ¹⁶ | -- | 0.27601 ¹⁶ | -- | -- | -- | |
| Expérimentale | 6.394 ¹⁷ | 12.25 ¹⁷ | -- | 0.27 ¹⁷ | -- | -- | -- | | |
| | | 6.288 ¹⁴ | 11.940 ¹⁴ | -- | 0.260 ¹⁴ | -- | -- | -- | |
| AgInSe ₂ | Notre travail | 6.19344 | 12.05033 | 1.945660 | 0.2511 | 47.0636 | 4.9843 | -873726.014844 | |
| | Autres calculs | 6.263 ¹⁴ | 12.036 ¹⁴ | -- | 0.262 ¹⁴ | -- | 4.75 ¹⁹ | -- | |
| | | 6.16 ¹⁸ | -- | 1.93 ¹⁸ | 0.26 ¹⁸ | -- | -- | -- | |
| | | 6.086 ¹⁹ | 11.80 ¹⁹ | -- | 0.265 ¹⁹ | 54 ¹⁹ | -- | -- | |
| Expérimentale | 6.104 ¹⁴ | 11.712 ¹⁴ | -- | 0.258 ¹⁴ | -- | -- | -- | | |
| | | 6.1038 ²⁰ | 11.7118 ²⁰ | -- | 0.25845 ²⁰ | -- | -- | -- | |
| CuAlS ₂ | Notre travail | 5.34063 | 10.57458 | 1.980023 | 0.2561 | 83.4064 | 4.6071 | -146682.448263 | |
| | Autres calculs | 5.344 ²¹ | 10.534 ²¹ | 1.971 ²¹ | 0.258 ²¹ | -- | -- | -- | |
| | | 5.2816 ²² | 10.4429 ²² | -- | -- | -- | -- | -- | |
| | | 5.329 ²³ | -- | 2.002 ²³ | 0.2548 ²³ | 84.26 ²³ | -- | -- | |
| Expérimentale | 5.33 ²⁴ | 10.53 ²⁴ | -- | -- | -- | -- | -- | | |
| | 5.3336 ²⁵ | 10.444 ²⁵ | -- | 0.268 ²⁵ | -- | -- | -- | | |
| | 5.334 ²⁶ | 10.444 ²⁶ | 1.958 ²⁶ | 0.275 ²⁶ | -- | -- | -- | | |
| CuGaSe ₂ | Notre travail | 5.67974 | 11.28016 | 1.986036 | 0.2432 | 61.4423 | 4.8996 | -460207.54929 | |
| | Autres calculs | 5.609 ¹⁴ | 11.147 ¹⁴ | -- | 0.244 ¹⁴ | -- | -- | -- | |
| | | 5.581 ²⁷ | 11.097 ²⁷ | -- | 0.241 ²⁷ | 69.67 ³⁸ | -- | -- | |
| | | 5.588 ²⁸ | -- | 1.986 ²⁸ | -- | 64.0 ³⁸ | -- | -- | |
| 5.6243 ²⁹ | | 11.2715 ²⁹ | 2.00 ²⁹ | 0.242 ²⁹ | 61.64 ⁵⁹ | 5.25 ⁵⁹ | -- | | |
| Expérimentale | 5.614 ¹⁴ | 11.022 ¹⁴ | -- | 0.259 ¹⁴ | -- | -- | -- | | |
| | 5.610 ³⁰ | 11.00 ³⁰ | 1.96 ³⁰ | -- | -- | -- | -- | | |
| CuInTe ₂ | Notre travail | 6.29506 | 12.62991 | 2.006321 | 0.2137 | 43.6130 | 5.0249 | -1149590.80688 | |
| | Autres calculs | 6.340 ¹⁴ | 12.714 ¹⁴ | -- | 0.223 ¹⁴ | -- | -- | -- | |
| | | 6.300 ²³ | -- | 2.00 ²³ | 0.2139 ²³ | 47.39 ²³ | -- | -- | |
| | | 6.316 ³¹ | 12.676 ³¹ | -- | -- | -- | -- | -- | |
| Expérimentale | 6.194 ¹⁴ | 12.416 ¹⁴ | -- | 0.222 ¹⁴ | -- | -- | -- | | |
| | 6.17 ³⁰ | 12.34 ³⁰ | 2.00 ³⁰ | -- | -- | -- | -- | | |
| | 6.1944 ³² | 12.4157 ³² | -- | -- | -- | -- | -- | | |
| | 6.161 ³³ | 12.360 ³³ | 2.00 ³³ | 0.225 ³³ | -- | -- | -- | | |
| AgFeS ₂ | Notre travail | NM | 5.5326 | 10.1613 | 1.8366 | 0.3191 | 85.5673 | 4.8121 | -401935.9719968 |
| | | FM | 5.6366 | 10.2405 | 1.8168 | 0.3003 | 40.4228 | 4.7302 | -401936.1056032 |
| | | AFM1 | 5.7108 | 10.3576 | 1.8137 | 0.2888 | 60.6823 | 1.6098 | -401937.0809952 |
| | | AFM2 | 5.6581 | 10.4219 | 1.8419 | 0.2964 | 63.4124 | 4.0345 | -401936.6464004 |
| | Autres calculs | -- | -- | -- | 0.293 ³⁷ | 72.98 ³⁸ | -- | -- | |
| | Expérimentale | 5.67 ³³ | 10.32 ³³ | 1.82 ³³ | -- | -- | -- | -- | |
| 5.66 ³⁴ | | 10.30 ³⁴ | -- | -- | -- | -- | -- | | |
| 5.4371 ³⁵ | | 10.8479 ³⁵ | -- | -- | -- | -- | -- | | |
| 5.67 ³⁶ | | 10.32 ³⁶ | -- | -- | -- | -- | -- | | |

IV.3. Propriétés élastiques et stabilité mécanique

Dans cette partie de notre travail, on se focalise sur le comportement élastique des chalcopyrites choisies, car, cette étude permet de fournir des informations très précieuses sur la stabilité mécanique, l'anisotropie élastique, et la détermination de plusieurs paramètres

mécaniques et thermodynamiques liés. Cette étude a été aussi classée parmi les objectifs de ce travail car à notre connaissance, la littérature scientifique ne dispose d'aucune information sur l'élasticité, la stabilité mécanique ou bien l'anisotropie élastique de AgFeS_2 et d'un manque de plusieurs informations expérimentales et théoriques de ces propriétés pour AgGaTe_2 , AgInSe_2 , CuAlS_2 , CuGaSe_2 et CuInTe_2 . Dans ce travail, on a opté pour le modèle élastique pour étudier ces propriétés. Cette étude est basée principalement sur la détermination des constantes élastiques C_{ij} des différents composés choisis, d'où on a utilisé le modèle théorique implémenté dans le package IRelast [39,40], qui est compatible avec le code WIEN2k, pour les déterminer. Nous rappelons qu'une structure tétragonale possède sept constantes élastiques notés respectivement : C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} , C_{66} et C_{16} et pour une structure chalcopyrite de groupe d'espace $\bar{I}42d$, et vu le nombre relativement élevé des opérations de symétrie ; la constante $C_{16}=0$ [41].

Selon le modèle théorique adopté pour cette étude, la détermination des constantes élastiques C_{ij} est basée sur l'application de six distorsions D_i qui sont représentées par des matrices de déformations, et qui sont respectivement :

- a. Trois déformations D_1 , D_2 et D_3 qui appliquent des contraintes selon les directions de a, b et c de la cellule élémentaire, et qui sont donné par les matrices de déformations suivantes :

$$D_1 = \begin{bmatrix} 1+\delta & 0 & 0 \\ 0 & 1+\delta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (\text{IV.2})$$

$$D_2 = \begin{bmatrix} 1+\delta & 0 & 0 \\ 0 & 1+\delta & 0 \\ 0 & 0 & 1/(1+\delta)^2 \end{bmatrix} \quad (\text{IV.3})$$

$$D_3 = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1+\delta \end{bmatrix} \quad (\text{IV.4})$$

Ces trois déformations préservent la symétrie tétragonale sans préservation du volume de la maille par celles D_1 et D_3 .

- b. Deux autres distorsions D_4 et D_6 qui changent la symétrie tétragonale en orthorhombique et une autre distorsion D_5 qui la change en monoclinique, leurs matrices de déformations sont données respectivement par :

$$D_4 = \begin{bmatrix} \left(\frac{1+\delta}{1-\delta}\right)^{\frac{1}{2}} & 0 & 0 \\ 0 & \left(\frac{1-\delta}{1+\delta}\right)^{\frac{1}{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (\text{IV.5})$$

$$D_5 = \begin{bmatrix} 1 & 0 & \delta \\ 0 & 1 & \delta \\ \delta & \delta & 1+\delta^2 \end{bmatrix} \quad (\text{IV.6})$$

$$D_6 = \begin{bmatrix} (1+\delta^2)^{\frac{1}{2}} & \delta & 0 \\ \delta & (1+\delta^2)^{\frac{1}{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (\text{IV.7})$$

Toutes ces distorsions sont basées sur un intervalle de contraintes qui varient entre $-\delta_{\max}$ et $+\delta_{\max}$. Pour assurer que la contrainte soit suffisamment légère et pour assurer aussi que le matériau reste toujours dans l'intervalle de l'élasticité, $\delta_{\max} = 2\%$ a été adopté et qui représente le changement maximal de la maille selon la direction de l'application de la contrainte.

Les différentes constantes élastiques C_{ij} peuvent être déduites par un appariement entre, d'une part, les équations des ajustements polynomiaux à des différents ordres des variations de l'énergie totale de la maille élémentaire, des différentes chalcopyrites étudiées, en fonction de la contrainte appliquées δ selon chaque déformation D_i , et d'autre part, les équations théoriques de l'approche théorique utilisée de chaque déformation qui sont respectivement données par [39,40]:

$$E_{D1}(V,\delta) = E(V_0, \delta=0) + V_0 [(C_{11} + C_{12})\delta^2 + O(\delta^3)] \quad (\text{IV.8})$$

$$E_{D2}(V,\delta) = E(V_0, \delta=0) + V_0 [(C_{zz})\delta^2 + O(\delta^3)] \quad (\text{IV.9})$$

$$E_{D3}(V,\delta) = E(V_0, \delta=0) + V_0 [(C_{33}/2)\delta^2 + O(\delta^3)] \quad (\text{IV.10})$$

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

$$E_{D5}(V,\delta) = E(V_0, \delta=0) + V_0 [2(C_{66})\delta^2 + O(\delta^4)] \quad (\text{IV.12})$$

$$E_{D6}(V,\delta) = E(V_0, \delta=0) + V_0 [4(C_{44})\delta^2 + O(\delta^4)] \quad (\text{IV.13})$$

Avec;

$$C_{zz} = C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13} \quad (\text{IV.14})$$

Pour ces équations, $E_{Di}(V,\delta)$, $E(V_0, \delta=0)$ et V_0 représentent respectivement, l'énergie de la maille déformée par une distorsion D_i pour une contrainte δ , l'énergie de la maille sans contrainte et le volume de la maille sans contrainte.

Les **Figures IV.8→ IV.13** représentent les variations $E_{Di}(V,\delta)$ avec leurs ajustements polynomiaux. Les différentes valeurs des constantes élastiques C_{ij} de différentes chalcopyrites étudiées sont regroupées dans le **Tableau IV.3-a**, d'où on note l'absence des valeurs expérimentales de comparaison pour tous les matériaux étudiés ainsi-que l'absence des valeurs théoriques de comparaison pour AgFeS_2 .

Nous rappelons que notre objectif pour cette partie de notre travail est de confirmer la stabilité mécanique des différents composés étudiés, d'où, après détermination des constantes élastiques, pour qu'un matériau de structure chalcopyrite, de groupe d'espace $\bar{I}42d$, soit stable mécaniquement, il faut que ses constantes élastiques C_{ij} satisfassent les critères de la stabilité mécanique qui sont données par les expressions suivantes [42-44] :

$$C_{11} > |C_{12}|, \quad (C_{11} + C_{12})C_{33} > 2(C_{13})^2, \quad C_{44} > 0 \text{ et } C_{66} > 0 \quad (\text{IV.15})$$

Toutes les valeurs trouvées des constants élastiques satisfont ces critères de stabilité mécanique d'une structure tétragonale de groupe d'espace $\bar{I}42d$, ce qui indique que tous les composés étudiés sont stables mécaniquement dans la structure chalcopyrite, et que AgFeS_2 est stable mécaniquement dans la structure chalcopyrite et dans sa phase antiferromagnétique (AFM1).

D'autre part, d'après les résultats obtenus, on peut constater la présence d'un bon accord, ou bien de légères différences, entre les résultats obtenus et ceux trouvés antérieurement pour les composés AgGaTe_2 , CuGaSe_2 , CuInTe_2 , AgInSe_2 et CuAlS_2 . Cependant, pour les constantes élastiques diagonales C_{44} et C_{66} , on remarque une large différence entre nos résultats et les résultats existants. Vu l'absence des résultats expérimentaux, il est difficile de juger lesquelles de ces résultats est le plus précis, de ce fait, pour confirmer la précision de nos résultats, on a estimé les valeurs du module de compressibilité B_0 en utilisant les approximations théoriques de Voigt, Reuss et Hill [45,46] dont les expressions, pour le module de compressibilité B_0 , sont respectivement données par [45,46] :

$$B_V = \frac{1}{9}(2C_{11} + C_{33} + 2C_{12} + 4C_{13}) \quad (\text{IV.16})$$

$$B_R = \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2}{C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}} \quad (\text{IV.17})$$

$$B_H = \frac{B_V + B_R}{2} \quad (\text{IV.18})$$

Les différentes valeurs du modules de compressibilité qui sont obtenus sous la base des constantes élastiques, en utilisant les approximations théoriques de Voigt-Reuss-Hill sont regroupées dans le **Tableau IV.3-b**, d'où, on peut voir clairement qu'elles sont très proches entre elles, et très proches des valeurs obtenues dans la partie structurale par l'ajustement des variations de l'énergie totale en fonction du volume $E=F(V)$ par l'équation de Murnaghan, ce qui permet de confirmer la précision de nos résultats et celle du modèle théorique adopté dans ce travail pour le calcul des constantes élastiques C_{ij} . Pour le module de compressibilité B_0 , à notre connaissance, il existe des valeurs de comparaison, qui sont issues des travaux théoriques, seulement pour les composés AgGaTe_2 et CuGaSe_2 et qui sont généralement similaires aux valeurs qu'on a trouvées.

La connaissance des constantes élastiques C_{ij} permet la prédiction d'autres grandeurs mécaniques qui sont d'une grande importance tant pour les théoriciens que pour les expérimentateurs, telles que le module de Young E , le coefficient de Poisson ν et le module de cisaillement G . Dans notre travail, nous avons calculé les valeurs de ces grandeurs mécaniques en utilisant les approches de Reuss et Voigt ainsi-que leurs valeurs moyennes qui sont proposées par Hill dont les expressions sont respectivement données par **[45,46]**:

$$G_V = \frac{1}{15}(2C_{11} + C_{33} - C_{12} - 2C_{13} + 6C_{44} + 3C_{66}) \quad (\text{IV.19})$$

$$G_R = \frac{15}{(8S_{11} + 4S_{33} - 4S_{12} - 8S_{13} + 6S_{44} + 3S_{66})} \quad (\text{IV.20})$$

$$G_H = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (\text{IV.21})$$

Avec S_{ij} représentant les éléments de la matrice des souplesses qui représente la matrice inverse des constantes élastiques C , qui est donné par $S=C^{-1}$.

Pour calculer les valeurs du module de Young E et le coefficient de Poisson ν en utilisant les différentes approches (Reuss, Voigt and Hill), on peut utiliser leurs expressions qui sont respectivement données par [47-48]:

$$E_{V,R,H} = \frac{9G_{V,R,H} \times B_{V,R,H}}{G_{V,R,H} + 3B_{V,R,H}} \quad (\text{IV.22})$$

$$\nu_{V,R,H} = \frac{3B_{V,R,H} - E_{V,R,H}}{6B_{V,R,H}} \quad (\text{IV.23})$$

Les différentes valeurs du module de cisaillement G , du module de Young E et le coefficient de Poisson ν sont regroupées dans le **Tableau IV.3-b**. On note un manque total des résultats expérimentaux de comparaisons et les valeurs trouvées, pour les différents paramètres mécaniques (E , G et ν), sont trop dispersés, dont les différences varient entre faible et large, ces différences sont évidentes car elles sont justifiées par le fait que ces grandeurs mécaniques sont basées sur les constantes élastiques et vu les larges différences trouvées pour les constantes diagonales C_{44} et C_{66} , leurs valeurs sont aussi différentes de celles qu'on trouvées. La précision de nos résultats peut être confirmée par celle des constants élastiques qui a été déjà prouvée.

D'après les résultats obtenus, on remarque que pour une grandeur mécanique donnée (module de Young E ou bien module de cisaillement G) les valeurs trouvées par les trois approches (Reuss, Voigt et Hill) sont dispersées, dont les différences varient d'un matériau à l'autre, ce qui signifie que les matériaux étudiés sont élastiquement anisotropes, et cette anisotropie varie d'un matériau à un autre. Cette dernière constatation peut être confirmée par

le calcul de l'indice universel d'anisotropie A^U qui est basé sur les valeurs du module de compressibilité B_0 et celles du module de cisaillement G qui sont obtenues par les approches de Reuss et de Voigt, d'où, son expression est donnée par [51]:

$$A^U = \frac{5G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6 \quad (\text{IV.24})$$

Sa valeur pour un matériau élastiquement isotrope est proche de zéro ($G_V \approx G_R$ et $B_V \approx B_R$) tandis que pour un matériau élastiquement anisotrope sa valeur est loin de zéro ($G_V \neq G_R$ et $B_V \neq B_R$). Toutes les valeurs trouvées pour tous les matériaux sont loin de zéro ce qui confirme ce qu'on a déjà mentionné que tous les matériaux étudiés sont élastiquement anisotropes.

L'étude élastique permet d'estimer une grandeur thermodynamique de très grande importance qui est la température de Debye θ_D et qui représente la température limite équivalente au mode de vibration le plus élevé (de saturation) des atomes des différents chalcopyrites étudiés. Son expression est donnée par [47-49]:

$$\theta_D = \frac{h}{k} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{1/3} V_m \quad (\text{IV.25})$$

D'où ; h , k , n , N_A , ρ et M représentent respectivement, la constante de Planck, la constante de Boltzmann, le nombre d'atomes par maille élémentaire, le nombre d'Avogadro, la densité volumique et la masse molaire. La vitesse d'onde élastique moyenne V_m est donnée par [42,53]:

$$V_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{V_t^3} + \frac{1}{V_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (\text{IV.26})$$

D'où : V_t et V_l étant respectivement la vitesse d'onde élastique transversale et longitudinale qui peuvent être obtenues par les expressions suivantes [42-50]:

$$V_l = \left(\frac{3B+4G}{3\rho} \right)^{1/2} \quad \text{(IV.27)} \quad \text{et} \quad V_t = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{1/2} \quad \text{(IV.28)}$$

Les valeurs trouvées des vitesses d'onde élastique transversales, longitudinales et moyennes ainsi-que celles de la température de Debye des différents composés sont regroupées dans le **Tableau IV.3-b**, d'où, on note l'absence des valeurs de comparaison de V_l , V_t et V_m sauf pour CuAlS_2 . Les valeurs obtenues dans ce travail pour ces grandeurs ainsi que pour la température de Debye sont aussi différentes dont la différence varie entre large et faible, mais vu la dispersion des valeurs de comparaison, on ne peut pas juger lesquels de ces résultats antérieurs sont les plus précises, sauf que la précision de nos résultats peut être justifiée par celle des constantes élastiques déjà prouvée précédemment.

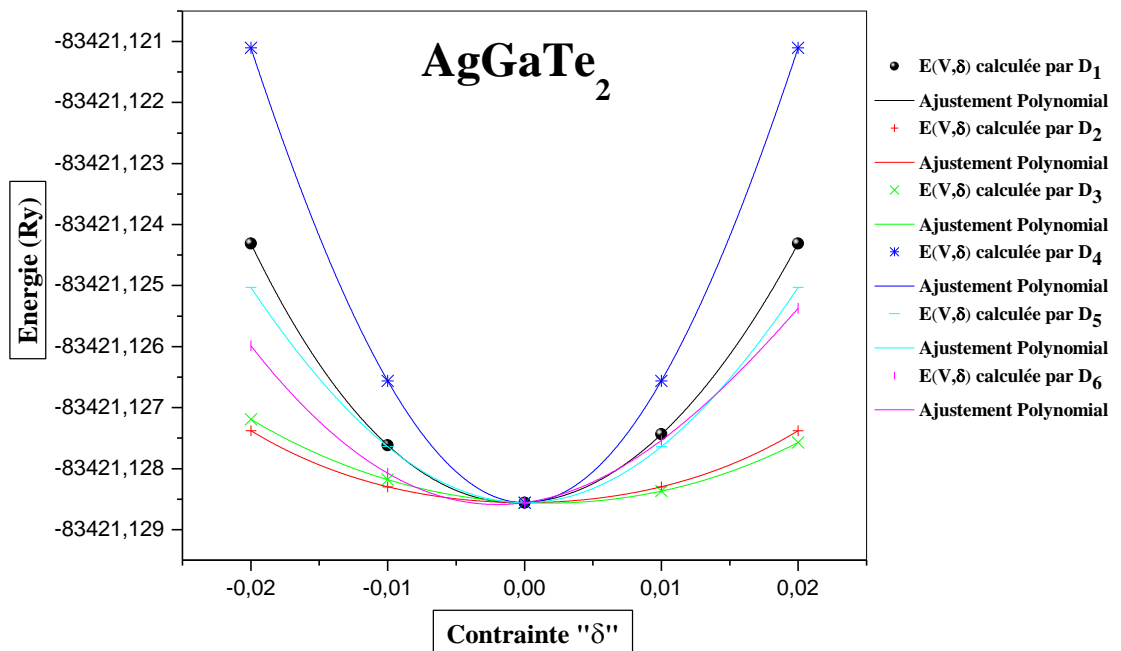


Figure IV.8 : Variation de l'énergie totale en fonction de la contrainte appliquée δ selon les différentes distorsions D_i pour le composé AgGaTe_2 .

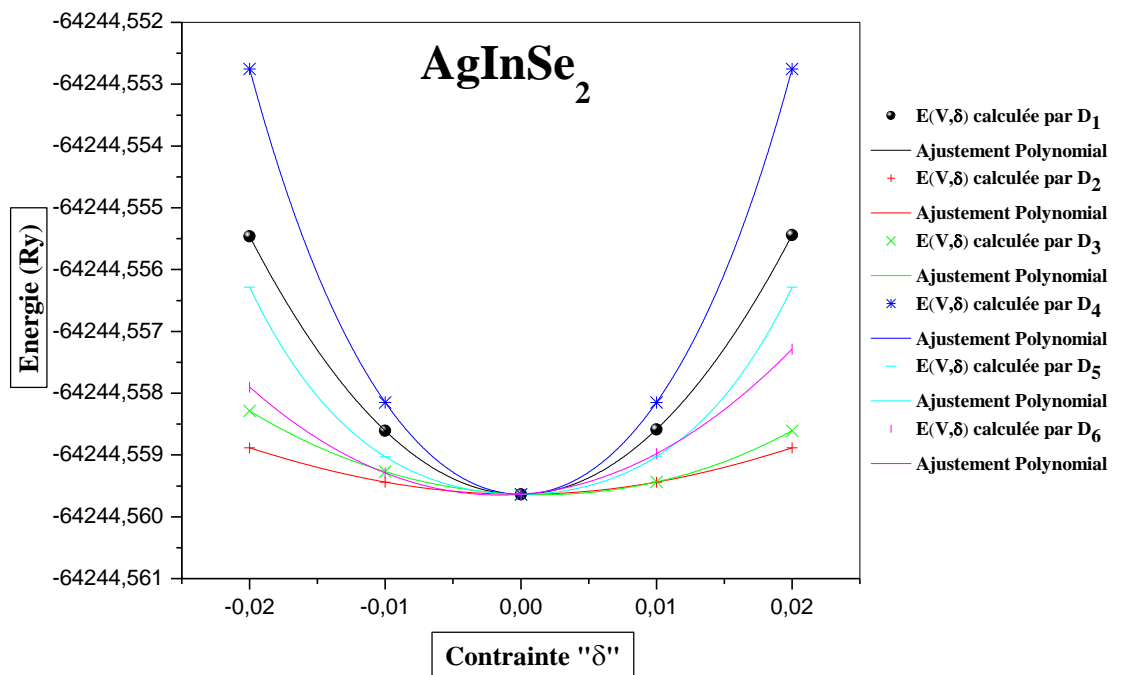


Figure IV.9 : Variation de l'énergie totale en fonction de la contrainte appliquée δ

selon les différentes distorsions D_i pour le composé AgInSe_2 .

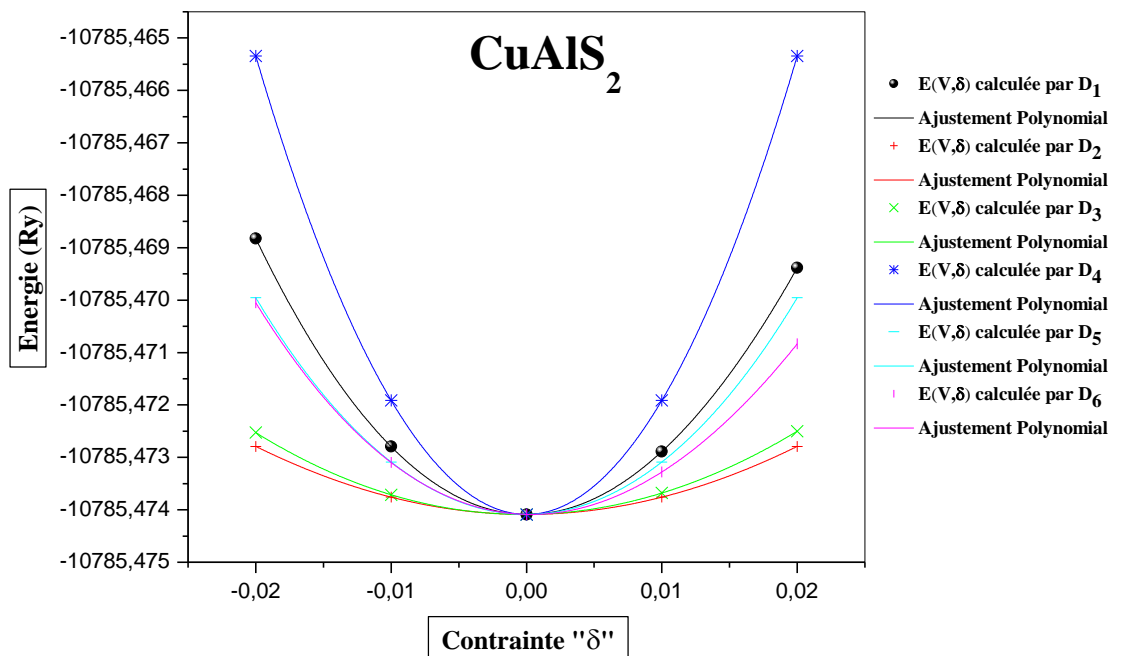


Figure IV.10 : Variation de l'énergie totale δ en fonction de la contrainte appliquée δ

selon les différentes distorsions D_i pour le composé CuAlS_2 .

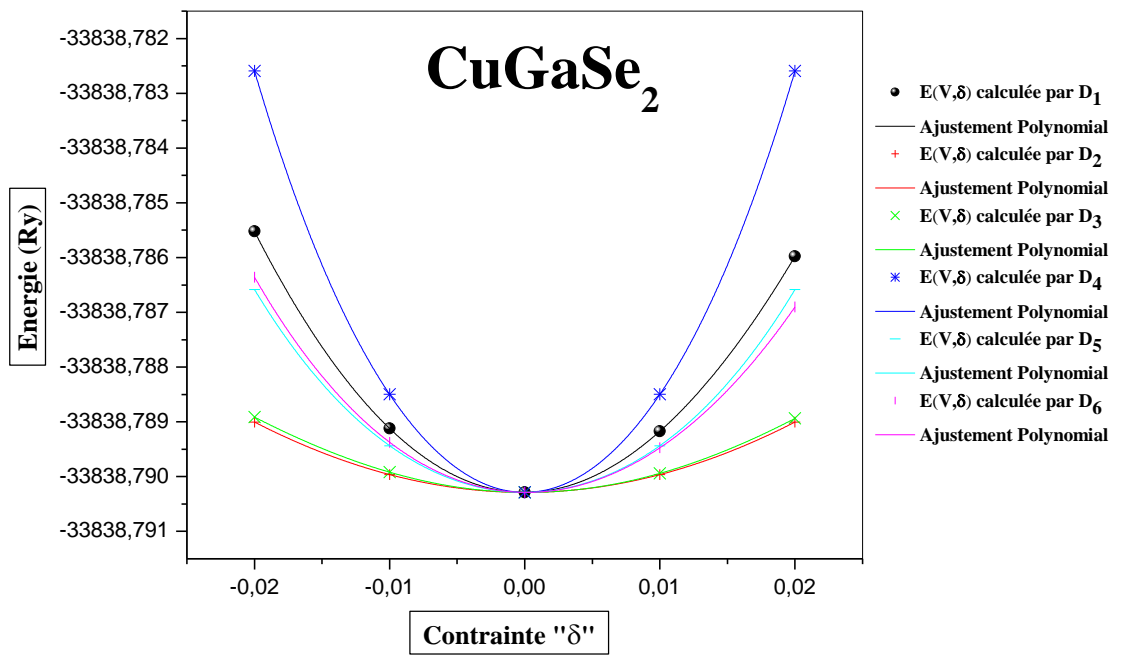


Figure IV.11 : Variation de l'énergie totale en fonction de la contrainte appliquée δ selon les différentes distorsions D_i pour le composé CuGaSe_2 .

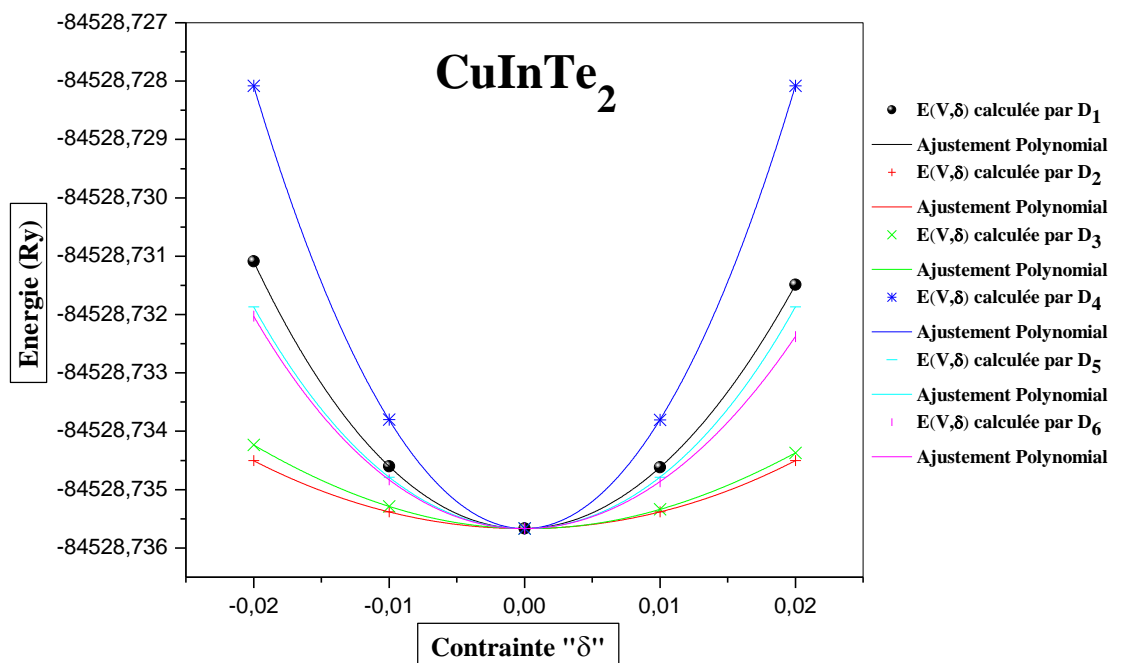


Figure IV.12 : Variation de l'énergie totale en fonction de la contrainte appliquée δ selon les différentes distorsions D_i pour le composé CuInTe_2 .

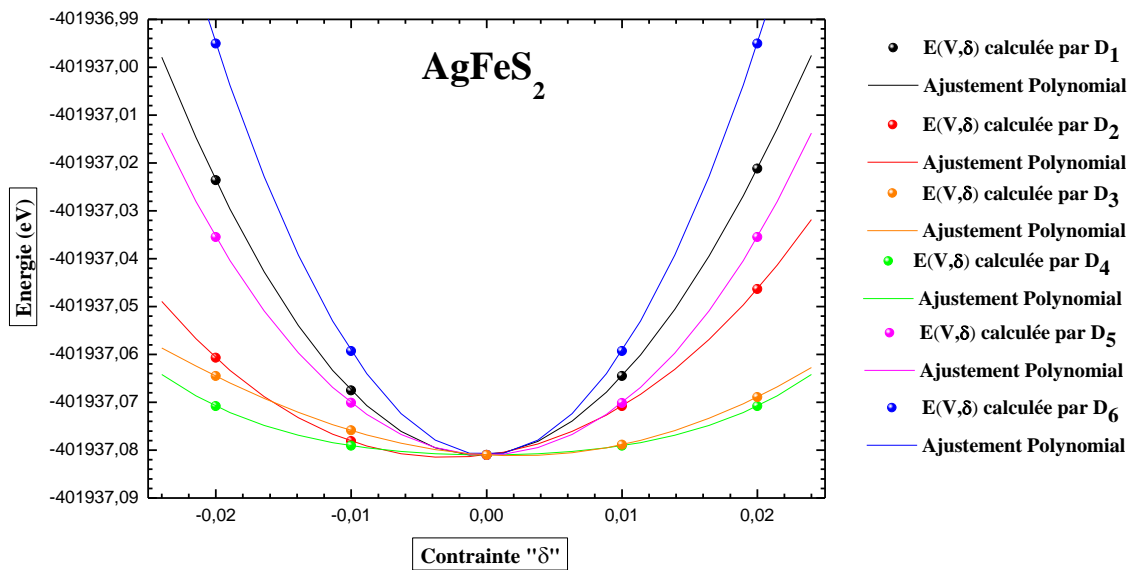


Figure IV.13 : Variation de l'énergie totale en fonction de la contrainte appliquée δ

selon les différentes distorsions D_i pour le composé AgFeS_2 .

Tableau IV.3-a: Les constantes élastiques C_{ij} (GPa) calculées pour les composés ; AgGaTe₂, AgInSe₂, CuAlS₂, CuGaSe₂, CuInTe₂ et AgFeS₂ comparées avec les résultats antérieurs.

| AXY ₂ | Référence | C ₁₁ | C ₁₂ | C ₁₃ | C ₃₃ | C ₄₄ | C ₆₆ |
|---------------------|----------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| AgGaTe ₂ | Notre travail | 58.8107 | 33.0005 | 33.0011 | 50.8925 | 39.7026 | 37.7405 |
| | Autres Calculs | 69 ¹⁵ | 44.6 ¹⁵ | 45.5 ¹⁵ | 63.2 ¹⁵ | 19.7 ¹⁵ | 23.7 ¹⁵ |
| | | 53.5 ¹⁶ | 31.0 ¹⁶ | 31.4 ¹⁶ | 51.9 ¹⁶ | 20.6 ¹⁶ | 20.0 ¹⁶ |
| | | 57.0491 ⁵⁴ | 40.8252 ⁵⁴ | 41.3043 ⁵⁴ | 62.2741 ⁵⁴ | 18.1398 ⁵⁴ | 24.0859 ⁵⁴ |
| Expérimentale | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | |
| AgInSe ₂ | Notre travail | 58.1995 | 40.5989 | 40.8795 | 56.5132 | 41.3625 | 41.0547 |
| | Autres Calculs | 59 ¹⁹ | 47 ¹⁹ | 47 ¹⁹ | 57 ¹⁹ | 14 ¹⁹ | 15 ¹⁹ |
| | | 81.5 ⁵⁵ | 50.9 ⁵⁵ | 59.6 ⁵⁵ | 94.1 ⁵⁵ | 34.5 ⁵⁵ | 31.4 ⁵⁵ |
| | | Expérimentale | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- |
| CuAlS ₂ | Notre travail | 113.4420 | 66.6412 | 68.9532 | 113.8650 | 79.0707 | 75.0309 |
| | Autres Calculs | 133.001 ⁵⁶ | 80.762 ⁵⁶ | 84.552 ⁵⁶ | 135.064 ⁵⁶ | 56.543 ⁵⁶ | 53.762 ⁵⁶ |
| | | 108.2 ⁵⁷ | 57.0 ⁵⁷ | 60.8 ⁵⁷ | 117.9 ⁵⁷ | 55.1 ⁵⁷ | 54.7 ⁵⁷ |
| | | Expérimentale | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- |
| CuGaSe ₂ | Notre travail | 87.1072 | 48.6932 | 46.8409 | 81.0168 | 58.2201 | 56.1265 |
| | Autres Calculs | 87.3 ⁵⁵ | 54.6 ⁵⁵ | 63.8 ⁵⁵ | 100.8 ⁵⁵ | 37.0 ⁵⁵ | 33.6 ⁵⁵ |
| | | 86 ⁵⁸ | 52 ⁵⁸ | 49 ⁵⁸ | 108 ⁵⁸ | 47 ⁵⁸ | 41 ⁵⁸ |
| | | 86.84 ⁵⁹ | 47.88 ⁵⁹ | 49.47 ⁵⁹ | 87.56 ⁵⁹ | 42.50 ⁵⁹ | 43.62 ⁵⁹ |
| Expérimentale | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | |
| CuInTe ₂ | Notre travail | 60.5918 | 35.1829 | 34.4924 | 59.1213 | 41.4016 | 41.7978 |
| | Autres Calculs | 61.0 ⁶⁰ | 36.9 ⁶⁰ | 40.5 ⁶⁰ | 67.3 ⁶⁰ | 27.2 ⁶⁰ | 24.8 ⁶⁰ |
| | | 61.3 ⁶¹ | 36.7 ⁶¹ | 34.6 ⁶¹ | 64.1 ⁶¹ | 25.9 ⁶¹ | 25.7 ⁶¹ |
| | | Expérimentale | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- |
| AgFeS ₂ | Notre travail | 82.8855 | 57.4554 | 52.6890 | 68.4269 | 51.5507 | 55.0275 |
| | Autres Calculs | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- |
| | Expérimentale | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- |

Tableau IV.3-b: Les valeurs obtenues du module de compressibilité B_0 (GPa), le module de Young E (GPa), le coefficient de Poisson ν , le module de cisaillement G (GPa) et l'indice universel d'anisotropie A^U par les approximations de Voigt, Reuss and Hill et celles obtenues par l'approximation de Hill des vitesses d'onde élastique transversales V_t , longitudinales V_l et moyennes V_m ainsi-que celles de la température de Debye θ_D (K) des composés ; AgGaTe₂, AgInSe₂, CuAlS₂, CuGaSe₂, CuInTe₂ et AgFeS₂ comparées avec les résultats antérieurs.

| | AgGaTe ₂ | AgInSe ₂ | CuAlS ₂ | CuGaSe ₂ | CuInTe ₂ | AgFeS ₂ |
|------------------------------|---|---|--|---|---|--|
| B_V | 40.724 , 38.52 ¹⁶ , 52 ¹⁵ , 49.61 ⁵⁴ | 46.403 | 83.316, 76.856 ⁶³ | 59.997 | 43.182 | 62.2071 |
| B_R | 40.498 , 38.51 ¹⁶ , 49.61 ⁵⁴ | 46.394 | 83.303, 75.544 ⁶³ | 59.870 | 43.168 | 60.9709 |
| B_H | 40.611, 38.51 ¹⁶ , 49.61 ⁵⁴ | 46.398, 50 ¹⁹ | 83.309, 76.200 ⁶³ | 59.933, 64 ⁵⁸ , 60.50 ⁸² | 43.175, 47 ⁶⁰ | 61.5890 |
| G_V | 28.063 , 16.61 ¹⁶ , 16 ¹⁵ , 15.602 ⁵⁴ | 28.125 | 55.714, 30.093 ⁶³ | 42.036 | 29.995 | 36.3833 |
| G_R | 19.816, 15.09 ¹⁶ , 13.160 ⁵⁴ | 16.099, 10 ¹⁹ , 18.1 ⁸² | 39.426, 40.443 ⁵⁶ , 24.877 ⁶³ | 31.513 | 21.751, 19 ⁶⁰ | 21.9532 |
| G_H | 23.939, 15.85 ¹⁶ , 14.381 ⁵⁴ | 22.112 | 47.570, 42.7 ⁸² | 36.774 , 33 ⁵⁸ , 35.30 ⁸² | 25.873 | 29.1682 |
| E_V | 68.462, 41.81 ¹⁶ , 44 ¹⁵ , 39.3415 ⁵⁴ | 70.193 | 136.676 | 102.232 | 73.067 | 91.3420 |
| E_R | 51.111 | 43.289, 48.40 ⁸² | 102.16, 106.919 ⁵⁶ | 80.427 | 55.869, 51 ⁶⁰ | 58.8021 |
| E_H | 60.023 | 57.242 | 119.890, 106.69 ⁸² | 91.589, 88.58 ⁸² | 64.695 | 75.5741 |
| ν_V | 0.219, 0.3190 ¹⁶ , 0.36 ¹⁵ , 0.3678 ⁵⁴ | 0.247 | 0.226, 0.321 ⁵⁶ | 0.216 | 0.217 | 0.255 |
| ν_R | 0.289 | 0.344, 0.41 ¹⁹ , 0.34 ⁸² | 0.295, 0.33901 ⁶³ | 0.276 | 0.284 , 0.32 ⁶⁰ | 0.339 |
| ν_H | 0.253 | 0.294 | 0.260, 0.26 ⁸² | 0.245, 0.26 ⁸² | 0.250 | 0.295 |
| A^U | 2.09, 1.81 ⁸² | 3.74, 1.83 ⁸² | 2.07, 2.03 ⁸² | 1.67, 2.01 ⁸² | 1.90 | 3.30683 |
| V_t | 2053.41 | 2010.71 | 3737.21, 2819.2 ⁶³ | 2630.33 | 2120.5 | 2535.8 |
| V_l | 3574.22 | 3724.78 | 6563.69, 5712.4 ⁶³ | 4527.77 | 3674.08 | 4706.56 |
| V_m | 2280.66 | 2244.33 | 4153.98, 3165.0 ⁶³ | 2918.57 | 2354.23 | 2830.82 |
| θ_D | 214.667, 241 ¹⁵ , 182.4 ³⁰ , 180.07 ⁶⁴ | 217.763, 249 ¹⁹ , 255 ⁶² , 204.13 ⁶⁴ | 464.694, 356.11 ⁶³ , 388.79 ⁶⁴ | 306.689, 262.0 ³⁰ , 256.93 ⁶⁴ | 222.451, 197.5 ³⁰ , 230 ⁶⁰ , 184.52 ⁶⁴ | 306.197, 295.30 ⁶⁴ , 298.15 ⁶⁴ |

IV.4. Propriétés magnétiques et électroniques

Pour les composés étudiés, il a été déjà trouvé antérieurement qu'ils sont des semiconducteurs, sauf que les résultats obtenus varient d'un travail à l'autre, de ce fait, notre objectif est de réaliser une étude complémentaire et comparative des travaux effectués sur les propriétés électroniques de ces matériaux. Ces propriétés sont très importantes car elles mettent en évidence l'importance de leurs comportements électroniques qui justifie l'intérêt qu'ils ont attiré notamment dans le domaine des énergies renouvelables. Dans cette partie, la

détermination des comportements électroniques des matériaux étudiés se fait par l'analyse de leurs structures de bandes qui permet de comprendre les origines des formations des bandes par l'étude des courbes de la densité d'états et l'estimation des énergies de gap par le calcul de l'écart énergétique entre le haut de la bande de valence E^V et le bas de la bande de conduction E^C .

Le calcul des structures de bandes pour les composés chalcopyrites étudiées a été effectué dans la première zone de Brillouin suivant les directions de haute symétrie représentées dans la **Figure IV.14**. Selon ces directions optimales, le chemin choisi est le suivant : $\Gamma \rightarrow H \rightarrow N \rightarrow \Gamma \rightarrow P$.

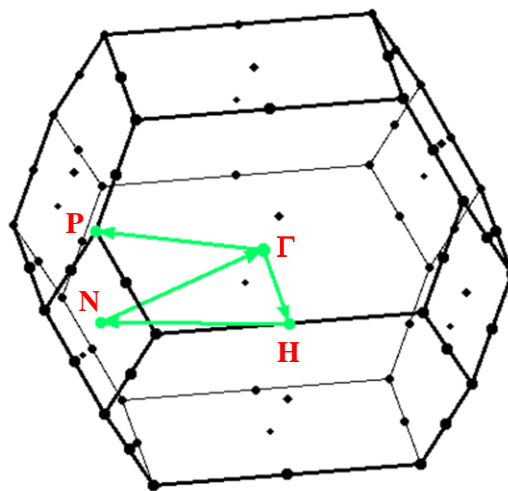


Figure IV.14 : Représentation de la Première Zone de Brillouin pour une structure de symétrie tétragonale de groupe d'espace ($I\bar{4}2d$) et le chemin optimal des points de haute symétrie.

Pour l'étude des propriétés optoélectroniques des chalcopyrites $AgGaTe_2$, $AgInSe_2$, $CuAlS_2$, $CuGaSe_2$, $CuInTe_2$ et $AgFeS_2$, plusieurs considérations doivent être prises en considération car il est bien connu que les fonctionnelles semilocales LDA/GGA estiment

avec précision les propriétés structurales et élastiques mais elles sont insuffisantes pour les études des propriétés optoélectroniques et magnétiques car elles sous-estiment largement l'énergie de gap de tous les matériaux [65-67] et elle ne tiennent pas en compte certains effets magnétiques des composés à base d'éléments fortement corrélés [68] notamment les composés à base de Fer comme AgFeS_2 . De ce fait, ces fonctionnelles donnent des résultats erronés sur ces comportements et pour palier à ces problèmes, plusieurs corrections devraient être ajoutées à ces fonctionnelles.

Dans ce travail, la forte corrélation entre les électrons Fe-3d a été prise en compte par l'estimation du terme effectif d'Hubbard U_{eff} [68] qui a été ajouté à la fonctionnelle GGA comme correction (GGA+U). Sa valeur a été estimée par la méthode LDA contrainte « cLDA » [69,70] qui est basée sur le calcul de la différence entre les valeurs propres des états 3d-up d'un atome de Fer d'une supercellule de AgFeS_2 et qui est considérée comme impureté et ceci après l'application d'une contrainte sur l'occupation électronique de l'orbital Fe-3d par l'ajout et la suppression consécutifs des électrons. Ce calcul se fait relativement aux énergies de Fermi pour chaque étape (ajout et la suppression des électrons) suivant la relation suivante [71]:

$$U_{\text{eff}} = \varepsilon_{3d\text{-up-Fe}} \left(+\frac{1}{2}e \right) - \varepsilon_{3d\text{-up-Fe}} \left(-\frac{1}{2}e \right) - E_{\text{F}} \left(+\frac{1}{2}e \right) + E_{\text{F}} \left(-\frac{1}{2}e \right) \quad (\text{IV.29})$$

Les valeurs propres des états Fe-3d-up qui correspondent à l'ajout et la suppression des électrons, les énergies de Fermi relatives E_{F} et la valeur du terme effectif d'Hubbard U_{eff} sont regroupées dans le **tableau IV.4-b**. On note l'absence de toute valeur de comparaison. Dans ce travail, pour AgFeS_2 , les calculs ont été aussi effectués en tenant en compte du couplage spin-orbite (SOC) [72] des électrons Fe-3d comme une deuxième correction apportée à la fonctionnelles GGA.

Pour AgFeS_2 , ces corrections (GGA+U et SOC) ne corrigent pas la large sous-estimation de son énergie de gap et celle des autres composés, d'où, dans ce travail, on a

utilisé le potentiel de Becke-Johnson modifié par F. Tran et P. Blaha (TB-mBJ) [73] qui estime l'énergie de gap de tous les matériaux solides avec une précision similaire à celle de la méthode GW avec un temps relatif à celui des fonctionnelles semilocale [74,75]. Pour AgFeS₂, en plus de TB-mBJ, la méthode GW [74,75] (G et W représentent respectivement la fonction de Green et le terme d'interaction coulombienne filtrée de l'Approximation de la Phase Aléatoire RPA) a été aussi utilisée, mais puisqu'elle est très couteuse en termes de temps de calcul (plus d'un mois de calcul pour un seul matériau), elle n'a pas été utilisée pour les autres composés. Cette méthode (GW) est implémentée dans le code GAP2 [76,77]. Cette méthode est connue par sa précision dans la détermination des gaps d'énergie des solides notamment les semi-conducteurs et elle est considérée comme une correction aux équations de Kohn et Sham [78], d'où, les calculs de ce travail ont été basé sur la méthode FP-(L)APW+lo. Nous notons aussi que d'après Hang Jiang et al. [79,80], pour les composés à base d'éléments fortement corrélés (comme AgFeS₂), il est préférable de prendre les valeurs et les vecteurs propres qui sont obtenus par (GGA/LDA)+U comme un point de départ pour les calcul GW, d'où l'on note GW@GGA+U ou bien G₀W₀@GGA+U [79]. Hong Jiang et al. [80] ont aussi proposé une amélioration de cette méthode que l'on note GW₀ dont G est obtenu par un calcul self-consistent et la méthode à base de calcul GGA+U est noté GW₀@GGA+U.

Les **Figures IV.15-a → IV.20-a** montrent les structures de bandes obtenues par GGA (ou bien GGA, GGA+U et GGA+U+SOC pour AgFeS₂) tandis que les **Figures IV.15-b → IV.20-b** montrent les structures de bandes qui sont obtenues par TB-mBJ (ou bien TB-mBJ en se basant sur GGA+U+SOC pour AgFeS₂). D'après ces figures, on remarque que pour un matériau donné, GGA et TB-mBJ donnent presque la même topologie des bandes et la seule différence est l'écart entre le bas de la bande de conduction E^C et le haut de la bande de valence E^V ce qui montre l'amélioration que TB-mBJ apporte pour l'estimation des énergies de gap. D'autre part, pour les deux méthodes (TB-mBJ ou bien GGA), le niveau de Fermi des

composés chalcopyrites AgGaTe_2 , AgInSe_2 , CuAlS_2 , CuGaSe_2 , CuInTe_2 se trouve au même niveau du haut de la bande de valence sans la présence d'un chevauchement entre les bandes de valence et celles de conduction avec un écart réduit entre E^V et E^C ce qui confirme le comportement semi-conducteur de ses composés.

Pour le composé AgFeS_2 , cette étude, qui a été publiée, est la première prédiction de plusieurs comportements magnétiques et optoélectroniques notamment son gap direct, le moment magnétique ainsi-que son comportement optique. La **Figure IV.20-a** montre les structures de bandes de AgFeS_2 qui sont obtenues par GGA, GGA+U et GGA+U+SOC. On remarque que pour le haut de la bande de valence, les bandes d'énergie qui sont obtenues par GGA+U et GGA+U+SOC sont presque identique et elles sont légèrement décalées mais elles sont largement décalées par rapport à celles obtenues par GGA ce qui confirme ce qu'on a mentionné auparavant sur ces corrections et ce qui met en évidence l'importance de ces corrections pour ce composé. D'autre part, les bandes qui sont proches du niveau de fermi, qui sont obtenues par GGA et GGA+U, le croisent légèrement tandis que celles qui sont obtenues par GGA+U+SOC sont presque au même niveau de celui de Fermi ce qui met en évidence l'importance des deux corrections à la fois et ce qui indique le comportement non-métallique de ce composé. Les bandes du bas de la bande de conduction qui sont obtenues par les trois méthodes sont largement décalées entres elles et les plus écartées sont celles obtenus par GGA+U+SOC mais le gap d'énergie reste toujours étroit ce qui indique le comportement semiconducteur de ce composé.

Pour tous les composés AgGaTe_2 , AgInSe_2 , CuAlS_2 , CuGaSe_2 , CuInTe_2 , les valeurs du gap direct et celui indirect qui sont obtenues par les différentes méthodes sont montrées dans le **Tableau IV.4-a** tandis que pour AgFeS_2 , les valeurs obtenues sont montrées dans le **Tableau IV.4-b**.

D'après le **Tableau IV.4-b**, pour AgFeS_2 , on note que toutes les méthodes utilisées ont montré que le gap fondamental est de nature indirecte et la plupart d'entre elles ont montrés qu'il est de type N^V-H^C tandis que le gap direct est de type N^V-N^C . La valeur la plus proche au valeurs expérimentales et théoriques trouvées est celle obtenue par GGA+U tandis- que les valeurs obtenues par (GGA+U)+SOC, GW@GGA+U et TB-mBJ(GGA+U) sont similaire mais loin des valeurs trouvées. D'autre part, les valeurs les plus écartées sont celles obtenues par TB-mBJ(GGA+U)+SOC et GGA. Vue l'absence d'autres valeurs de comparaisons et la dispersion des valeurs antérieures trouvées d'une part, et d'autre part, de la précision des méthodes utilisées notamment GW@GGA+U et mBJ, on ne peut pas juger laquelle de ces valeurs est la plus précise mais nous espérons qu'il y aura des travaux futurs pour en juger. Le **Tableau IV.4-b** contient aussi les valeurs du moment magnétique de l'atome de Fer qui sont obtenues par les différentes méthodes, d'où on remarque quelles sont toutes supérieures de $3 \mu\text{B}$, et on remarque aussi que pour les méthodes GGA+U et TB-mBJ(GGA+U), la valeur du moment magnétique de l'atome de Fe change légèrement avec la prise en compte du couplage spin-orbite qui est due à l'effet de ce dernier. On constate aussi d'après ce tableau, que toutes les méthodes ont donné un moment magnétique total nul ce qui confirme le comportement antiferromagnétique de ce composé.

Pour les valeurs des énergies de gap des composés : AgGaTe_2 , AgInSe_2 , CuAlS_2 , CuGaSe_2 et CuInTe_2 , et comme nous l'avions déjà noté, les résultats ont été obtenus par GGA-PBE et TB-mBJ. D'après **Tableau IV.4-a**, on note que tous les matériaux étudiés ont un gap de nature directe de type $\Gamma-\Gamma$, sauf le composé AgInSe_2 , d'où, la valeur obtenue par fonctionnelle GGA-PBE a montré un gap indirect (presque-direct) entre deux points de haute symétrie très proche du point Γ . Les résultats trouvés ont montré que, pour un matériau donné, la valeur obtenue par TB-mBJ est largement supérieure celle obtenue par la fonctionnelle GGA-PBE, ce qui montre la correction qu'apporte TB-mBJ au problème de la

sous-estimation de la valeur du gap par GGA. D'autre part, les valeurs trouvées sont similaires et proches des valeurs théoriques de comparaison qui sont obtenues par la même approche (GGA ou bien TB-mBJ) sauf pour CuInTe_2 , d'où on note que la valeur obtenue par TB-mBJ est sous-estimée par rapport à la valeur théoriques trouvée avec cette même approche. Malgré la correction apportée par TB-mBJ, et vu la présence de quelques valeurs expérimentales seulement, et qui ont été mesurées pour des températures loin de celle de l'état fondamentale, les valeurs trouvées sont sous-estimées par rapport aux valeurs expérimentales trouvées. Cette sous-estimation varie entre large et faible d'un matériau à un autre, elle peut aussi être justifié par la non-prise en compte des faibles interactions (de type van-der-Waals) par les approches utilisées. Vu le manque d'autre valeurs expérimentales à basses températures, et vu la grande dispersion des valeurs théoriques trouvées, on ne peut pas juger lequel de ces résultat est le plus précis.

Pour analyser la contribution des différents états pour les bandes du haut de la bande de valence et celles du bas de la bande de conduction des différents composés étudiés, on a tracé les courbes des densités d'états totales et partielles qui sont montrées dans les **Figures IV.21 → IV.27** et qui sont obtenues par la méthode TB-mBJ (et TB-mBJ(GGA+U+SOC) pour AgFeS_2). D'après ces figures, pour le haut de la bande de valence, on remarque la présence d'une forte contribution des états (Ag,Cu)-d en hybridation avec S,Se,Te-p ce qui peut indiquer la présence d'un caractère covalent des liaisons Ag-S, Ag-Se, Ag-Te, Cu-S, Cu-Se et Cu-Te. Pour le bas de la bande de conduction, on constate une mixture de tous les états de tous les éléments.

D'autres part, la **Figure IV.27** montre la densité d'états partielle de l'atome Fe et celle totale de AgFeS_2 pour les deux spins, d'où on peut constater que chaque état de Fe pour la partie spin-up possède un pic symétrique dans la partie spin-dn mais d'un autre atome de Fe de spin opposé, ce qui en résulte densité totale symétrique pour les deux spins à cause du

parfait comportement antiferromagnétique de AgFeS_2 . D'autre part, on note la forte contribution des états d-Fe pour le bas de la bande de conduction. **Figure IV.26** montre les courbes des densités d'états des atomes non-magnétiques (Ag et S) du composé AgFeS_2 , d'où on constate que le haut de la bande de valence est dominé par les états Ag-d, Ag-p et S-p tandis que le bas de la bande de conduction est constitué d'une mixture de tous les états.

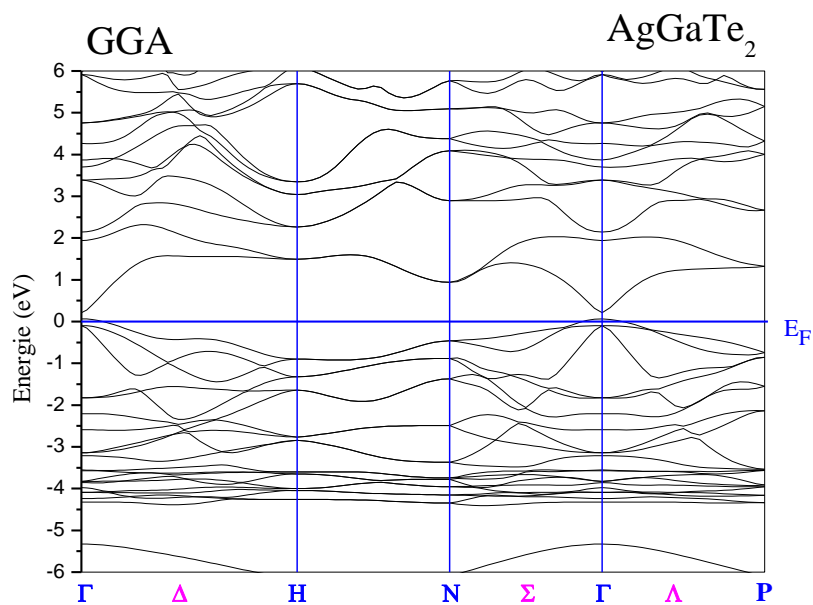


Figure IV.15-a : Structure de bandes du composé AgGaTe₂ obtenue par GGA.

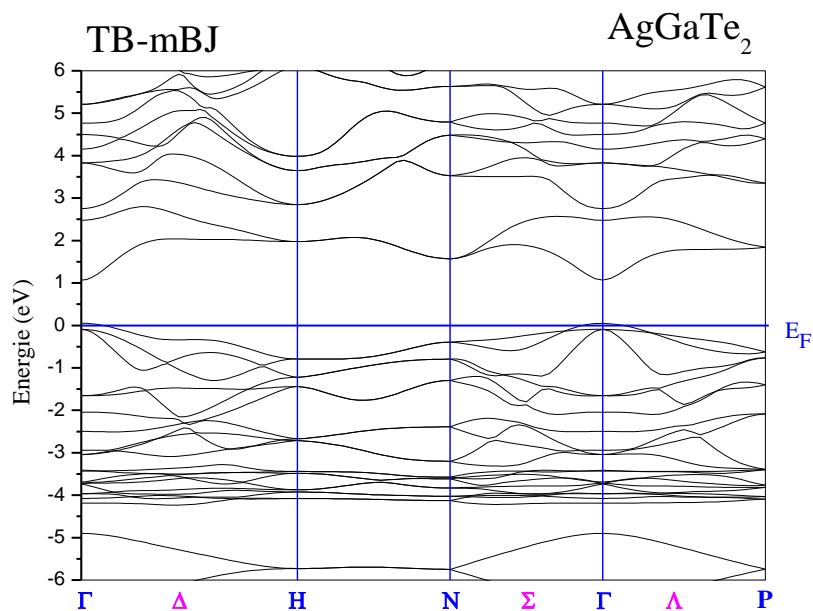


Figure IV.15-b : Structure de bandes du composé AgGaTe₂ obtenue par TB-mBJ.

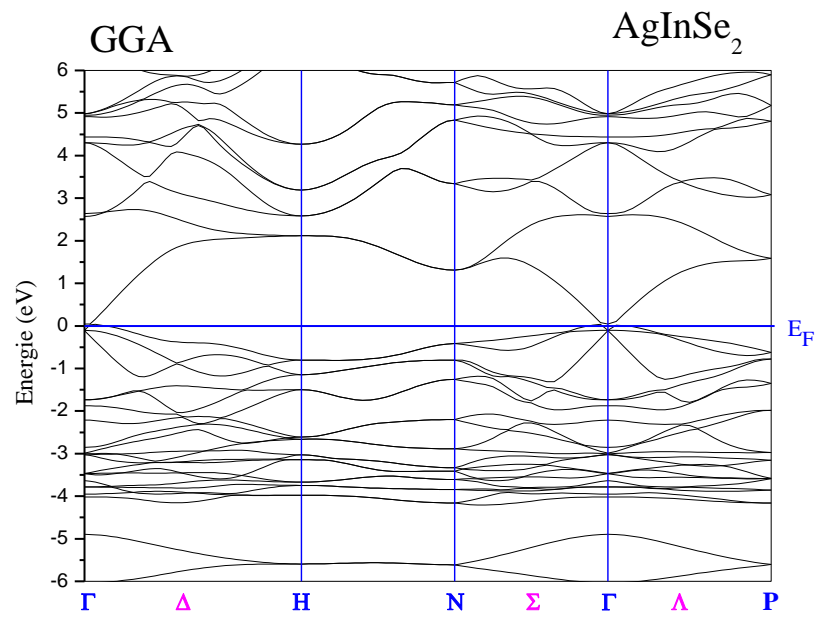


Figure IV.16-a : Structure de bandes du composé AgInSe_2 obtenue par GGA.

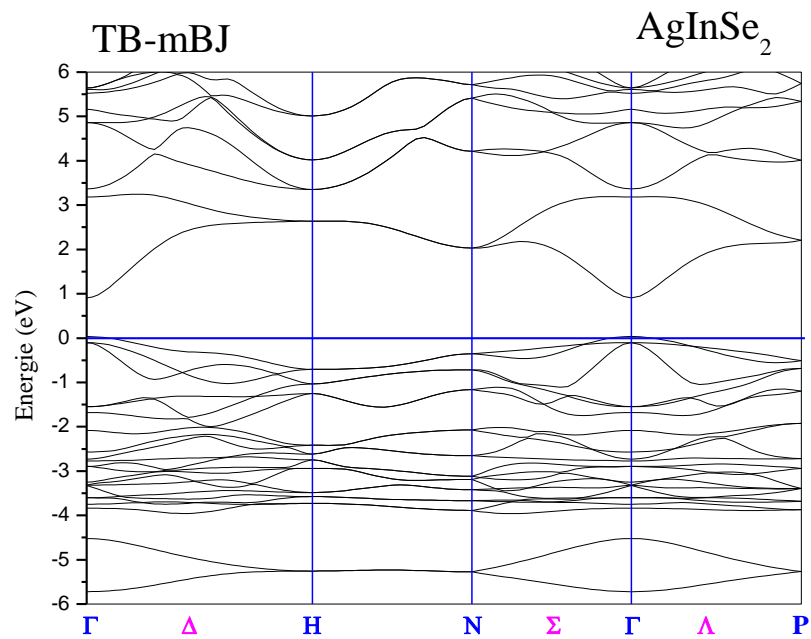


Figure IV.16-b : Structure de bandes du composé AgInSe_2 obtenue par TB-mBJ.

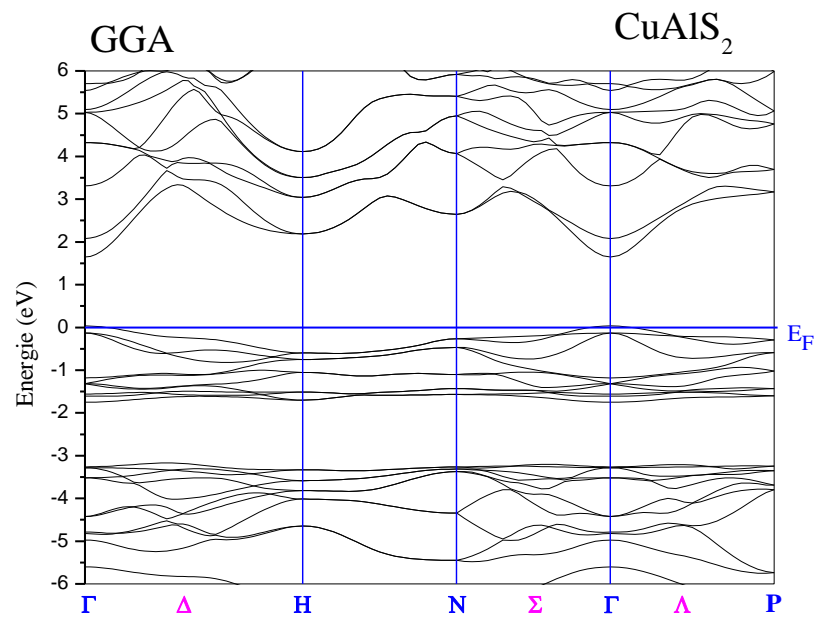


Figure IV.17-a : Structure de bandes du composé CuAlS_2 obtenue par GGA.

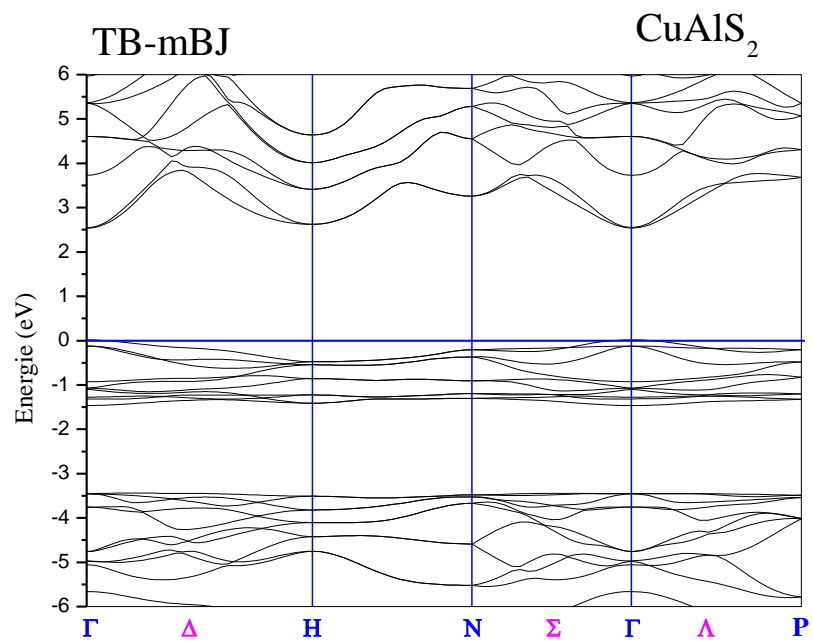


Figure IV.17-b : Structure de bandes du composé CuAlS_2 obtenue par TB-mBJ.

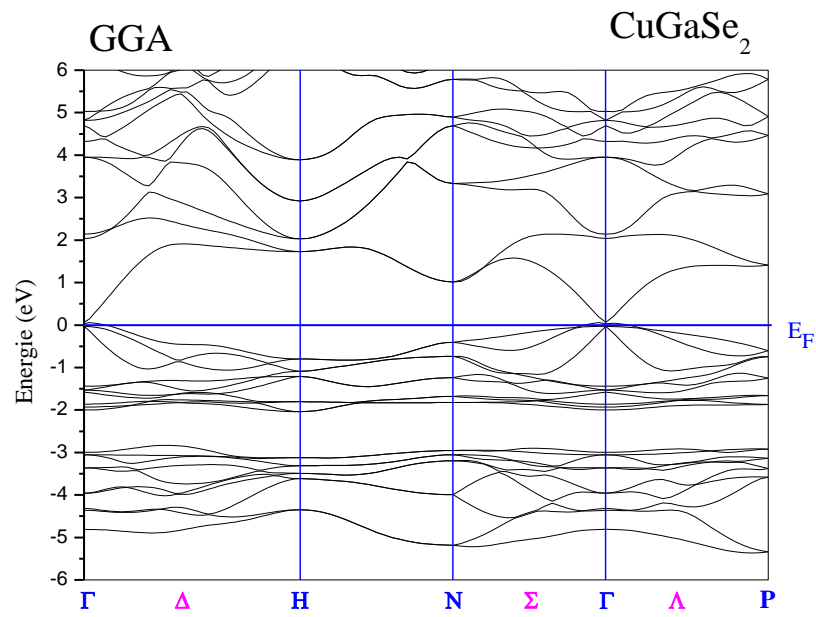


Figure IV.18-a : Structure de bandes du composé CuGaSe_2 obtenue par GGA.

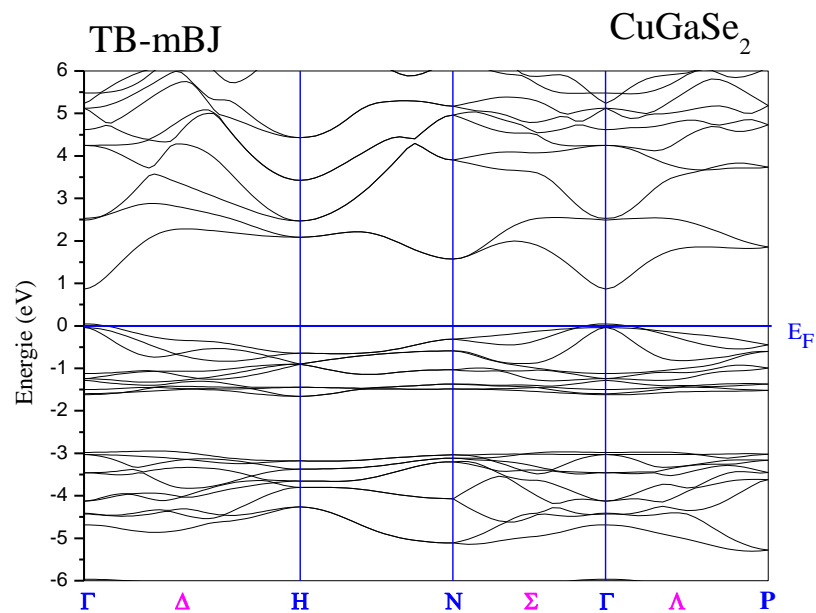


Figure IV.18-b : Structure de bandes du composé CuGaSe_2 obtenue par TB-mBJ.

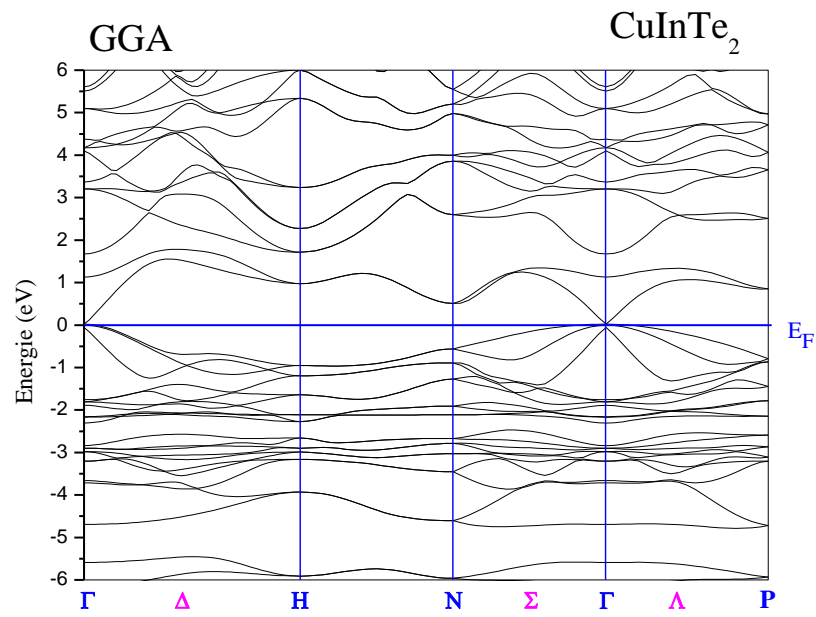


Figure IV.19-a : Structure de bandes du composé CuInTe_2 obtenue par GGA.

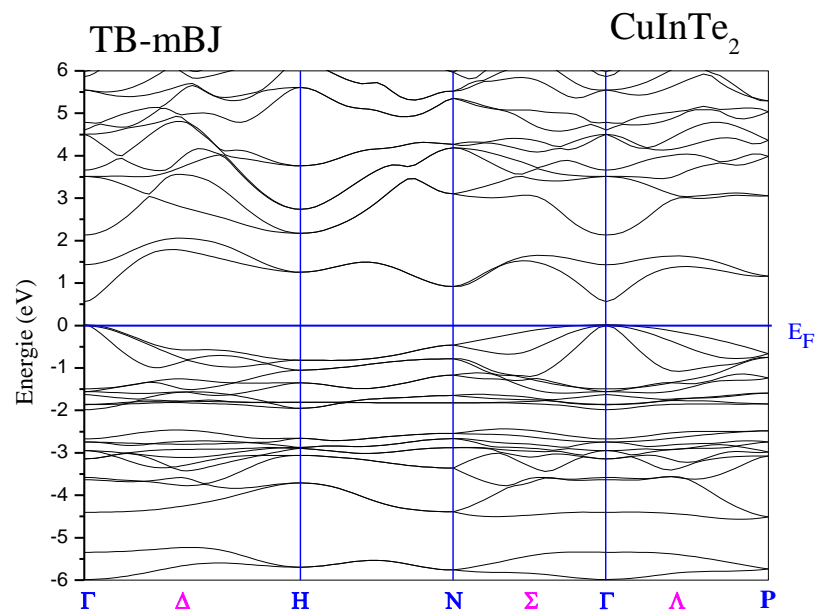


Figure IV.19-b : Structure de bandes du composé CuInTe_2 obtenue par TB-mBJ.

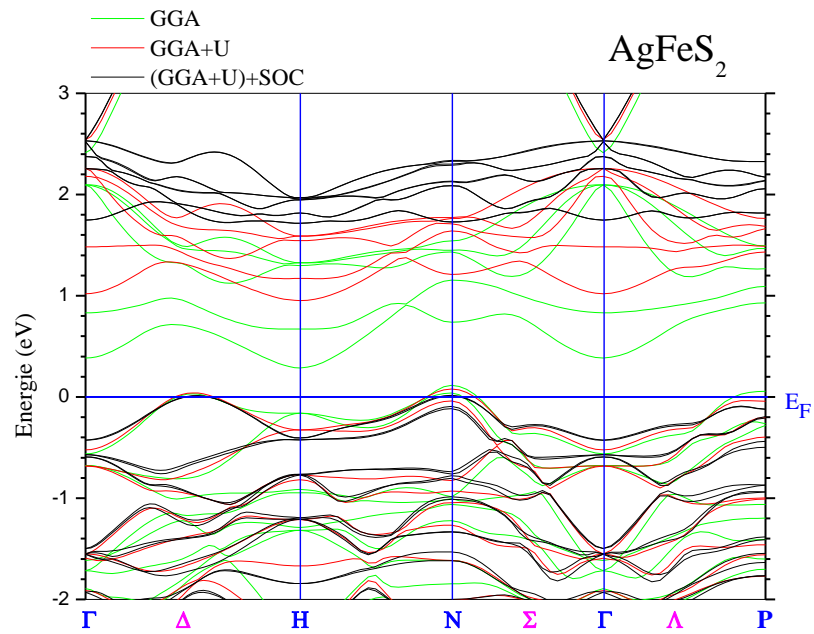


Figure IV.20-a : Structure de bandes du composé AgFeS_2 obtenue par GGA, GGA+U et GGA+U+SOC.

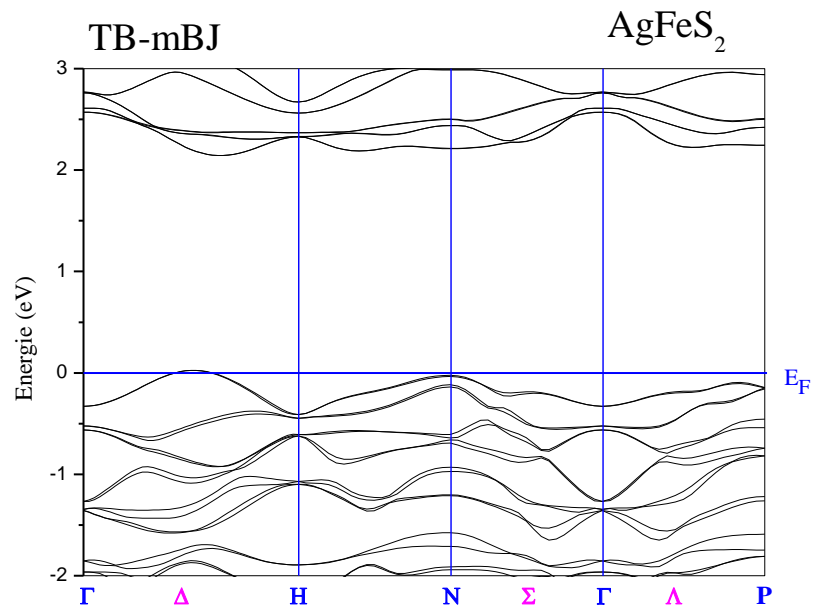


Figure IV.20-b : Structure de bandes du composé AgFeS_2 obtenue par TB-mBJ(GGA+U+SOC).

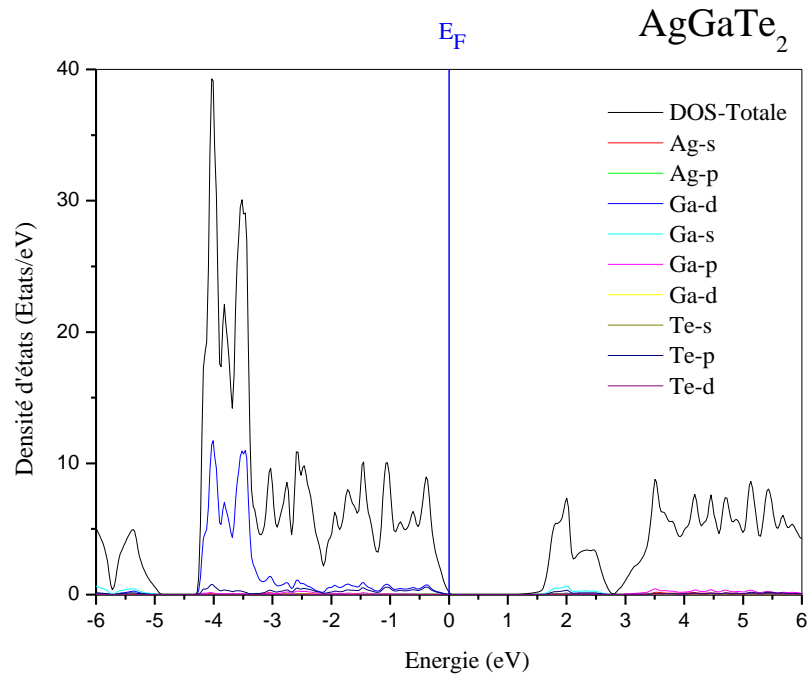


Figure IV.21 : Courbes des Densités d'états partielles et totale du composé AgGaTe₂.

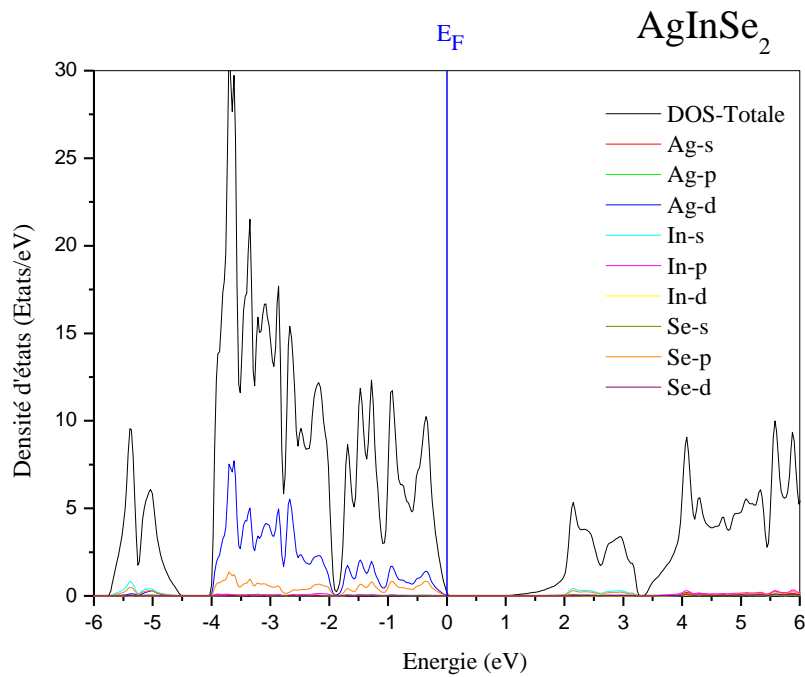


Figure IV.22 : Courbes des Densités d'états partielles et totale du composé AgInSe₂.

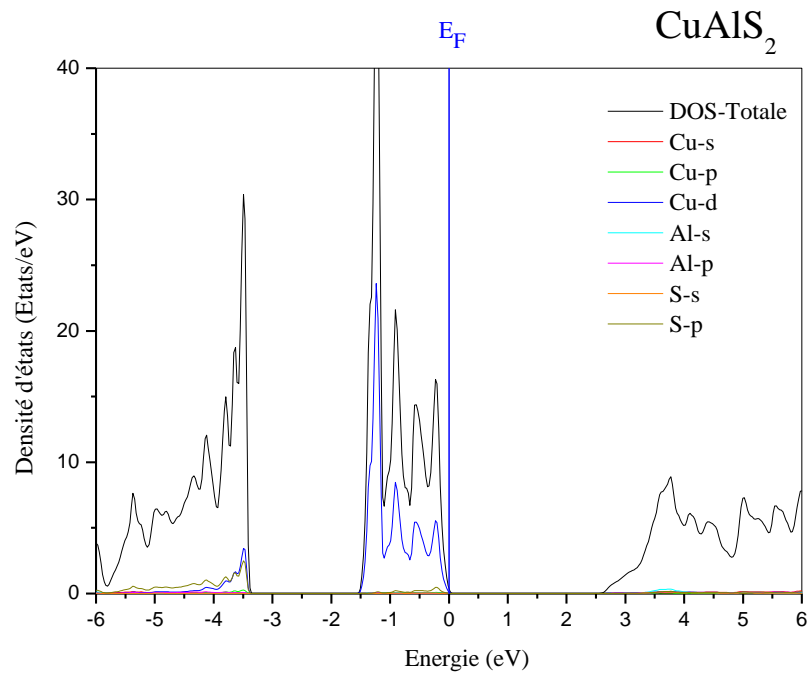


Figure IV.23 : Courbes des Densités d'états partielles et totale du composé CuAlS₂.

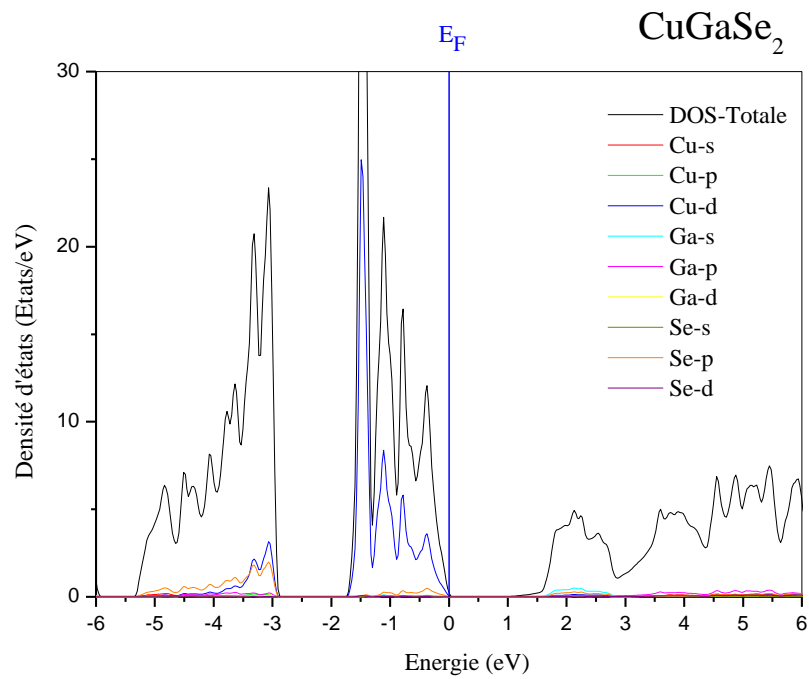


Figure IV.24 : Courbes des Densités d'états partielles et totale du composé CuGaSe₂.

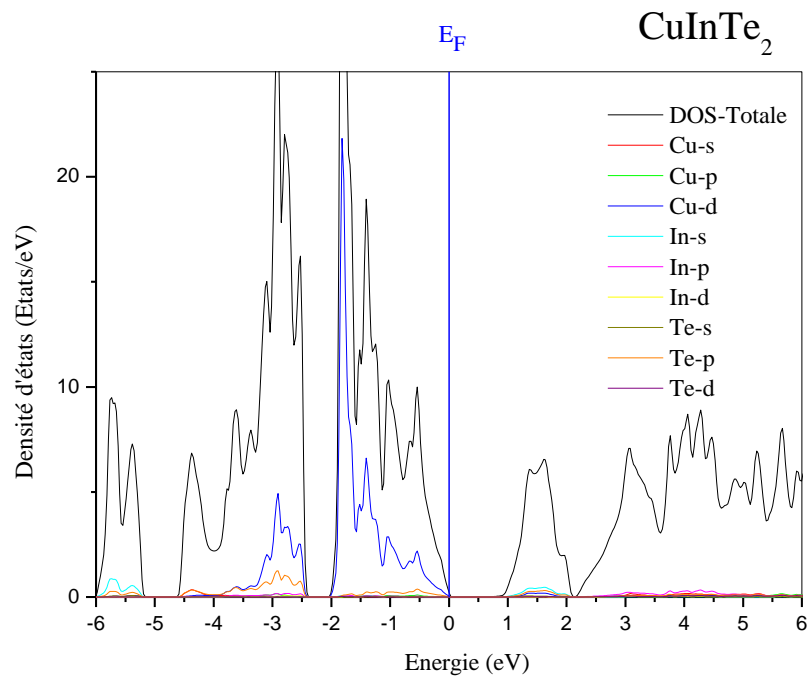


Figure IV.25 : Courbes des Densités d'états partielles et totale du composé CuInTe₂.

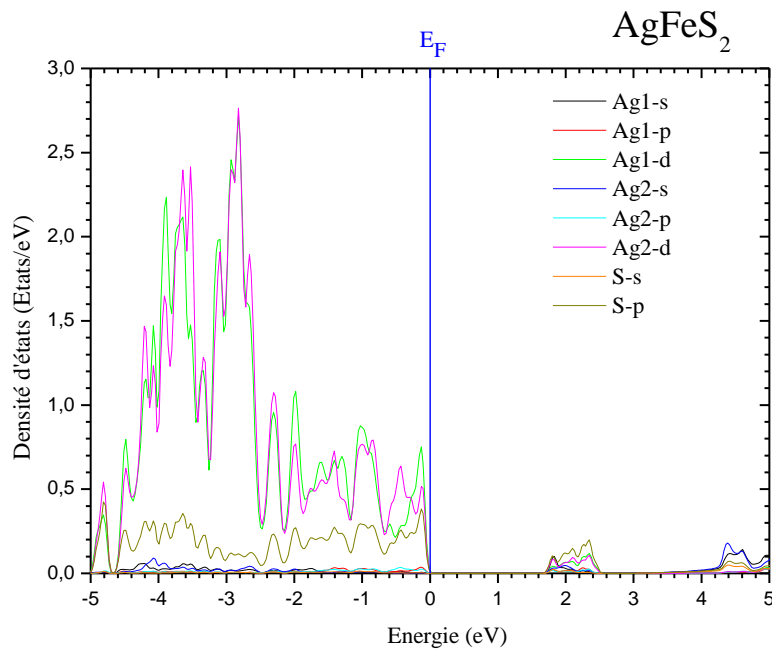


Figure IV.26 : Courbes des Densités d'états partielles des atomes Ag et S du composé

AgFeS₂.

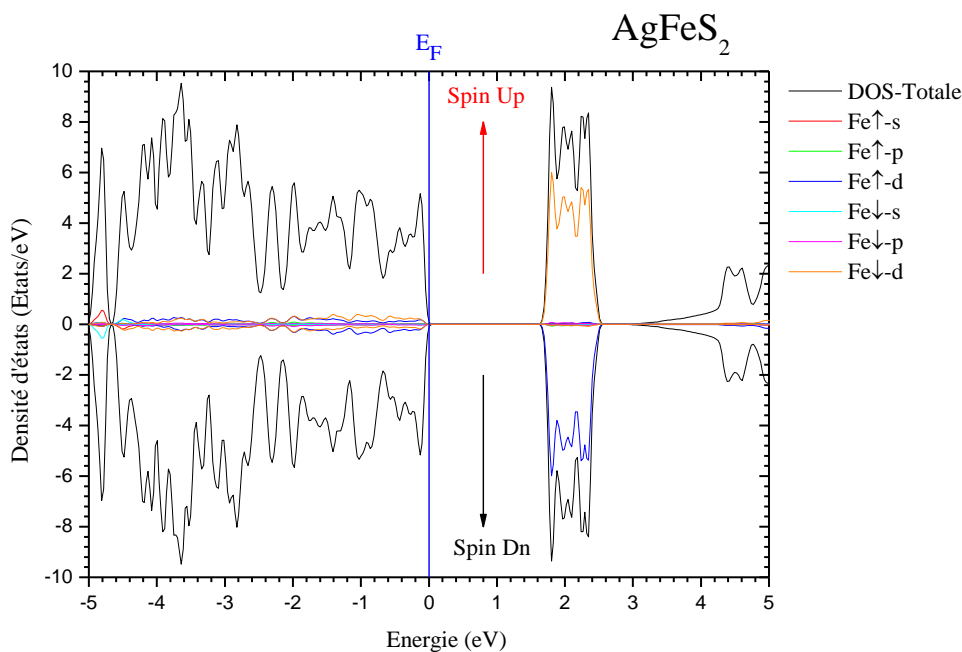


Figure IV.27 : Courbes des Densités d'états partielles des deux spins de l'atome de Fer et celle totale du composé AgFeS_2 .

Tableau IV.4-a: les valeurs des énergies de gap (eV) direct et indirect obtenues par GGA et TB-mBJ pour les composés : AgGaTe_2 , AgInSe_2 , CuAlS_2 , CuGaSe_2 , CuInTe_2 comparées à d'autres valeurs théoriques et expérimentales.

| ABC_2 | GGA | | TB-mBJ | | REFERENCES | |
|-------------------|---------------------------------|---------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|---|--|
| | Gap Indirect | Gap Direct | Gap Indirect | Gap Direct | Autres calculs | Expérimentale |
| AgGaTe_2 | 0.147850 $\Gamma-\Gamma$ | 0.147850 $\Gamma-\Gamma$ | 1.014240 $\Gamma-\Gamma$ | 1.014240 $\Gamma-\Gamma$ | 1.21 ¹⁴ , 1.26 ¹⁵ , 0.164 ¹⁶ , 0.2 ¹⁷ , 0.075 ¹⁷ , 0.32 ⁸² | 1.36 ⁸¹ 1.1 ³³ |
| AgInSe_2 | 0.005290 $\Gamma^*-\Gamma^*$ | 0.019780 $\Gamma^*-\Gamma^*$ | 0.870560 $\Gamma-\Gamma$ | 0.870560 $\Gamma-\Gamma$ | 1.24 ¹⁴ , 0.97 ¹⁸ , 1.24 ¹⁹ , 0.88 ⁶² , 0.051 ⁸² , 0.96 ⁸³ | 1.19 ⁸⁴ |
| CuAlS_2 | 1.611010 $\Gamma-\Gamma$ | 1.611010 $\Gamma-\Gamma$ | 2.520240 $\Gamma-\Gamma$ | 2.520240 $\Gamma-\Gamma$ | 3.47 ¹⁴ , 3.49 ²² , 2.293(PBE) ²³ , 2.665(mBJ) ²³ , 1.93 ⁸² , 2.5 ⁸³ , 2.7 ⁸⁵ | 3.42 ³⁰ (T=300K) |
| CuGaSe_2 | 0.004150 $\Gamma-\Gamma$ | 0.031490 $\Gamma-\Gamma$ | 0.820570 $\Gamma-\Gamma$ | 0.820570 $\Gamma-\Gamma$ | 0.02 ¹⁴ , 0.10 ¹⁴ , 0.01 ²⁹ , 0.24 ⁸² , 0.885 ⁸⁶ , 0.83 ⁸⁷ | 1.68 ³⁰ (T=300K) 1.67 ⁸⁸ |
| CuInTe_2 | 0.0 $\Gamma-\Gamma$ | 0.0 $\Gamma-\Gamma$ | 0.542660 $\Gamma-\Gamma$ | 0.542660 $\Gamma-\Gamma$ | 0.093 ⁸² , 0.0 ⁸⁹ , 0.71(PBE) ²³ , 0.8(mBJ) ⁹⁰ | 0.983(T= 370K) ³⁰ , 0.96 ³³ |

Γ^* : Point de haute symétrie très proche du point Γ .

Tableau IV.4-b : les valeurs obtenues : des énergies des états Fe-3d-up (eV), les énergies de Fermi (eV) relatives à l'ajout et la suppression d'électrons des états Fe-d, le terme effectif d'Hubbard U_{eff} (eV), moment magnétique total et celui de l'atome de Fer, les énergies de gap direct et indirect (eV) pour le composé AgFeS_2 .

| AgFeS_2 | $\epsilon_{3d\uparrow}(+0.5e)$ | $\epsilon_{3d\uparrow}(-0.5e)$ | $E_F(+0.5e)$ | $E_F(-0.5e)$ | U_{eff} |
|----------------------------------|--|--------------------------------------|------------------------|--------------|---------------------------|
| | | -6.2639 | -8.7169 | 4.4996 | 4.8463 |
| | Gap Indirect | Gap Direct | MM_{Fe} | | MM_{Total} |
| GGA | 0.1728 N-H | 0.4470 H-H | 3.0912 | | 0.0000 |
| (GGA+U)+SOC | 1.6993 N-H | 1.7122 N-N | 3.5349 | | 0.0000 |
| GGA+U | 0.8727 N-H | 1.13129 N-N | 3.5356 | | 0.0000 |
| GW₀@GGA+U | 1.9513 Δ -H* | 2.1731 N-N | | | |
| GW@GGA+U | 1.6921 N-H | 1.9120 N-N | | | |
| mBJ(GGA+U) | 1.6601 Δ *-H | 1.6930 N-N | 3.8134 | | 0.0000 |
| mBJ(GGA+U)+SOC | 2.1183 Δ *- Δ ** | 2.1431 Δ ***- Δ *** | 3.8128 | | 0.0000 |
| Autres calculs théoriques | 1.1 ⁹⁴ < 2 ⁹⁵ | -- | -- | | -- |
| Expérimentale | 0.88 ⁹¹ 1.21 ⁹² | 0.88 ⁹³ | -- | | -- |

$\Delta^{*,**,***}$: représentent des points de haute de symétrie proches de Δ .

IV.4.1. Estimation de la température de Néel (T_N) du composé AgFeS_2

Dans notre travail, en utilisant l'Approximation de Champ Moyen (Mean Field Theory MFA), la température de Néel (T_N)^{MFA} du composé AgFeS_2 a été estimée en calculant les paramètres d'échange J_{ij} de l'hamiltonien du système des spins du modèle classique d'Heisenberg en utilisant le code SPR-KKR [96,97]. **Figure IV.28** représente les variations des paramètres d'échange J_{ij} en fonction de la distance du cluster qui est donnée en fonction des paramètres de réseau du composé AgFeS_2 , selon chaque direction spatiale. À partir de cette figure, on remarque que les interactions les plus dominantes sont celles entre Fe, d'où la première interaction est celle $\text{Fe}\uparrow\text{-Fe}\downarrow$ qui a la plus grande valeur et qui est située à environ -49,83 meV. Cette interaction est la plus dominante ce qui confirme le comportement antiferromagnétique de ce composé. La deuxième plus grande interaction est située à environ 16.24 meV, elle représente celle $\text{Fe}\uparrow\text{-Fe}\uparrow$. Toutes les autres interactions d'échange deviennent

relativement négligeables après une distance de ~ 1.6 , ce qui montre que la dimension de cluster choisie ($R_{\text{cluster}} = 3$) est largement suffisante. Une fois les paramètres d'échange J_{ij} sont calculés, la température de transition (Néel pour notre cas) peut être obtenue à l'aide de l'équation suivante:

$$\frac{3}{2}k_B T_N^{\text{MFA}} = \sum_{r \neq 0} J_{\mu\nu}^r = J_{\mu\nu}^0 \quad (\text{IV.30})$$

Dans cette équation ; k_B représente la constante de Boltzmann tandis-que $J_{\mu\nu}^r$ représente l'interaction entre les sites atomiques μ et ν qui sont séparés par une distance r . En utilisant cette dernière équation, la température de Néel T_N^{MFA} du composé AgFeS_2 a été estimée en utilisant la plus grande valeur propre de la matrice des valeurs propres $[J_{\mu\nu}^0]$. La valeur trouvée est d'environ 1423.981 K.

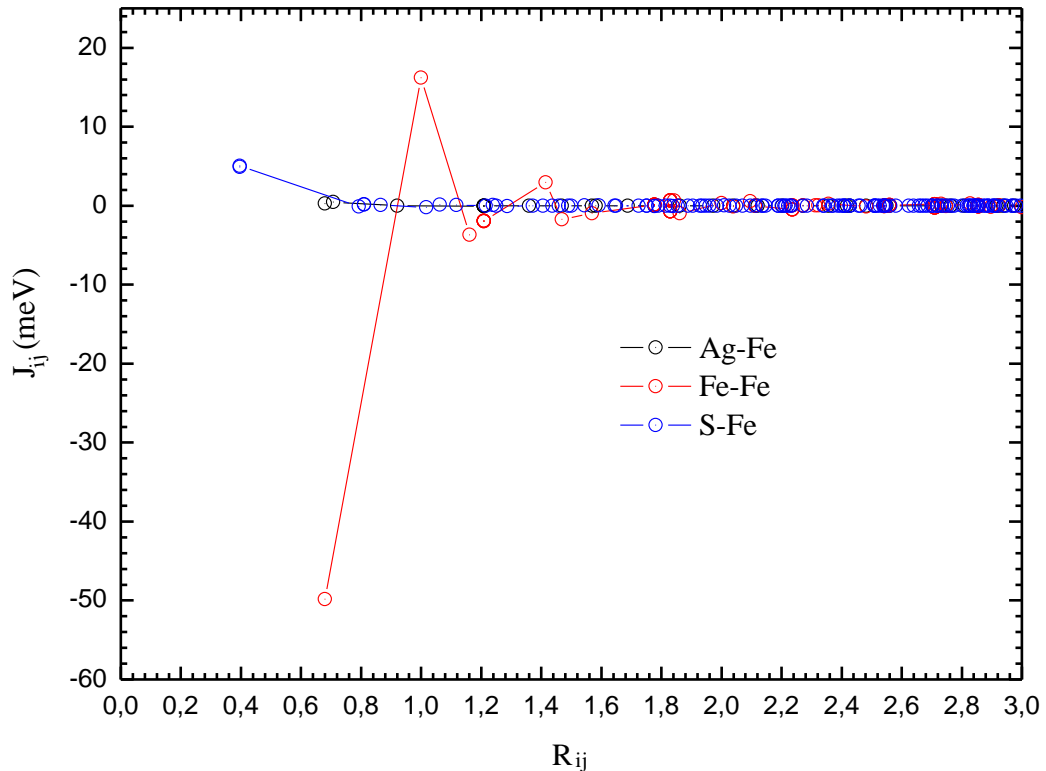


Figure IV.28 : Variations des paramètres d'échange J_{ij} entre les différents atomes du composé AgFeS_2 en fonction de la dimension du système des spins.

IV.5. Propriétés optiques

Pour les composés étudiés, en utilisant GGA et TB-mBJ, on a confirmé leurs comportement semiconducteur qui a été déjà déterminé antérieurement. Cette particularité nous a motivé pour étudier ses propriétés optiques qui sont basées sur les transitions électroniques entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction. Ces dernières peuvent être déterminées par la fonction diélectrique donnée par [98] :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i \varepsilon_2(\omega) \quad (\text{IV.31})$$

Nous rappelons que les matériaux chalcopyrites sont biréfringents vue leur structure tétragonale ce qui par conséquent se traduit par deux comportements différents de la lumière quand elle se propage dans ces matériaux de façon parallèle (//) ou bien perpendiculaire (\perp) à la direction z.

Cette partie est liée à la partie électronique, de ce fait, et vue la précision du potentiel TB-mBJ, ce dernier a été adopté pour la détermination des deux parties de la fonction diélectrique ainsi que les courbes d'absorption optique. Les **Figures IV.29 → IV.34** montrent les variations de la partie imaginaire de la fonction diélectrique pour les différents composés qui permettent d'identifier les différentes transitions optiques entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction. D'après ces variations, on peut remarquer que pour un matériau donné, les courbes de transitions qui sont déterminées pour les deux directions optiques (// et \perp) sont légèrement différentes et cette différence augmente avec l'augmentation de l'énergie, ce qui confirme le comportement biréfringent de ces matériaux.

On note aussi que pour les différentes variations, la première montée de la courbe correspond à l'énergie du gap direct ce qui est évident car elle représente la première transition directe entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction et ce qui confirme la nature directe du gap fondamental pour AgGaTe₂, AgInSe₂, CuAlS₂, CuGaSe₂, CuInTe₂ et celle indirecte pour AgFeS₂.

Ces mêmes figures montrent aussi les variations de la partie réelle de la fonction diélectrique. La même remarque a été obtenue pour le comportement biréfringent des différents matériaux car pour un matériau donné, les variations de la partie réelle selon la direction optique parallèle est légèrement différente de celle perpendiculaire. La valeur statique de cette variation $n_1(0)$ permet la détermination de l'indice de réfraction statique $n(0)$ pour les deux directions optiques en utilisant son expression qui est donnée par [99,100]:

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\varepsilon_1(\omega) + \sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{IV.32})$$

D'où, sa valeur statique peut être obtenue directement par : $n(0) = \sqrt{\varepsilon_1(0)}$. Les différentes valeurs de l'indice de réfraction statique selon les deux directions optiques sont regroupées dans le **Tableau IV.5-a** pour AgGaTe₂, AgInSe₂, CuAlS₂, CuGaSe₂, CuInTe₂ et le **Tableau IV.5-b** pour AgFeS₂.

Pour AgGaTe₂, AgInSe₂, CuAlS₂, CuGaSe₂ et CuInTe₂ (**Tableau IV.5-a**), les valeurs trouvées de l'indice de réfraction, selon les deux directions optiques, par la fonctionnelle GGA sont supérieures celles obtenues par TB-mBJ, mais celles trouvées par cette dernière

approche sont plus proches des valeurs théoriques de comparaison trouvées relativement à celles obtenues par GGA. Les deux approches ont montré que tous les matériaux ont une biréfringence ($\Delta n = n_{//} - n_{\perp}$) uniaxiale négative, sauf la valeur trouvée par TB-mBJ pour le composé AgGaTe_2 qui montre le contraire (biréfringence uniaxiale positive). A notre connaissance, la littérature scientifique ne dispose d'aucune valeur expérimentale de comparaison.

Pour AgFeS_2 (**Tableau IV.5-b**), on peut constater que les résultats sont trop dispersées avec des valeurs qui sont autour de ~ 3.35 et ~ 4.50 sauf pour les résultats qui sont obtenus par mBJ(GGA+U) qui sont loin. Les différentes méthodes ont donné une biréfringence ($\Delta n = n_{//} - n_{\perp}$) négative sauf les résultats obtenus par GGA qui ont montré le contraire, mais vu la précision des autres méthodes nous pouvons juger que AgFeS_2 a une biréfringence uniaxiale négative. Pour ce composé, on note l'absence des valeurs de comparaison.

La détermination des deux parties de la fonction diélectriques permet la détermination de la variation du coefficient d'absorption qui est donnée par **[101]**:

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2}\omega \left[\sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{(IV.33)}$$

Les **Figures IV.35 → IV.40** montrent les variations du coefficient d'absorption pour les deux directions optiques, d'où on remarque que pour toutes les méthodes, l'absorption optique commence pour une énergie qui correspond à la valeur du gap direct ce qui est évident car c'est le minimum d'énergie qui permet d'effectuer la petite transition électronique directe. Pour un matériau donné, les courbes des deux directions optiques deviennent plus

différentes une fois que l'énergie augmente, ce qui est évident car le matériau est biréfringent. Pour les deux directions optiques et pour les différents matériaux, nous notons que l'absorption optique est maximale, elle est localisée pour des énergies supérieures à 5 eV, ce qui montre que les composés étudiés ont de larges zones d'absorption optique.

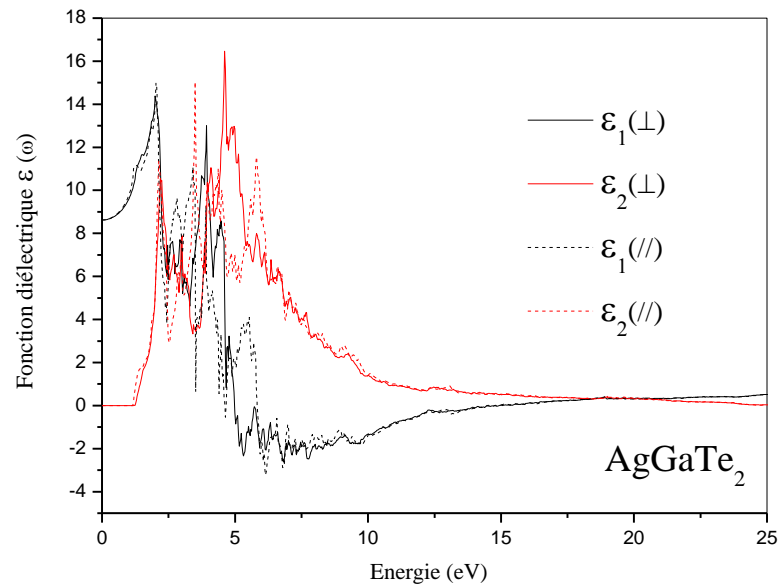


Figure IV.29 : Variation de la partie imaginaire et la partie réelle de la fonction diélectrique selon les deux directions optiques du composé AgGaTe_2 .

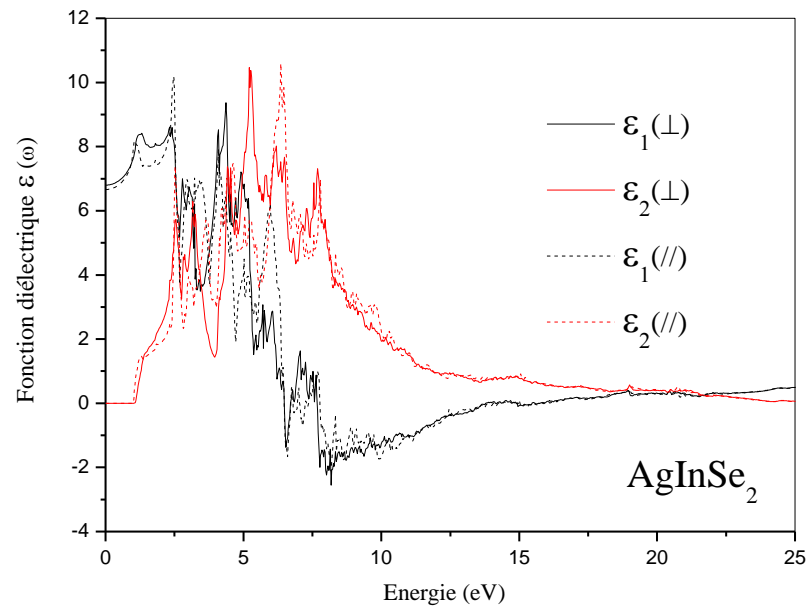


Figure IV.30 : Variation de la partie imaginaire et la partie réelle de la fonction diélectrique selon les deux directions optiques du composé AgInSe_2 .

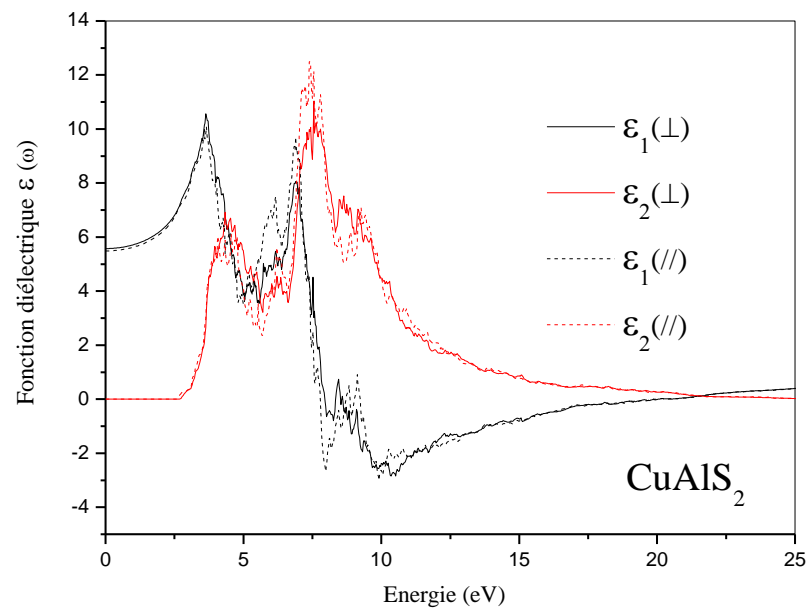


Figure IV.31 : Variation de la partie imaginaire et la partie réelle de la fonction diélectrique selon les deux directions optiques du composé CuAlS_2 .

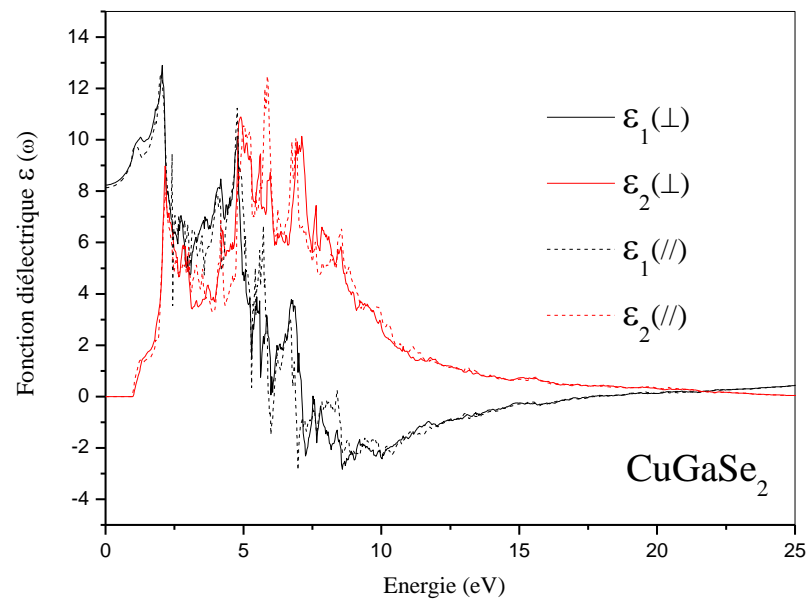


Figure IV.32 : Variation de la partie imaginaire et la partie réelle de la fonction diélectrique selon les deux directions optiques du composé CuGaSe_2 .

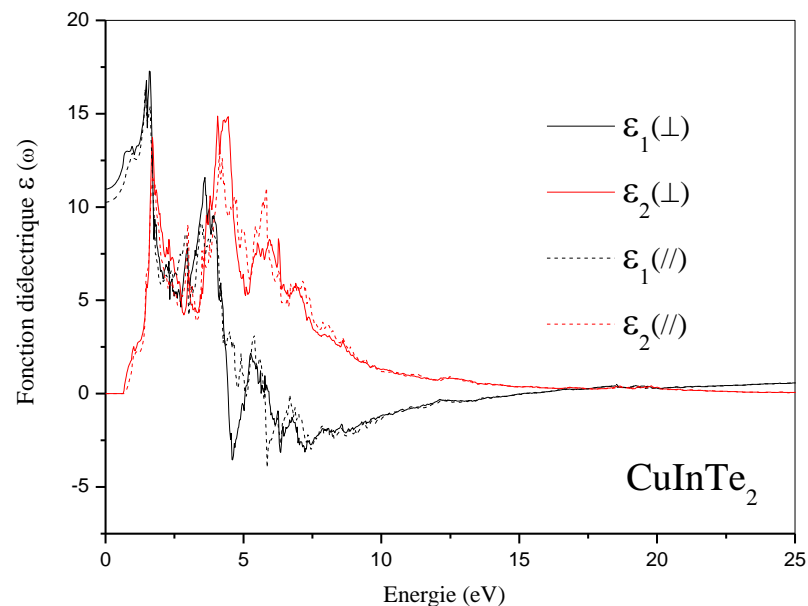


Figure IV.33 : Variation de la partie imaginaire et la partie réelle de la fonction diélectrique selon les deux directions optiques du composé CuInTe_2 .

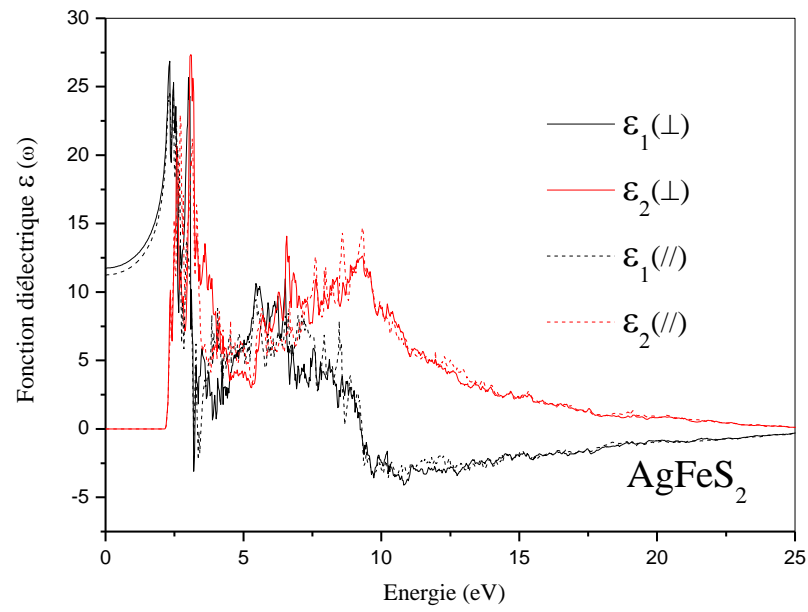


Figure IV.34 : Variation de la partie imaginaire et la partie réelle de la fonction diélectrique selon les deux directions optiques du composé AgFeS_2 .

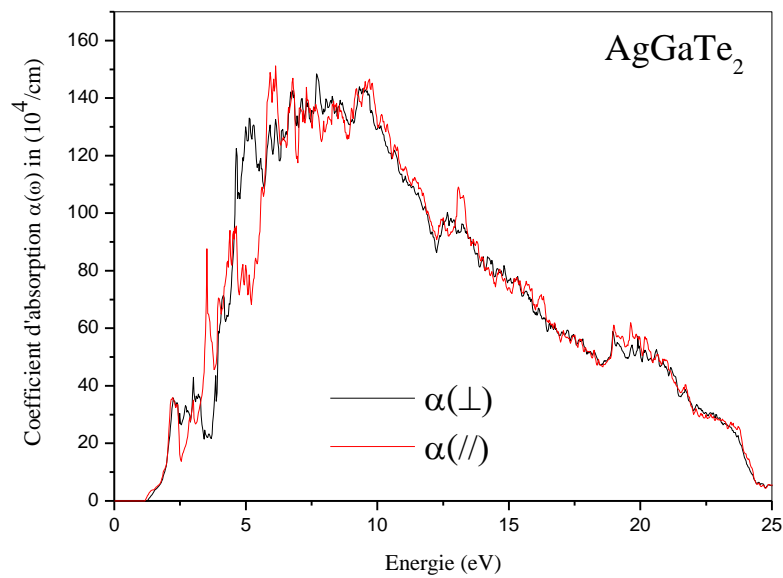


Figure IV.35 : Variation du coefficient d'absorption selon les deux directions optiques du composé AgGaTe_2 .

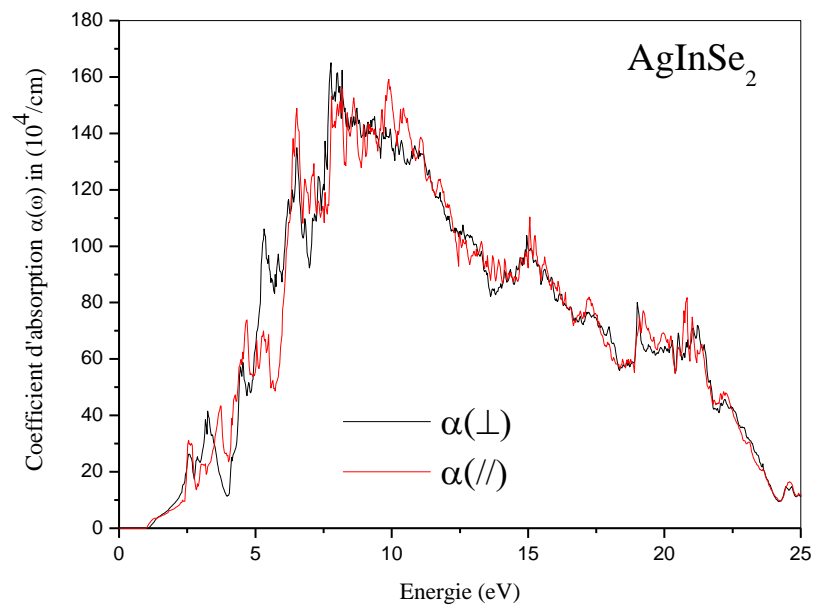


Figure IV.36 : Variation du coefficient d'absorption selon les deux directions optiques du composé AgInSe_2 .

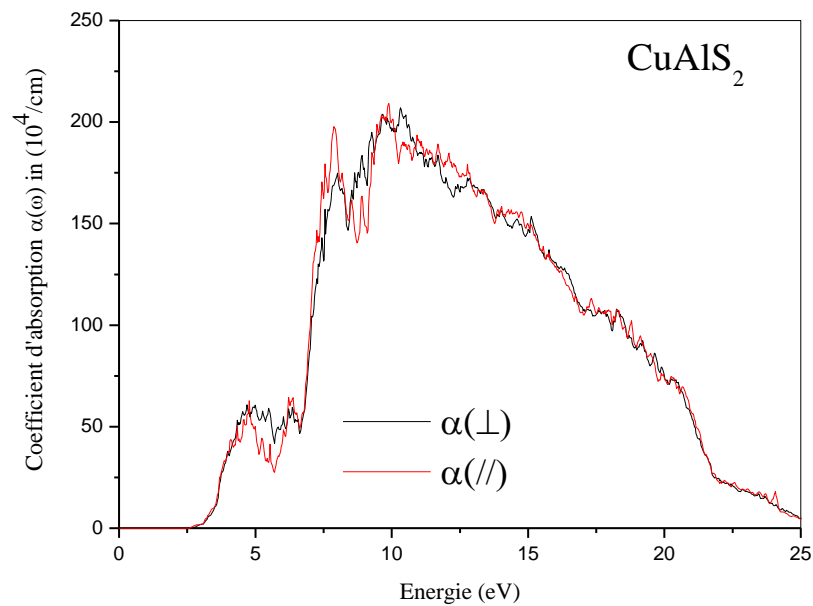


Figure IV.37 : Variation du coefficient d'absorption selon les deux directions optiques du composé CuAlS_2 .

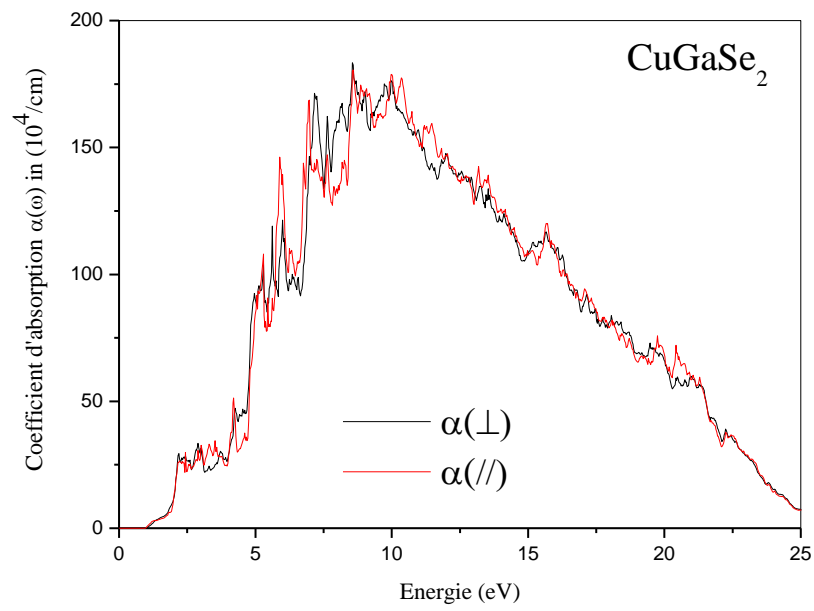


Figure IV.38 : Variation du coefficient d’absorption selon les deux directions optiques du composé CuGaSe₂.

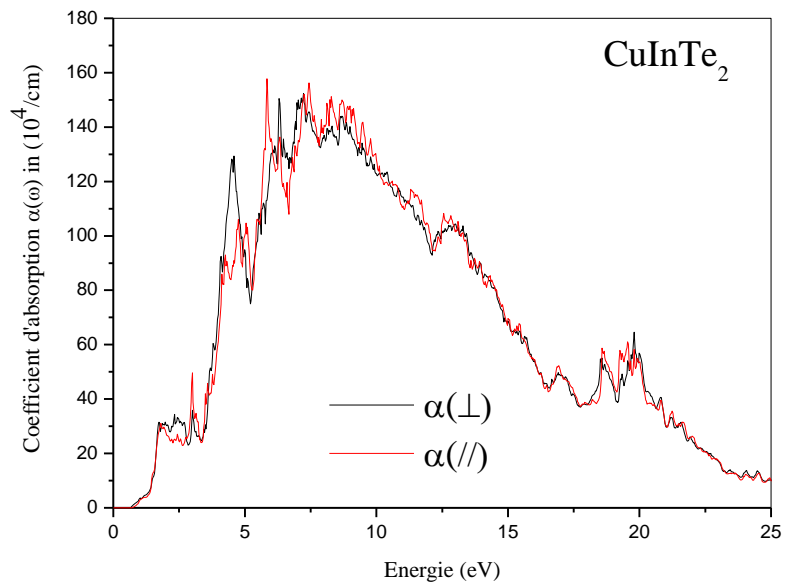


Figure IV.39 : Variation du coefficient d’absorption selon les deux directions optiques du composé CuInTe₂.

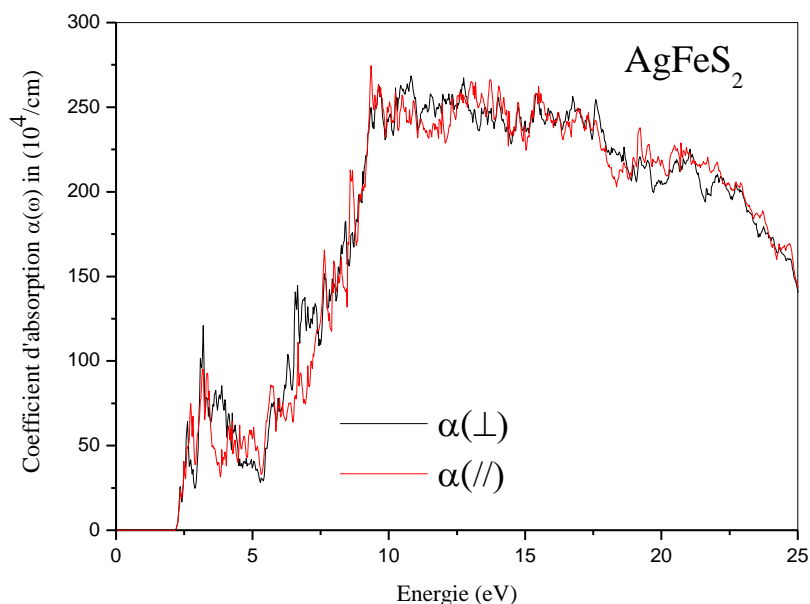


Figure IV.40 : Variation du coefficient d’absorption selon les deux directions optiques du composé AgFeS_2 .

Tableau IV.5-a: les valeurs de l’indice de réfraction parallèle $n_{//}(0)$ et perpendiculaire $n_{\perp}(0)$ et la biréfringence $\Delta n(0)$ obtenues par GGA et TB-mBJ pour les composés : AgGaTe_2 , AgInSe_2 , CuAlS_2 , CuGaSe_2 , CuInTe_2 comparées à d’autres valeurs théoriques.

| ABC ₂ | GGA | | | TB-mBJ | | | Autres calculs |
|-------------------|----------------|-------------|---------------|----------------|-------------|---------------|--|
| | $n_{\perp}(0)$ | $n_{//}(0)$ | $\Delta n(0)$ | $n_{\perp}(0)$ | $n_{//}(0)$ | $\Delta n(0)$ | n |
| AgGaTe_2 | 3.5674 | 3.5564 | -0.0110 | 2.9359 | 2.9368 | 0.0009 | 2.92 ¹⁵ |
| AgInSe_2 | 3.3505 | 3.3160 | -0.0345 | 2.6076 | 2.5811 | -0.0265 | 2.50 ¹⁹ |
| CuAlS_2 | 2.6449 | 2.6298 | -0.0151 | 2.3612 | 2.3428 | -0.0184 | 2.26 ²² , 2.495 ²³ |
| CuGaSe_2 | 3.5456 | 3.4926 | -0.0530 | 2.8706 | 2.8522 | -0.0184 | 3.695 ²³ |
| CuInTe_2 | 3.9997 | 3.8058 | -0.1939 | 3.3108 | 3.2030 | -0.1078 | 4.985 ²³ |

Tableau IV.5-b : Les valeurs de l’indice de réfraction parallèle $n_{//}(0)$ et perpendiculaire $n_{\perp}(0)$ et la biréfringence $\Delta n(0)$ obtenues par plusieurs méthodes et approches théoriques pour le composé AgFeS_2 .

| AgFeS_2 | | | |
|------------------|----------------|-------------|---------------|
| Notre travail | $n_{\perp}(0)$ | $n_{//}(0)$ | $\Delta n(0)$ |
| GGA | 4.2903 | 4.4915 | 0.2012 |
| (GGA+U)+SOC | 4.0800 | 3.9949 | -0.0850 |
| GGA+U | 3.4794 | 3.4634 | -0.0159 |
| mBJ(GGA+U)+SOC | 3.4282 | 3.3539 | -0.0744 |
| mBJ(GGA+U) | 2.8348 | 2.7814 | -0.0534 |

Références bibliographiques

- [1] G.K.H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, L. Nordström, *Phys. Rev. B* 64 (2001) 195134.
- [2] K. Schwarz, P. Blaha, G.K.H. Madsen, *Comput. Phys. Commun.* 147 (2002) 71.
- [3] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, R. Laskowski, F. Tran and 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.
- [4] P. Blaha, K. Schwarz, F. Tran, R. Laskowski, G. K. H. Madsen and L. D. Marks, *J. Chem. Phys.* 152, 074101 (2020).
- [5] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [6] P. Blochl, O. Jepsen, O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 16223.
- [7] L. D. Marks, *J. Chem. Theory Comput.* 2013, 9, 6, 2786–2800.
- [8] F.D. Murnaghan, *Prot. Natl. Acad. Sci. USA* 30 (1944) 244.
- [9] T. Djaafri, et al./ *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 493 (2020) 165730.
- [10] H. Takaki, et al., *Appl. Phys. Lett.* 110 (2017) 072107.
- [11] Sergio Conejeros, et al., *Inorg. Chem.* 54 (10) (2015) 4840–4849.
- [12] K. Momma, F. Izumi, VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data, *J. Appl. Crystallogr.* 44 (2011) 1272–1276.
- [13] M. Bendjemai et al./ *Physica B: Physics of Condensed Matter* 599 (2020) 412463.
- [14] H. Xiao et al./*J. Phys. Chem. Lett.* 2 (2011) 212.
- [15] S. Sharma et al. / *Materials Research Bulletin* 53 (2014) 218–233.
- [16] M.Y. Rudysh, et al./ *Infrared Physics and Technology* 111 (2020) 103476.
- [17] H. Peng et al./ *Physica B* 441 (2014) 68–71.

- [18] Namhoon Kim et al./ IEEE JOURNAL OF PHOTOVOLTAICS 7 N 6 NOVEMBER 2017.
- [19] S. Sharma et al./Physica B 438 (2014) 97–108.
- [20] P. Benoit et al. /Jpn. J. Appl. Phys., vol. 19, no. S3, 1980, Art. no. 85.
- [21] Y. YU et al./ Chalcogenide Letters Vol. 16, No. 11, November 2019, p. 513 – 522.
- [22] MG Brik ./J. Phys. Condens. Matter 21 (2009) 485502.
- [23] Anima Ghosh et al. / J Mater Sci 50 (2015) 1710–1717.
- [24] R.S. Kumar et al. / Journal of Alloys and Compounds 312 (2000) 4 –8.
- [25] G. Brandt et al. / Solid State Communications 12 (1973) 481-483.
- [26] H.W.SPIESS et al./ phys. stat. sol (b) 62 (1974) 183.
- [27] M. Bikerouin et al./ Thin Solid Films 696 (2020) 137783.
- [28] M. Dergal et al. / Optik 135 (2017) 346–352.
- [29] P. Nayebi et al./ Physica B 416 (2013) 55–63.
- [30] Madelung O. (2004) I-III-VI₂ compounds. In: Semiconductors: Data Handbook. Springer, Berlin, Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-642-18865-7_7
- [31] Kegao Liu, Ming Ji, Huiping Li & Chao Xu (2019) Calculation of energy band and optical properties of CuInTe₂ with doping, Integrated Ferroelectrics, 197:1, 33-42.
- [32] K S KNIGHT ./ Mat. Res. Bull 27(1992) 161-167.
- [33] Brian R. Pamplin, Prog. Crystal Growth Charoct 1 (1979) 331-387.
- [34] J. W. Boon , Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 63 (1944) 69-80.
- [35] Luca BINDI et al., The Canadian Mineralogist, 44 (2006) 207-212.
- [36] Shi-Kui Han, Chao Gu, Ming Gong, Ze-Ming Wang, Shu-Hong Yu, Small, 9 (2013)3765-3769.
- [37] J. E. Jaffe and Alex Zunger, Phys. Rev. B,29 (1984) 1882.
- [38] V. Kumar et al., Journal of Physics and Chemistry of Solids 71(2010)1513–1520.

- [39] A.H. Reshak, Morteza Jamal, *Int. J. Electrochem. Sci.* 8 (2013) 12252–12263.
- [40] M. Jamal, M. Bilal, Iftikhar Ahmad, S. Jalali-Asadabadi, *J. Alloys Compd.* 735 (2018) 569–579.
- [41] B. Djebour et al./ *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* 31 (6), 1881-1893.
- [42] D.C. Wallace, *Thermodynamics of Crystals*, Willey, New York, 1972.
- [43] Francisco Javier Manjon, Ion Tiginyanu, Veaceslav Ursaki Editors, *Pressure-Induced Phase Transitions in AB₂X₄ Chalcogenide Compounds*, Springer Series in Materials Science, vol. 189.
- [44] P. Singh, S. Sharma, S. Kumari, et al., *Semiconductors* 51 (2017) 679–687.
- [45] R. Hill, *Proc. Phys. Soc. A* 65 (1952) 349.
- [46] T. Ouahrani, et al., *Phys. B* 405 (2010) 3658–3664.
- [47] M.J. Mehl, B.K. Klein, D.A. Papaconstantopoulos, *Intermetallic compounds: principle and practice*, in: J.H. Westbrook, R.L. Fleischeir (Eds.), *Intermetallic Compounds: Principle and Practice*, John Wiley and Sons, 1995.
- [48] W. Voigt, *Lehrbush der Kristallphysik*, Taubner, Leipzig, 1928.
- [49] E. Schreiber, O.L. Anderson, N. Soga, *Elastic Constants and Their Measurements*, McGraw-Hill, New York, NY, 1973.
- [50] B. Mayer, H. Anton, E. Bott, M. Methfessel, J. Sticht, P.C. Schmidt, *Intermetallics* 11(2003) 23.
- [51] S.I. Ranganathan, M. Ostoja-Starzewski, *Phys. Rev. Lett.* 101 (2008) 055504.
- [52] Boughoufala, B., Bouafia, H., Sahli, B. et al. *J Supercond Nov Magn* 32, 4005–4020 (2019).
- [53] O.L. Anderson, *J. Phys. Chem. Solid.* 24 (1963) 909.

- [54] Hanene BENDJEDDOU «Etude des propriétés structurales et électroniques des ternaires AgGaTe₂ et AgInTe₂ et leurs alliages», Thèse Doct. UNIVERSITÉ BADJI MOKHTAR(2018) p 86.
- [55] A.S. Verma et al. / *Materials Chemistry and Physics* 132 (2012) 416– 420.
- [56] A. Abdellaoui et al. / *Journal of Alloys and Compounds* 487 (2009) 206–213.
- [57] M. Brik et al./ *Phys. Status Solidi C* 8, No. 9, 2582–2584 (2011).
- [58] P.Pluengphon, T.Bovornratanaraks /*Solid State Communications* 218 (2015) 1–5.
- [59] H.J. HOU et al./ *Chalcogenide Letters* 12 (2015) 511 – 518.
- [60] S. Sharma et al. / *Computational Materials Science* 86 (2014) 108–117.
- [61] J. Wei et al. / *Physics Letters A* 381(2017) 1611-1614.
- [62] Yanlu Li et al./ *Journal of Applied Physics* 109 (2011)113535.
- [63] A.K. KUSHWAHA et al./ *Journal of ELECTRONIC MATERIALS* 46 (2017) 7.
- [64] V. Kumar et al. / *Solid State Communications* 149 (2009) 1008–1011.
- [65] E. Engel, S.H. Vosko, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 13164.
- [66] P. Dufek, P. Blaha, K. Schwarz, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 7279.
- [67] S. Fahy, K.J. Chang, S.G. Louis, M.L. Cohen, *Phys. Rev. B* 35 (1989) 7840.
- [68] V.I. Anisimov, et al., *Phys. Rev. B* 44 (1991) 943.
- [69] G.K.H. Madsen, P. Novák, *Europhys. Lett.* 69 (2005) 777.
- [70] V.I. Anisimov, O. Gunnarsson, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 7570.
- [71] Christian Spiel, Peter Blaha, Karlheinz Schwarz, *Phys. Rev. B* 79 (2009) 115123.
- [72] V.I. Anisimov, et al., *J. Phys.: Condens. Matter* 9 (1997) 767–808.
- [73] F. Tran, P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009) 226401(1)–226401(4).
- [74] L. Hedin, *Phys. Rev.* 139 (1965) A796.
- [75] F. Aryasetiawan, O. Gunnarsson, *Rep. Prog. Phys.* 61 (1998) 237.
- [76] Hong Jiang, Peter Blaha, *Phys. Rev. B* 93 (2016) 115203.

- [77] H. Jiang, et al., *Comput. Phys. Commun.* 184 (2013) 348–366.
- [78] Hong Jiang, *J. Chem. Phys.* 134 (2011) 204705.
- [79] Hong Jiang, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 7664–7671.
- [80] H. Jiang, et al., *Phys. Rev. B* 82 (2010) 045108.
- [81] B. Tell et al./ *Phys. Rev. B* 9 (1974) 5203.
- [82] Kumar V and Singh, B.P. /*Indian J Phys* 92 (2018) 29–35.
- [83] V. Kumar et al./ *APPLIED PHYSICS LETTERS* 101 (2012) 192105.
- [84] Martinez Z et al. / *Il Nuovo Cimento D* 2 (1983) 1687–1694.
- [85] A.H. Reshak, S. Auluck / *Solid State Communications* 145 (2008) 571–576.
- [86] T. BOUGUETAIA et al./ *Surface Review and Letters* 19 2 (2012) 1250021.
- [87] M. Belhadj et al./ *phys. stat. sol. (b)* 241 No. 11 (2004) 2516–2528.
- [88] Sho Shirakata et al *Jpn. J. Appl. Phys.* 36 (1997) 7160.
- [89] X.-Z. Zhang et al. / *Computational and Theoretical Chemistry* 1010 (2013) 67–72.
- [90] A. Shankar et al. *Journal of Physics: Conference Series* 765 (2016) 012008.
- [91] Xiuzhen Zheng, et al., *ChemPlusChem* 81 (2016) 1075–1082.
- [92] Shi-Kui Han, Gu. Chao, Ming Gong, Ze-Ming Wang, Yu. Shu-Hong, *Small* 9 (2013) 3765–3769.
- [93] B. Sciacca, A.O. Yalcin, E.C. Garnett, *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 4340–4343.
- [94] Prashun Gorai, et al., *PCCP* 18 (2016) 31777–31786.
- [95] N.N. Kiselyova, et al., *Inorg. Mater. Appl. Res.* 7 (2016) 34–39.
- [96] The Munich SPR-KKR package, version 7.7, H. Ebert et al, <http://ebert.cup.unimuenchen.de/SPRKKR>.
- [97] H. Ebert, D. Ködderitzsch, J. Minár, *Rep. Prog. Phys.* 74 (2011) 096501.
- [98] N.V. Smith, *Phys. Rev. B* 3 (1971) 1862.
- [99] F. Wooten, *Optical Properties of Solids*, Academic press, New york, 1972.

[100] D. Kerroum, et al., *Optik* 139 (2017) 315–327.

[101] Sonali Saha, T.P. Sinha, Abhijit Mookerjee, *Phys. Rev. B* 62 (2000) 8828.

Conclusion Générale

Le travail de cette thèse est une étude détaillée dont l'objectif principal est d'effectuer une investigation comparative et complémentaire aux travaux déjà réalisés sur les propriétés physiques des composés chalcopyrites AgGaTe_2 , AgInSe_2 , AgFeS_2 , CuAlS_2 , CuGaSe_2 , CuInTe_2 . Leurs choix ont été principalement motivés par leur importance industrielle et technologique ainsi que de leurs présences dans plusieurs domaines d'applications tels que le photovoltaïque. Une partie de ce travail concerne le composé AgFeS_2 dont plusieurs de ses propriétés que nous avons déterminées pour la première fois ont été publiées dans « *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* », d'où, en plus des résultats qui ont été présentés dans la thèse, les interprétations consolidant l'article ont été élargies dans cette thèse par d'autres interprétations plus explicites et détaillées. La réalisation de ce travail était le fruit de plusieurs années d'apprentissage par l'utilisation d'une variété de méthodes et d'approches théoriques. Les conclusions les plus pertinentes ont été classées selon chaque propriété comme suit :

Propriétés structurales :

L'estimation des paramètres de réseau (a_0 et c_0) ainsi que d'autres grandeurs structurales importantes telles que le module de compressibilité à l'équilibre statique ont été estimées par l'ajustement des courbes de variation de l'énergie totale des mailles élémentaires des différents composés en fonction de leurs volumes par la fameuse équation de Murnaghan. Les résultats trouvés de a_0 et c_0 sont légèrement différents des valeurs expérimentales trouvées mais sont similaires aux valeurs théoriques disponibles. Cette différence a été justifiée par le fait que GGA ne tient pas en compte les faibles interactions de type van-der-Waals qui ne sont pas négligeables dans les structures chalcopyrites et qui contribuent largement dans leurs structures. Néanmoins, un bon accord a été obtenu pour les paramètres internes $X_{\text{S,Se,Te}}$ ainsi que pour le module de compressibilité. Cette section comporte aussi une partie des résultats de notre article qui étudie pour la première fois la détermination de la phase magnétique la plus

stable de AgFeS_2 par l'analyse des courbes $E=F(V)$ dans plusieurs phases magnétiques (NM, FM, AFM1 et AFM2), d'où on a trouvé que ce composé a un comportement antiferromagnétique similaire à celui de CuFeS_2 .

Propriétés élastiques et stabilité mécanique

Cette partie de ce travail est basée sur l'estimation des constantes élastiques C_{ij} des différents composés, d'où, pour leurs estimations, on a adopté le modèle théorique implémenté dans le package IRelast. Les valeurs trouvées des constantes élastiques sont relativement en accord avec les valeurs théoriques trouvées sauf pour les constantes C_{44} et C_{66} ; d'où une différence remarquable a été obtenue. On a aussi noté l'absence des valeurs expérimentales de comparaison. Néanmoins, nous avons justifié la précision de nos résultats par la comparaison des valeurs du module de compressibilité qui ont été obtenues en se basant sur les constantes élastiques. Pour se faire, nous avons utilisé les approximations de Reuss-Voigt-Hill, avec celles obtenues dans la partie structurale par l'ajustement des courbes $E=F(V)$ par l'équation de Murnaghan. Ainsi, on a trouvé une similarité entre ses résultats, ce qui confirme la précision des valeurs des constantes élastiques ainsi que celle du modèle théorique adopté. Plusieurs autres grandeurs mécaniques ont été aussi déterminées en se basant sur les valeurs des constantes élastiques, tels que le module de Young, le module de cisaillement et le coefficient de Poisson. L'anisotropie élastique a été aussi étudiée par l'estimation de l'indice universel d'anisotropie, les valeurs obtenues sont toutes loin de zéro, ce qui a indiqué que tous les matériaux étudiés sont tous élastiquement anisotropes.

Propriétés électroniques

Les comportements électroniques des matériaux choisis ainsi que celui magnétique de AgFeS_2 ont été principalement étudiés par GGA et TB-mBJ. Ce dernier potentiel a été utilisé à cause de sa précision dans l'estimation des énergies de gap des solides et parce que GGA

sous-estime largement l'énergie de gap. Pour AgFeS_2 , GW a été aussi utilisée, cette méthode est connue par sa précision notamment pour les composés semi-conducteurs mais elle est très coûteuse en terme du temps de calcul, pour cette raison, elle n'a pas été utilisée pour les autres matériaux. Les valeurs trouvées sont trop dispersées, et loin des valeurs expérimentales, cette différence peut être justifiée par l'absence d'autres travaux expérimentaux pour la confirmation (car ceux trouvés sont aussi trop dispersés) et la non-tenue en compte des faibles interactions par les approches théoriques adoptées. Malgré ses différences, tous les résultats trouvés ont confirmé que tous les composés étudiés ont un comportement semiconducteurs ce qui a montré leur importance électronique. L'étude des propriétés magnétiques et électroniques de AgFeS_2 ont aussi été étudiées tenant en compte le couplage spin-orbite et du terme effectif d'Hubbard après son estimation par la méthode cLDA. Le moment magnétique totale est nul à cause du comportement antiferromagnétique de ce composé et la forte contribution est celle de l'atome Fe. La formation des bandes du haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction a été analysée par celle des courbes de la densité d'états.

Propriétés optiques

Les propriétés optiques ont été étudiées par l'analyse de la fonction diélectrique en utilisant le potentiel TB-mBJ. L'analyse de la partie imaginaire de la fonction diélectrique a permis d'identifier les différentes transitions directes entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction, d'où on a trouvé que la première montée correspond parfaitement à la valeur du gap direct car c'est la plus petite transition possible, ce qui a confirmé la nature directe du gap fondamental de AgGaTe_2 , AgInSe_2 , CuAlS_2 , CuGaSe_2 , CuInTe_2 et celle indirecte de AgFeS_2 . Ces valeurs ont confirmé aussi le comportement semiconducteur des matériaux étudiés. Pour des énergies supérieures, on a trouvé un comportement différent des deux parties de la fonction diélectrique qui correspondent aux deux directions optiques, ce qui a confirmé la nature biréfringente des différents composés

CONCLUSION GÉNÉRALE

étudiés. L'estimation des valeurs statiques de la constante diélectrique des différents matériaux a permis d'estimer leurs indices de réfraction pour les deux directions optiques, qui sont différents à cause du comportement biréfringent des composés étudiés. L'analyse des courbes de variation du coefficient d'absorption a aussi confirmé le comportement biréfringent des composés étudiés car pour un matériau donné, ces variations sont différentes pour les deux directions optiques. La localisation des valeurs maximales d'absorption a permis de constater que les matériaux étudiés ont de larges zones d'absorption ce qui a montré leurs importances optoélectroniques et qui a justifié leurs intérêts dans ce domaine d'application.

Résumé

Les matériaux chalcopyrites ont attiré un grand intérêt dans plusieurs domaines d'application et plusieurs technologies, particulièrement dans le domaine de la conversion photovoltaïque. Le thème de ce travail a été proposé pour but d'effectuer une étude théorique complémentaire et comparative aux travaux déjà réalisés en utilisant plusieurs méthodes et approches théoriques (FP-LAPW, GW, QTAIM) pour étudier les propriétés structurales, mécaniques et optoélectroniques d'une série de matériaux Chalcopyrites à faible gap, qui sont de type AXY_2 ($A=Cu, Ag$ et $Y=S, Se, Te$), ainsi-que les propriétés magnétiques du composé $AgFeS_2$.

Abstract

Chalcopyrite compounds have attracted great interest in several fields of application and several technologies, particularly in the field of photovoltaic conversion. The aim of this work has been proposed for the purpose of carrying out a complementary and comparative theoretical study to the work already carried out using several theoretical methods and approaches (FP-LAPW, GW, QTAIM) to study structural, mechanical and optoelectronic properties of a series of Chalcopyrites that have narrow band-gaps, which are of AXY_2 type ($A = Cu, Ag$ and $Y = S, Se, Te$), as well as the magnetic properties of the $AgFeS_2$.

ملخص

جذبت مواد Chalcopyrites اهتمامًا كبيرًا في العديد من مجالات التطبيق والعديد من التقنيات ، لا سيما في مجال التحويل الكهروضوئي. تم اقتراح الهدف من هذا العمل لغرض إجراء دراسة نظرية تكملية ومقارنة للعمل المنفذ بالفعل باستخدام عدة طرق ومقاربات نظرية (FP-LAPW ، GW ، QTAIM) لدراسة الخصائص الهيكلية والميكانيكية والإلكترونية الضوئية من سلسلة من مواد Chalcopyrites منخفضة الفجوة ، والتي هي من النوع AXY_2 بحيث :
($A = Cu, Ag$ و $Y = S, Se, Te$) ، بالإضافة إلى الخصائص المغناطيسية لمركب $AgFeS_2$.



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Magnetism and Magnetic Materials

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jmmm

Research articles

Study of the ground-state magnetic ordering, magnetic and optoelectronic properties of (Lenaite) AgFeS₂ in its chalcopyrite structureT. Djaafri^{a,*}, H. Bouafia^{a,*}, B. Sahli^a, B. Djebour^a, Ş. Uğur^b, G. Uğur^b, H. Moussa^a^a Laboratoire de Génie Physique, Université Ibn Khaldoun, Tiaret 14000, Algeria^b Department of Physics, Faculty of Science, Gazi University, 06500 Ankara, Turkey

ARTICLE INFO

Keywords:

(Lenaite)AgFeS₂
Ground-state magnetic ordering
Néel temperature
Magnetic and electronic properties

ABSTRACT

Several previous works have shown that (Lenaite) AgFeS₂ has a chalcopyrite structure with I-42d space group, but several information about its magnetic and optoelectronic behavior remain still unknown. The study of these properties is the main objective of our work, which is based on several theoretical approaches. The determination of the most stable magnetic ordering and the study of structural and elastic properties and that of most magnetic and optoelectronic properties have been carried out with FP-(L)APW + lo method, which is implemented in WIEN2k code. Our results have shown that AgFeS₂-Chalcopyrite is an antiferromagnetic material with the same magnetic ordering as CuFeS₂. The structural results are in good agreement with the previous results. The study of elasticity has shown that this compound is mechanically stable in its chalcopyrite structure and the analysis of the directional dependence of Young's modulus has shown its large elastic anisotropy. The electronic properties have been studied taking into account the strong correlation between the electrons of 3d-Fe states and their spin-orbit coupling (SOC). The obtained results with these two corrections have shown that AgFeS₂ is a semiconductor with an indirect band-gap. Néel temperature has been estimated by mean-field approximation (MFA), which is based on the estimation of the exchange coupling parameters (J_{ij}). These latter were calculated by SPR-KKR method and T_N found value is relatively very high in comparison with that of CuFeS₂. Electronic transitions and optical absorption have also been studied respectively by the determination of the dielectric function and the study of the absorption coefficient variations as a function of energy.

1. Introduction

Transition-metals based chalcopyrites are promising compounds because they are used in several fields of applications and several technologies thanks to their semiconductor behavior on the one hand, and on the other hand, for their very varied magnetic properties. They can be found for example: in photovoltaic cell technology [1], spintronics [2,3], optical and sensors devices [4], light-emitting diodes, magnetism [5,6], thermoelectrics [7–9], etc. Despite the very high numbers of experimental and theoretical works that have contributed largely to highlighting the fascinating properties of these compounds, many of them are still unknown. The exploration of their new properties represents the current goals of many researchers around the world [10].

Iron-based chalcopyrites represent a material family, which is also of great technological and industrial importance. Several works have shown that they have very important and very varied physical properties. CuFeS₂ is among the most studied compounds in this family

because of its semiconductor and magnetic behaviors [11]. A very interesting theoretical work has been done by H. Takaki et al. [12], which have studied the temperature dependence of the Seebeck coefficient of CuFeS₂ from which they have analyzed this behavior under the effect of doping. In this study, these same authors have clearly demonstrated the antiferromagnetic behavior of this compound. Electronic and thermoelectric properties of n-doped CuFeS₂ were also studied by J. Park et al. [13] using first-principles electronic structure and Boltzmann transport theory calculations. Hirokazu Takaki et al. [14] have also studied several thermoelectric properties of CuFeS₂ including its electronic band structure, the total and projected densities of states, Seebeck coefficients, figure of merit ZT, Lattice thermal conductivity. These properties have been validated by several experimental results. Sergio Conejeros et al. [15] have performed a detailed work on the most stable magnetic ordering of CuFeS₂. They have found that it is antiferromagnetic at the ground state and they have shown the orientation of the atomic spins of its most stable magnetic ordering. Vincent H.-Y. Chen et al. [16] have studied the surface morphology of CuFeS₂ from which they have found

* Corresponding authors.

E-mail addresses: toufik.djaafri@univ-tiaret.dz (T. Djaafri), bouafia.hamza@univ-tiaret.dz (H. Bouafia).<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165730>

Received 26 May 2019; Received in revised form 10 August 2019; Accepted 20 August 2019

Available online 22 August 2019

0304-8853/ © 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.

that (1 1 0) surface is the most stable nonpolar surface. Recently, among several other chalcopyrites, D. Vijayalakshmi and G. Kalpana [17] have studied the structural and magnetic properties of ZnFeX_2 ($X = \text{P, As}$) from which they have found that they are stable in BCT chalcopyrite structure and that they are nonmagnetic.

Among the compounds of chalcopyrite structure that are based on iron, we have (Lenaite) AgFeS_2 . J. W. Boon [18] is among the first authors who have studied the physical properties of (Lenaite) AgFeS_2 . He has experimentally formed this compound and has found that it has a chalcopyrite structure with a sulfur internal parameter x_s close to $\frac{1}{4}$. Heat of formation of AgFeS_2 in its chalcopyrite structure has been calculated by V. Kumar and B.S.R. Sastry [19] using plasma oscillations theory of solids. V. Kumar et al. [20] have also studied Bulk modulus and microhardness of AgFeS_2 with other compounds of the same structure. Several studies have also indicated that (Lenaite) AgFeS_2 in its chalcopyrite structure is a semiconductor with a narrow band gap [21,22].

Despite these works that have studied several physical properties of AgFeS_2 in its chalcopyrite structure, a glaring lack on its several other physical properties is noted. To our knowledge, the scientific literature has no information on the most stable magnetic ordering of this compound or most of its magnetic, elastic and optoelectronic properties. This motivated us to undertake a complementary study in order to predict the most stable magnetic ordering, mechanical stability, magnetic and optoelectronic properties of AgFeS_2 in its chalcopyrite structure. The realization of this work has been carried out with several theoretical approaches that are implemented in a variety of codes and will be detailed in the following parts of this work.

2. Computational details and input parameters

The main objective of our study is the determination of the most stable magnetic ordering of AgFeS_2 -chalcopyrite and its structural, magnetic and optoelectronic properties as well as the analysis of its mechanical stability and elastic anisotropy. Several approaches and methods have been used to carry out this work; they are both based on input parameter choices to ensure a good accuracy of results and their achievements in a relatively reasonable time.

FP-(L)APW + lo [23,24] method that is implemented in WIEN2k code [25,26] has been used to determine the most stable magnetic ordering, structural, elastic, magnetic and optoelectronic properties. For this method, RMTs radii, which have been chosen for AgFeS_2 -chalcopyrite are respectively 2.2, 2.1 and 1.8 for Ag-atom, Fe-atom and S-atom. GGA-PBE has been chosen for the exchange-correlation functional [27]. To ensure a consistent number of plane waves, we have opted for a value of 8.5 for RK_{max} . The maximum “ l ” value for partial waves chosen inside the atomic spheres is $l_{\text{max}} = 10$. $G_{\text{max}} = 12$ was taken for the magnitude of the largest vector “ G ” in the charge density Fourier expansion. Energy was chosen as convergence criterion for SCF cycles with a limit value of 10^{-5} Ry. It should be noted that to determine the most stable magnetic ordering of AgFeS_2 -chalcopyrite, several magnetic orders have been studied to determine the most stable among them. Therefore, the lowest energy of AgFeS_2 unit-cell has been studied in: nonmagnetic NM, ferromagnetic FM and two antiferromagnetic orders. These last two are noted AFM_1 and AFM_2 . For nonmagnetic ordering, all atoms are considered as nonmagnetic while for ferromagnetic ordering, all Fe (magnetic atom) atomic spins are oriented in the same direction. For the two antiferromagnetic orderings, Fe atomic spins are oriented antiparallel to each other with two different configurations, one of them (AFM_1) is the same as that of CuFeS_2 , which has been shown by several previous works [12,15]. The different orientations of Fe atomic spins are shown in Fig. 1 which is obtained by VESTA software [28]. We recall that the orientation of Fe atomic spins for the antiferromagnetic case requires a break of the crystal symmetry, which consequently reduces the number of symmetry operations and considerably increases the calculations time. As a result, a relatively small

number of k-points integration in the Irreducible Brillouin Zone (IBZ) [29] will be sufficient to ensure good results in a reasonable time. For the nonmagnetic ordering, a number of 1500 k-points was chosen while for FM, 3000 k-points were chosen. For the two antiferromagnetic orderings (AFM_1 and AFM_2), the calculations were done with a choice of 800 k-points. These input parameters have been maintained for the study of structural, elastic properties and most of magnetic and optoelectronic properties.

For an adequate estimation of the band-gap energy of AgFeS_2 -chalcopyrite, GW approximation [30,31] that is implemented in GAP2 code [32,33] has also been used (G and W represent respectively the Green's function and the Coulomb screen interaction in the random-phase approximation RPA). This method is known for its accuracy in determining band-gaps energies of solids, especially semiconductors [34], while it is very expensive in terms of resources and computing time even for a small number of k-points or for relatively small unit-cells. For our calculations, a size of $4 \times 4 \times 4$ was chosen for k-mesh. This method is considered as a correction to Kohn-Sham equations in band-gaps estimations [35]. For this work, GW calculations were based on FP-(L)APW + lo method. We also note that according to Hong Jiang et al. [36], for compounds with atoms of highly correlated electrons (such as AgFeS_2), it is preferable to take eigenvalues and eigenvectors that are obtained by (GGA/LDA) + U as a starting point for GW calculation, from which we note $\text{GW}@GGA + U$ or $G_0W_0@GGA + U$. An improvement of this method has been also proposed which is noted GW_0 , where G is obtained by a self-consistent calculation with quasi-particle energies [34]. GW_0 , which is based on GGA + U, is noted $\text{GW}_0@GGA + U$.

The estimation of the transition temperature is also one the objectives of our work. For AgFeS_2 -chalcopyrite, our results have shown that it is antiferromagnetic and therefore its Néel temperature has been estimated by mean field approximation (MFA) [37,38]. This method is based on the determination of exchange coupling parameters J_{ij} . These latter have been calculated by spin polarized relativistic Korringa-Kohn-Rostoker method, which is implemented in (SPR-KKR) package [39,40]. The crystal structure of AgFeS_2 -chalcopyrite has been constructed using structural results obtained by FP-(L)APW + lo method. Full-potential spin-polarized scalar relativistic approach was chosen with $l_{\text{max}} = 4$ for the angular momentum cutoff. 500 k-points were used in the Irreducible Brillouin Zone (IBZ). To ensure adequate accuracy of our results, a value of 10^{-5} eV was chosen for the limit value of the total energy convergence and $R = 3$ for the radius of the sphere delimiting the cluster of atoms for which the exchange coupling parameters have been estimated.

Another theoretical approach has been used in this work and which is mainly based on the electron density obtained by FP-(L)APW + lo calculation. It is the Quantum Theory of Atoms in Molecules (QTAIM) method [41,42] that is implemented in Critic2 code [43,44] and which allows the determination of the number, the positions and the nature of atomic bonding between the different atoms that form AgFeS_2 -chalcopyrite. This study is based on the topological analysis of the electron density and the localization of bonds, which are represented by bond critical points (BCP) [41–44]. To determine these critical points, this method requires a consistent number of k-points and a good convergence of the total energy. As a result, QTAIM calculations for AgFeS_2 crystal-cell in its most stable magnetic ordering (AFM_1) have been performed with 3000 k-points.

3. Results and discussions

3.1. Most stable magnetic ordering and structural parameters

As we have mentioned in the previous parts of this work, the most stable magnetic ordering of AgFeS_2 -chalcopyrite is among the information that remains unknown for this compound and its prediction is among the main objectives of this study. Its determination is mainly

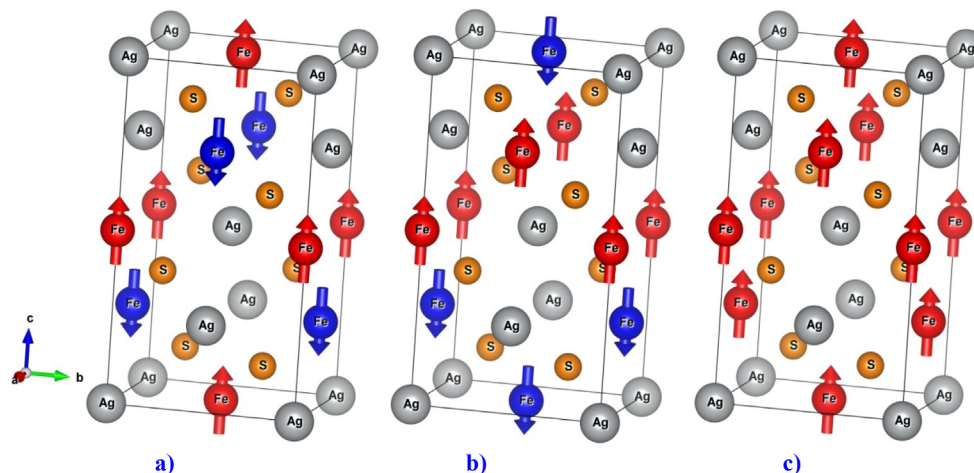


Fig. 1. Representation of Fe spin-state orientations according to a) AFM₁, b) AFM₂ and c) FM magnetic orderings of AgFeS₂-chalcopyrite.

Table 1

Calculated lattice parameters “a₀ and c₀” (Å), c₀/a₀ ratio, Sulfur internal parameter “x_S”, total unit-cell energy “E₀” (eV/cell), Bulk modulus “B₀” (GPa), its pressure derivative “B’” and cohesive energy “E_{coh}” (eV/cell) for the different studied magnetic orders {NM, FM, AFM₁ and AFM₂} of AgFeS₂-chalcopyrite compared to the available experimental and theoretical results.

| AgFeS ₂ | | a ₀ | c ₀ | c ₀ /a ₀ | x _S | E ₀ | B ₀ | B’ | E _{coh} |
|---------------------------|------------------|---------------------|----------------------|--------------------------------|--------------------|----------------|--------------------|--------|------------------|
| Present work | NM | 5.5326 | 10.1613 | 1.8366 | 0.3191 | -401935.9720 | 85.5673 | 4.8121 | -30.1734 |
| | FM | 5.6366 | 10.2405 | 1.8168 | 0.3003 | -401936.1056 | 40.4228 | 4.7302 | -30.3070 |
| | AFM ₂ | 5.7108 | 10.3576 | 1.8137 | 0.2888 | -401936.6464 | 60.6823 | 1.6098 | -30.8478 |
| | AFM ₁ | 5.6581 | 10.4219 | 1.8419 | 0.2964 | -401937.0810 | 63.4124 | 4.0345 | -31.2824 |
| Experiment | | 5.66 ^a | 10.30 ^a | - | ¼ ^a | - | - | - | - |
| | | 5.4371 ^b | 10.8479 ^b | - | - | - | - | - | - |
| | | 5.67 ^c | 10.32 ^c | 1.82 ^c | - | - | - | - | - |
| | | 5.67 ^d | 10.32 ^d | - | - | - | - | - | - |
| Other theoretical results | | - | - | - | 0.293 ^e | - | 72.98 ^f | - | - |

^a Ref[18],

^b Ref[46],

^c Ref[47],

^d Ref[22],

^e Ref[48],

^f Ref[20].

based on the study of unit-cell volume variations of AgFeS₂ as a function of its energy $E = F(V)$ in the different magnetic orders (AFM₁, AFM₂, FM and NM) and to verify which one has the global minimum which represents the most stable magnetic ordering for this compound. Nevertheless, before reaching this stage, two other steps are necessary because AgFeS₂-chalcopyrite is a tetragonal material, which has an internal parameter of sulfur-atom “x_S”. The first step is to determine the optimal value of c/a ratio by studying its variation as a function of the total energy, because this value corresponds to the minimum of this variation after its polynomial fitting. Once the optimal value of c/a ratio is obtained, the next step is to make a relaxation of AgFeS₂ unit-cell by varying the position along x direction (the internal parameter “x_S”) of sulfur-atom around its equilibrium value, which also corresponds to its minimum energy. The obtained results for these two physical quantities are grouped together in Table 1 from which it is noted that the found values for all the magnetic orders are similar and in good agreement with the available results.

Fig. 2 shows $E = F(V)$ variations of AgFeS₂-chalcopyrite in the different magnetic orders, from which it can clearly be seen that AFM₁ ordering has the global minimum of the unit-cell total energy compared to the other orders, which makes it possible to conclude that AgFeS₂-chalcopyrite has the same magnetic ordering as that of CuFeS₂-chalcopyrite [12,15]. To give more detail to these results, the values of the total energies minima for the different magnetic orders are shown in Table 1 where we can confirm that AFM₁ represents the most stable

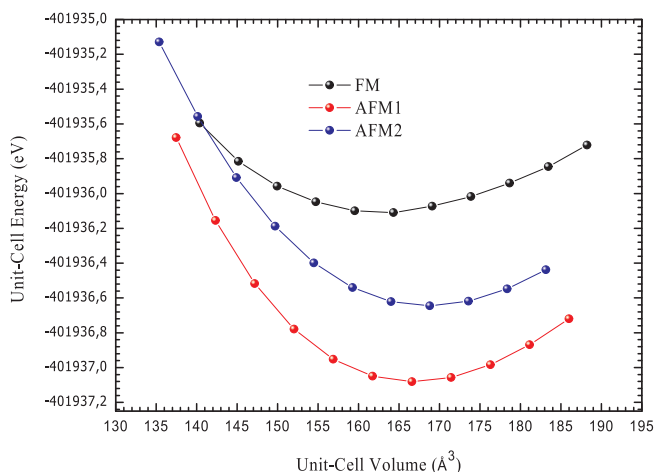


Fig. 2. Variations of the total unit-cell energy as a function of its volume for AFM₁, AFM₂ and FM magnetic orderings of AgFeS₂-chalcopyrite.

magnetic ordering of this compound.

The study of $E = F(V)$ variations not only allows the determination of the most stable magnetic ordering but also allows the determination of several structural properties whose knowledge is of great importance for both theoreticians and experimenters, in particular structural

parameters (a_0 and c_0), bulk modulus B_0 and its pressure derivative B' . In our work, these physical quantities were determined by the fitting of $E = F(V)$ variations using Murnaghan equation [45] for all studied magnetic orders. According to Table 1, the found values of the structural parameters (a_0 and c_0) are generally close to the experimental found values. The absence of the theoretical comparison results is obviously noted. For bulk modulus, the found values for the different magnetic orders are dispersed but the closest to the only theoretical found value is that of AFM₁ ordering (the most stable). We note the absence of comparison results for the pressure derivative of bulk modulus and the total energy.

Once all the information on the equilibrium structural quantities are obtained for the different magnetic orders, we can confirm that AFM₁ is the most stable and this by the determination of the cohesive energy, which can be obtained by the following expression :

$$E_{Coh}^{AgFeS_2} = E_{Total}^{AgFeS_2} - (E_{Atom}^{Ag} + E_{Atom}^{Fe} + 2E_{Atom}^S) \quad (1)$$

where $E_{Total}^{AgFeS_2}$, E_{Atom}^{Ag} , E_{Atom}^{Fe} and E_{Atom}^S being respectively the total energy of AgFeS₂ unit-cell, the atomic energies of Ag-atom, Fe-atom and that of S-atom. According to the found values of the cohesive energy of AgFeS₂ for the different magnetic orderings, it can be seen that the lowest one is that of AFM₁, which confirms that this magnetic ordering is the most stable for this compound.

3.2. Mechanical stability and elastic anisotropy

To our knowledge, the scientific literature has no information on the mechanical stability or the elastic anisotropy of AgFeS₂-Chalcopyrite in its most stable magnetic ordering (AFM₁). In this work, we have chosen the elastic model to study these two properties. This study is mainly based on the determination of the elastic constants of this compound from which we have used the theoretical model implemented in IRelast package [49,50] to determine them. We recall that the chalcopyrite structure is tetragonal with I-42d space group, which has six elastic constants (C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} and C_{66}) with the constant $C_{16} = 0$. The determination of these elastic constants is based on the application of six distortion D_i which are based on a range of strains that vary between $-\delta_{max}$ and $+\delta_{max}$ with $\delta_{max} = 2\%$. These small structural changes are important to ensure that strains are slight and also to ensure that the compound always remains in the domain of elasticity. The different elastic constants C_{ij} can be deduced by a pairing between the equations of the polynomial fitting of the total energy variations of AgFeS₂-Chalcopyrite unit-cell as a function of the applied strains according to each distortion and the theoretical equations of the used approach for each distortion that are given by [49,50]:

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

$$E_{D2}(V, \delta) = E(V_0, \delta = 0) + V_0[(C_{zz})\delta^2 + O(\delta^3)] \quad (3)$$

$$E_{D3}(V, \delta) = E(V_0, \delta = 0) + V_0[(C_{33}/2)\delta^2 + O(\delta^3)] \quad (4)$$

$$E_{D4}(V, \delta) = E(V_0, \delta = 0) + V_0[(C_{11} - C_{12})\delta^2 + O(\delta^4)] \quad (5)$$

$$E_{D5}(V, \delta) = E(V_0, \delta = 0) + V_0[2(C_{66})\delta^2 + O(\delta^4)] \quad (6)$$

$$E_{D6}(V, \delta) = E(V_0, \delta = 0) + V_0[4(C_{44})\delta^2 + O(\delta^4)] \quad (7)$$

where

$$C_{zz} = C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13} \quad (8)$$

For these equations, $E_{Di}(V, \delta)$, $E(V_0, \delta = 0)$ and V_0 represent respectively the strained unit-cell energy by D_i distortion for a given value of strain δ , the total energy and the volume of the unstrained unit-cell. Fig. 3 represents $E_{Di}(V, \delta)$ variations with their polynomial fitting. The different values of the elastic constants C_{ij} of AgFeS₂-Chalcopyrite are gathered in Table 2, where the absence of comparison values is noted. By determining the elastic constants, we can achieve one of our

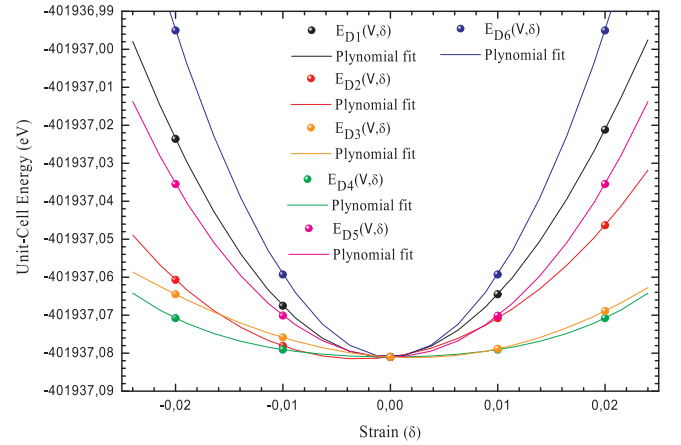


Fig. 3. Variations of the total unit-cell energy as a function of the applied strains “ δ ” using the different distortions “ D_i ” of AgFeS₂-chalcopyrite.

Table 2

Calculated elastic constants “ C_{ij} ” (GPa), Voigt, Reuss and Hill: Bulk modulus “ B ” (GPa), shear modulus “ G ” (GPa) and Young’s modulus “ E ” (GPa), maximum, minimum and average values of Young’s modulus “ E_{Max} , E_{Min} and E_A ” (GPa) and the universal elastic anisotropy index “ A^U ” of AgFeS₂-chalcopyrite.

| AgFeS ₂ | | | |
|--------------------|---------|-------------------------|----------|
| C_{11} | 82.8855 | G_R | 21.9532 |
| C_{12} | 57.4554 | G_H | 29.1682 |
| C_{13} | 52.6890 | E_V | 91.3420 |
| C_{33} | 68.4269 | E_R | 58.8021 |
| C_{44} | 51.5507 | E_H | 75.5741 |
| C_{66} | 55.0275 | E_A | 59.0841 |
| B_V | 62.2071 | E_{Max} | 123.5536 |
| B_R | 60.9709 | E_{Min} | 28.8642 |
| B_H | 61.5890 | $(E_{Max} + E_{Min})/2$ | 76.2089 |
| G_V | 36.3833 | A^U | 3.30683 |

objectives: to confirm the mechanical stability of AgFeS₂ in its chalcopyrite structure, which requires that its elastic constants satisfy the elastic stability criteria of a tetragonal structure with I-42d space group, which are given by the following expressions [51–53]:

$$C_{11} > |C_{12}|, \quad (C_{11} + C_{12})C_{33} > 2(C_{13})^2, \quad C_{44} > 0, \quad \text{and} \quad C_{66} > 0 \quad (9)$$

All found values of the elastic constants C_{ij} satisfy these elastic stability criteria, which indicate that AgFeS₂ is mechanically stable in its chalcopyrite structure and in its antiferromagnetic ordering (AFM₁).

Knowledge of the elastic constants values allows the prediction of other mechanical quantities that are still unknown for this particular compound, such as bulk modulus B , Young’s modulus E and shear modulus G . In our work, we have calculated the values of these mechanical quantities using Reuss and Voigt approaches as well as their mean values that are proposed by Hill’s approach whose expressions are respectively given by [54,55]:

$$B_V = \frac{1}{9}(2C_{11} + C_{33} + 2C_{12} + 4C_{13}) \quad (10)$$

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

$$B_H = \frac{B_V + B_R}{2} \quad (12)$$

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

$$G_R = \frac{15}{(8S_{11} + 4S_{33} - 4S_{12} - 8S_{13} + 6S_{44} + 3S_{66})} \quad (14)$$

$$G_H = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (15)$$

With S_{ij} representing the elements of the elastic compliance matrix that is given by $S = C^{-1}$.

To calculate Young's modulus value using the different approaches (Reuss, Voigt and Hill), we can use the following expression [56–59]:

$$E = \frac{9GB}{G + 3B} \quad (16)$$

The obtained values of bulk modulus, shear modulus and Young's modulus are grouped in Table 2. For Bulk modulus, we note that the values found by the three approaches (Reuss, Voigt and Hill) are similar and very close to each other. On the other hand, their values are very close to the values found in the structural part by Murnaghan fitting of $E = F(V)$ variations for the two AFM orders, which confirms the accuracy of the found values of the elastic constants by this theoretical model. On the other hand, the found values for Young's modulus and shear modulus are too dispersed which means the large elastic anisotropy of this compound. The latter can be confirmed by the calculation of the universal elastic anisotropy index A^U [60] based on the values of bulk modulus and shear modulus which are obtained by Reuss and Voigt approaches and which is given by the following expression:

$$A^U = \frac{5G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6 \quad (17)$$

Its value for an elastically isotropic compound is close to zero ($G_V \approx G_R$ and $B_V \approx B_R$) whereas, for an elastically anisotropic compound, its value is far from zero ($G_V \neq G_R$ and $B_V \neq B_R$). The found value for this index (Table 2) is very far from zero indicating that AgFeS₂-chalcopyrite in its AFM₁ magnetic ordering has a large elastic anisotropy.

This large anisotropy can be studied according to the different directions of space and this by the study of Young's modulus anisotropy. The latter is based on the study of Young's modulus variation according to the three directions of space that can be represented by a surface, which for a tetragonal material of I-42d space group, its equation is given by the elastic compliance constants S_{ij} and the direction cosines l_i according to the following equation [61]:

$$\frac{1}{E} = (l_1^4 + l_2^4)S_{11} + l_3^2 S_{33} + l_1^2 l_2^2 (2S_{12} + S_{66}) + l_3^2 (1 - l_3^2)(2S_{13} + S_{44}) \quad (18)$$

For a compound with an isotropic Young's modulus, this surface is a sphere of E radius ($E = E_{\max} = E_{\min}$) while for an anisotropic Young's modulus, this sphere becomes deformed ($E_{\max} \neq E_{\min}$). The more this deformation is large, the more the anisotropy of Young's modulus and consequently that elastic are large. Fig. 4 represents the directional dependence surface of Young's modulus for AgFeS₂-chalcopyrite, from which we notice that it is too deformed and its shape is very far from being spherical which confirms the large anisotropy of Young's modulus and consequently also confirms the large elastic anisotropy of this compound. Using the data of this surface, we can deduce the maximum and the minimum values of Young's modulus, which are shown in Table 2, from where we notice that the difference between them is very large which confirms the large elastic anisotropy of this compound. On the other hand, we note that the average value between them ($(E_{\max} + E_{\min})/2$) is close to that obtained by Hill's approach which means a symmetrical distribution of this surface and consequently that of Young modulus. We also note that the average value along the three directions of space is close to that obtained by Reuss approach which confirms the performance of this theoretical model.

To better understand the directions for which, Young's modulus is more anisotropic or less anisotropic, we have plotted in Fig. 5 the projections of its directional dependence surface according to the most critical planes $\{(001), (100), (110) \text{ and } (111)\}$. From this figure, we note that the least deformed projection is along (111) plane which means that Young's modulus is less anisotropic according to this plane.

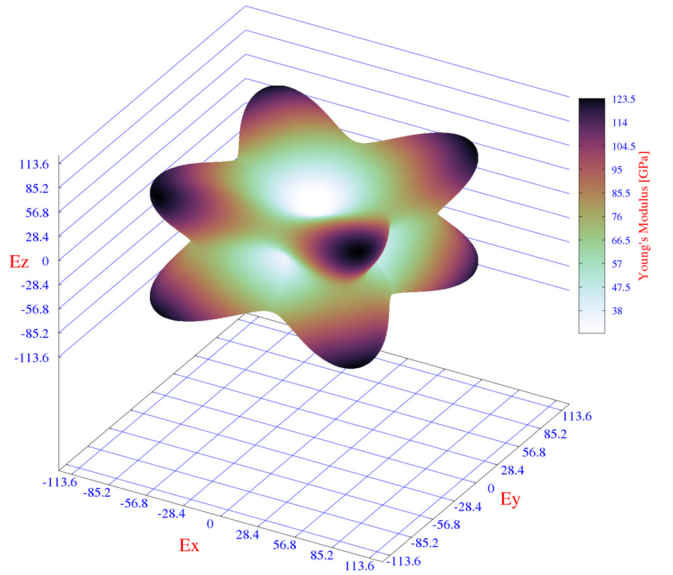


Fig. 4. Representation of 3D directional dependence surface of Young's modulus of AgFeS₂-chalcopyrite.

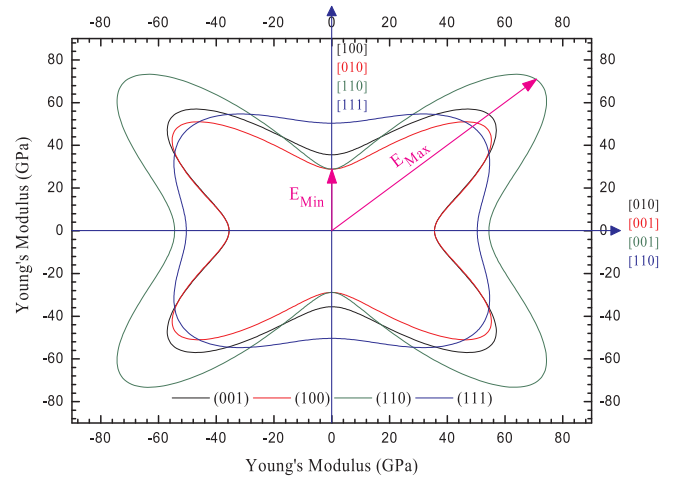


Fig. 5. 2D projections of the directional dependence surface of Young's modulus according to (001), (100), (110) and (111) planes of AgFeS₂-chalcopyrite.

On the other hand, we note that the projections according to (001) and (100) planes are almost identical while the projection according to (110) plane is too deformed, which means that Young's modulus is too anisotropic according to this last plane.

3.3. Magnetic and electronic properties

According to the previous parts of this work, we have found that AgFeS₂-chalcopyrite is mechanically stable in its antiferromagnetic ordering. It is well known that semi-local functionals (LDA/GGA) very well estimate structural and elastic properties but they are insufficient for the studies of optoelectronic and magnetic properties for compounds based on elements with strongly correlated electrons [62–65], in particular Fe-based compounds like AgFeS₂. These functionals give erroneous results on these behaviors and to remedy this problem, several corrections should be added to them. This problem has its origins in the fact that these functionals do not take into account the strong correlation between 3d-Fe electrons and their spin-orbit coupling (SOC) [65]. In this work, the strong correlation between 3d-Fe electrons has been taken into account by estimating the effective on-site Coulomb interaction parameter “ U_{eff} ” (Hubbard term), and which has been

Table 3

Calculated 3d-Fe spin-up eigenvalues (eV) and Fermi energies “ E_F ” (eV) corresponding to addition and removal of electrons, effective on-site Coulomb interaction parameter “ U_{eff} ” (eV), fundamental and direct band-gap energies obtained by the different used methods and corrections “ E_g ” (eV), Fe magnetic moment “ MM_{Fe} ” (μ_B/atom) and total magnetic moment “ MM_{Total} ” (μ_B/cell) of AgFeS_2 -chalcopyrite.

| AgFeS_2 | $\epsilon_{3d\uparrow-\text{Fe}}(+0.5e)$ −6.2639 | $\epsilon_{3d\uparrow-\text{Fe}}(-0.5e)$ −8.7169 | $E_F(+0.5e)$ 4.4996 | $E_F(-0.5e)$ 4.8463 | U_{eff} 2.7997 |
|-------------------------|---|---|------------------------|------------------------|----------------------------|
| | Fundamental Band-Gap | Direct Band-Gap | MM_{Fe} | | MM_{Total} |
| GGA | 0.1728 | 0.4470 | 3.0912 | | 0.0000 |
| (GGA + U) + SOC | 1.6993 | 1.7122 | 3.5349 | | 0.0000 |
| GGA + U | 0.8727 | 1.1313 | 3.5356 | | 0.0000 |
| $GW_0@GGA + U$ | 1.9513 | 2.1731 | | | |
| $GW@GGA + U$ | 1.6921 | 1.9120 | | | |
| mBJ(GGA + U) | 1.6601 | 1.6930 | 3.8134 | | 0.0000 |
| mBJ(GGA + U) + SOC | 2.1183 | 2.1431 | 3.8128 | | 0.0000 |
| Experiment | 0.88 ^a | 0.88 ^c | – | | – |
| | 1.21 ^b | | | | |
| Other theoretical works | 1.1 ^d | – | – | | – |
| | < 2 ^e | | | | |

^a Ref[71],

^b Ref[22],

^c Ref[21],

^d Ref[72],

^e Ref[73].

added to GGA functional as a correction (GGA + U) [66]. Its value has been estimated by constrained LDA method “cLDA”[67,68], which is based on the calculation of the difference between the eigenvalues of 3d-Fe spin-up states ($\epsilon_{3d\uparrow-\text{Fe}}$) of one Fe-atom (that has been considered as an impurity in AgFeS_2 supercell) after the application of a constraint by the consecutive addition and removal of electrons. This calculation has been done with respect to Fermi energies E_F for each step (addition and removal of electrons) according to the following relation [69]:

$$U_{\text{eff}} = \epsilon_{3d\uparrow-\text{Fe}}\left(+\frac{1}{2}e\right) - \epsilon_{3d\uparrow-\text{Fe}}\left(-\frac{1}{2}e\right) - E_F\left(+\frac{1}{2}e\right) + E_F\left(-\frac{1}{2}e\right) \quad (19)$$

The eigenvalues of 3d-Fe spin-up states that correspond to addition and removal of electrons, their relative Fermi energies and the value of the effective on-site Coulomb interaction parameter “ U_{eff} ” are grouped in Table 3. We note the absence of any comparison values. In this work, the calculations have also been performed taking into account the spin-orbit coupling effect (SOC) of 3d-Fe electrons as a second correction to GGA functional.

Fig. 6 shows the electronic band structures of AgFeS_2 -chalcopyrite that are obtained by GGA, GGA + U and (GGA + U) + SOC. We note that for the valence band top, bands that are obtained by GGA + U and

(GGA + U) + SOC are almost identical and they are slightly shifted but they are largely shifted from those obtained by GGA which confirms what has been mentioned previously about these corrections and which highlights the importance of these corrections for this compound. On the other hand, the bands that are close to the Fermi level, which are obtained by GGA and GGA + U, cross it slightly while those that are obtained by (GGA + U) + SOC are almost at the same level as that of Fermi, which highlights the importance of both corrections at the same time and indicates the non-metallic behavior of this compound.

The bands of the conduction band bottom, which are obtained by the three methods are widely shifted between them and the most widely separated are those obtained by (GGA + U) + SOC but band-gap energy remains always less than 2 eV, which indicates the semiconductor behavior of this compound. Despite these corrections, it is known that LDA/GGA functionals underestimates the band-gap energies [62–64]. For a good estimate of AgFeS_2 band-gap energy, modified Becke-Johnson exchange potential (mBJ)[70], $GW@GGA + U$ and $GW_0@GGA + U$ methods have been used. These latter are well known by their accuracy in the estimation of band-gaps energies of solids. We note that mBJ method is based on GGA functional, hence the corrections that have been made to this functional are also obvious for this potential (Hubbard’s correction and that of spin-orbit coupling).

The different obtained values of the direct and indirect band-gaps that have been obtained by the different methods are grouped in Table 3. It should be noted that all the used methods have shown that the fundamental band-gap of AgFeS_2 -chalcopyrite is of an indirect nature and most of them have shown that it is of $N^V\text{-H}^C$ type, whereas the direct band-gap is of $N^V\text{-N}^C$ type. The closest value to the experimental and theoretical found values is that obtained by GGA + U while the values obtained by (GGA + U) + SOC, $GW@GGA + U$ and mBJ (GGA + U) are similar but far from the found values. On the other hand, the most far values are those obtained by mBJ(GGA + U) + SOC and GGA. Considering the absence of other comparison values and the dispersion of the previous found values on the one hand, and on the other hand, the precision of the used methods in particular $GW@GGA + U$ and mBJ, we cannot judge which of these obtained values is good but we hope there will be future work to judge. On the other hand, all calculated band-gap values show that AgFeS_2 has a band-gap energy larger than that of CuFeS_2 [14], despite the semiconductor behavior of these two compounds.

Table 3 also contains the values of Fe magnetic moment, which are obtained by the different methods. We notice that they are all superior of 3 μ_B , and we also notice that for GGA + U and mBJ(GGA + U)

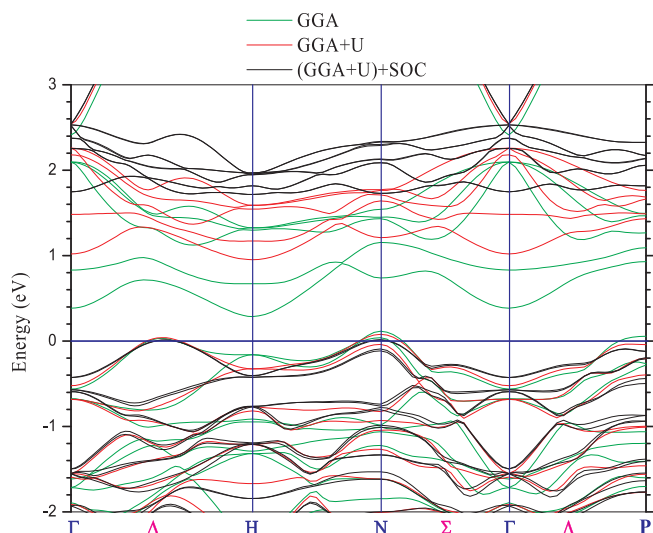


Fig. 6. Calculated electronic band structures of AgFeS_2 -chalcopyrite using GGA, GGA + U and (GGA + U) + SOC.

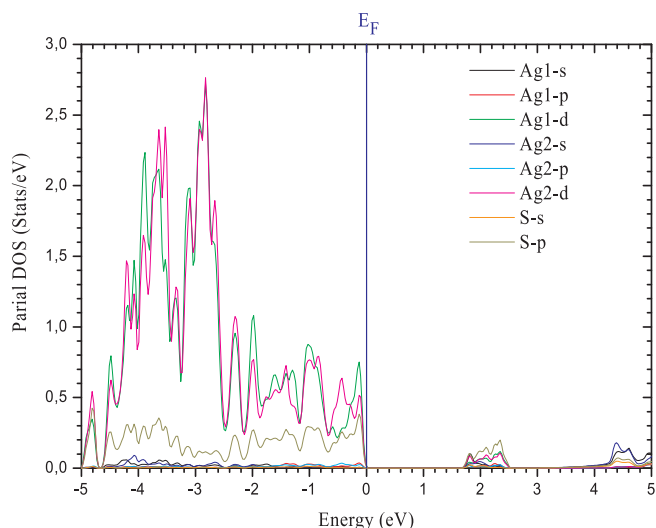


Fig. 7. Calculated partial density of states of Ag-atom and S-atom of AgFeS₂-chalcopyrite.

methods, the value of Fe magnetic moment changes slightly with the taking into account of the spin-orbit coupling which is due to the effect of the latter. It can also be seen from this table that all the used methods have given a zero total magnetic moment which confirm the antiferromagnetic behavior of this compound.

To analyze the contribution of the different atomic states for the bands of the valence band top and those of the conduction band bottom, we have plotted the total and partial density of states that are shown in Fig. 7 and Fig. 8, which are obtained by (GGA + U) + SOC because it brings the two corrections. For states of Ag and S atoms, we have plotted in Fig. 7 the density of states of one spin only because they are symmetrical as the two atoms are nonmagnetic. From this figure, we note the presence of a strong contribution of Ag-d states in hybridization with S-p, which can indicate the presence of a covalent character of the Ag-S bonds, and which will be confirmed in “bonding analysis” part of this work. On the other hand, Fig. 8 shows the total density of states and that partial of Fe-atom for the two spins from which we can see that each peak of Fe-atom for spin-up part has a symmetrical peak in the spin-dn part but of the other Fe-atom of opposite spin, which results in a symmetrical total density of states for both spins because of the perfect antiferromagnetic behavior of AgFeS₂-chalcopyrite. On the other hand, we note the strong contribution of d-Fe states for the valence band top and the conduction band bottom.

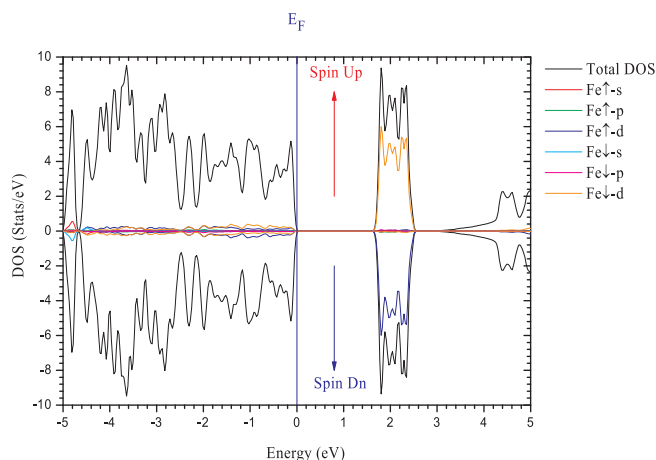


Fig. 8. Calculated spin up/dn total and Fe densities of states of AgFeS₂-chalcopyrite.

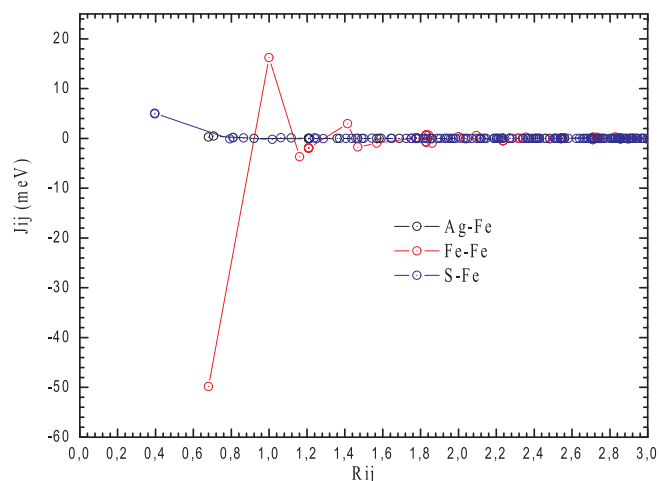


Fig. 9. Variations of exchange coupling parameters J_{ij} as a function of the interatomic distances R_{ij} from Fe (at center) of AgFeS₂-chalcopyrite.

3.4. Estimation of Néel temperature using mean field approximation

In our work, using Mean Field Approximation (MFA) [37,38], Néel temperature T_N^{MFA} has been estimated by calculating the exchange coupling parameters J_{ij} that are obtained based on the spin system Hamiltonian of the classical Heisenberg model using SPR-KKR code [39,40]. Fig. 9 represents the variations of the exchange coupling parameters J_{ij} as a function of distance relative to the lattice parameters of AgFeS₂-chalcopyrite, from which we notice that the most dominant interactions are those between Fe-Atom. Therefore, the first Fe-Fe interaction is the largest that is about -49.83 meV, which confirms the antiferromagnetic behavior of this compound. The second largest interaction is about 16.24 meV, which represents the interaction value between Fe(center) and the second nearest neighbor Fe-Atom. The positive sign of this last interaction shows that these two atoms have the same spin, which confirms the AFM₁ ordering of this compound. All exchange interactions become relatively negligible after a relative distance of value close to ~ 1.6 which shows that the chosen cluster dimension ($R_{cluster} = 3$) is largely sufficient. Once the exchange coupling parameters J_{ij} are calculated, the transition temperature (Néel for our case) can be obtained using the following equation:

$$\frac{3}{2} k_B T_N^{MFA} = \sum_{r \neq 0} J_{\mu\nu}^r = J_{\mu\nu}^r \quad (20)$$

In this equation; k_B represents the Boltzmann constant, $J_{\mu\nu}^r$ represents the interaction between μ and ν sites, which are separated by r distance. Using this last equation, Néel temperature T_N^{MFA} for AgFeS₂-chalcopyrite has been estimated using the largest eigenvalue of $J_{\mu\nu}^0$ matrix. The found value is about 1423.981 K, which is relatively far from that measured experimentally for CuFeS₂ [74].

3.5. Bonding analysis

In this part of this work, we have carried out a study to analyze the presence and type of the different bonds between the different atoms that form AgFeS₂-Chalcopyrite. For a qualitative study, we have plotted in Fig. 10 the valence electron density contours along the densest plane (which contains all types of bonds) from which we notice that there are two direct contacts only: Ag-S and Fe-S, which indicates the presence of two types of bonding only. On the other hand, the different deep contours are spherical (circular in 2D) which deform close to bond regions, which indicates the presence of an electrons sharing and therefore the presence of a covalent character of Fe-S and Ag-S bonds. On the other hand, several peripheral contours surround each two atoms and deform in a wide space close to the region of the bond, which can indicate the

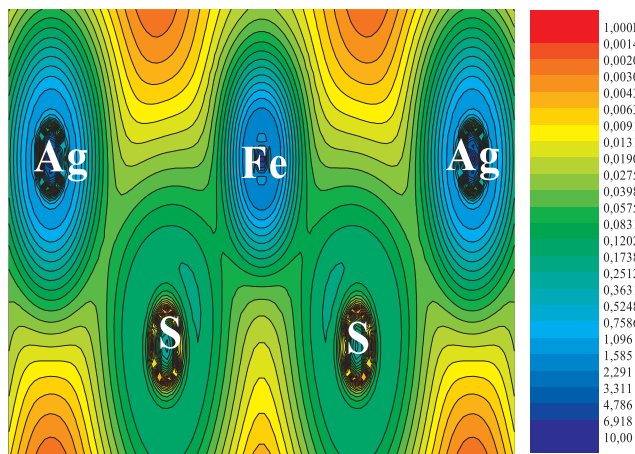


Fig. 10. Calculated valence charge density contours along the densest plane of AgFeS₂-chalcopyrite.

presence of an ionic character in addition to that covalent which means that bonds between Fe-S and Ag-S are of polar character.

The quantitative analysis of these bonding is done by QTAIM method which is based on the topological analysis of the electron density. This analysis allows the localization of the different bonds in a molecule or a solid and this by the determination of bond critical points (BCP) [41,42]. For AgFeS₂, this analysis has shown the presence of two types of BCP: between Ag-S and Fe-S only, which confirms the previous results. Their positions (BCP positions) are shown in Table 4. This table also contains the distances between the nuclei of the different atoms (nuclei critical points NCP) and BCP points from which the distance between the nucleus of S-Atom and BCP is relatively the largest, even though its atomic number is lower compared to those of Fe-Atom and Ag-Atom indicating that charge (electrons) which occupies the large space is on the S-atom side which indicates that there is a charge transfer from Fe-Atom and Ag-Atom to S-Atom and therefore the presence of an ionic character. We recall that QTAIM approach considers atoms as atomic basins (Ω -atom) separated by zero-flux surfaces. Their determinations make it possible to determine their topological volumes V_{Ω} as well as their topological charges Q_{Ω} . From Table 4, we note that the topological volume of S-atom is the largest compared to other atoms which also confirms the charge transfer to this atom. These charge transfer can be obtained by the ratio between the topological charges of each atomic basin Q_{Ω} with respect to its nominal oxidation state OS_{Ω} using the following relation [75]:

$$CT_{\Omega} = \frac{Q_{\Omega}}{OS_{\Omega}} \quad (21)$$

Table 4 also contains the values of the topological charges and the percentages of charge transfer for each atom. All obtained values of charge transfer are close to 40%, which indicates the presence of a polar character for Ag-S and Fe-S bonds. This character can be confirmed by

Table 4

Calculated topological ionicity index “ α ”, topological volume “ V_{Ω} ” (\AA^3), topological charge “ Q_{Ω} ”, charge transfer “ CT_{Ω} ”, BCP positions and the geometric distances between BCP and NCP “ r_i ” (\AA) of AgFeS₂-chalcopyrite.

| | α | V_{Ω} (\AA^3) | Q_{Ω} | CT_{Ω} | BCP Positions | r_1, r_2 |
|--------------------|----------|---------------------------------|--------------|---------------|---------------------|---------------|
| AgFeS ₂ | 39.75% | | | | | |
| Ag | | 145.5498 | 0.4204 | 42.04% | | |
| Fe | | 82.0175 | 1.1514 | 38.38% | | |
| S | | 167.8142 | -0.7857 | 39.28% | | |
| Ag - S | | | | | (0.123,0.146,0.561) | 1.2536,1.2980 |
| | | | | | (0.146,0.623,0.311) | 1.2536,1.2981 |
| Fe - S | | | | | (0.905,0.382,0.809) | 1.0535,1.1881 |
| | | | | | (0.882,0.905,0.059) | 1.0535,1.1882 |

the average value of the whole unit-cell of AgFeS₂ and which represents the topological ionicity index and which is given by [75]:

$$\alpha = \frac{1}{N} \sum_{\Omega=1}^N \frac{Q_{\Omega}}{OS_{\Omega}} \quad (22)$$

Its value is also close to 40%, which confirms our previous results that the bonds between atoms which form AgFeS₂-chalcopyrite are of polar type with the predominance of the covalent one.

3.6. Optical properties

Using the two corrections that have been made to GGA functional, it has been found that AgFeS₂-chalcopyrite, in its antiferromagnetic ordering, is a semiconductor with an indirect band-gap, which its value are not far from that of direct. This particularity motivated us to study its optical properties which are based on electronic transitions between the valence band top and the conduction band bottom. These can be determined by the dielectric function given by [76]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (23)$$

where ε_1 and ε_2 being respectively its real and imaginary parts [77,78]. We recall that chalcopyrite materials are birefringent due to their tetragonal structure which consequently results in two different behavior of radiations when they propagate in parallel (//) or perpendicularly (\perp) to Z-axis direction. To validate our electronic results, the two parts of the dielectric function as well as the optical absorption curves have been studied by the different methods used previously. Fig. 11 shows the variations of the imaginary part of the dielectric function, which makes it possible to identify the different optical transitions between the valence band top and the conduction band bottom. From this figure, we can notice that for a given method, the transition curves that are determined for the two optical directions (// and \perp) are different. This difference increases with the increase in energy, which confirms the birefringent behavior of this compound. On the other hand, we notice that the different curves that are obtained by the different methods are different, which is obvious because we have already found that the topologies of bands are widely different, which consequently change the peaks of optical transitions when the method changes. We also note that for the different methods, the first rise of the curve corresponds to the energy of the direct band-gap, which is obvious because it represents the first direct transition between the valence band top and the conduction band bottom.

Fig. 12 shows the variations of the real part of the dielectric function that are obtained by the different methods. The same remark has been obtained for the birefringent behavior of AgFeS₂, because for a given method, the variations of the real part in the parallel optical direction are different from that perpendicular. The static value of the real part $\varepsilon_1(0)$ allows the determination of the static refractive index for the two optical directions $\{n_{//}(0) \text{ and } n_{\perp}(0)\}$ using its expression which is given by [78,79]:

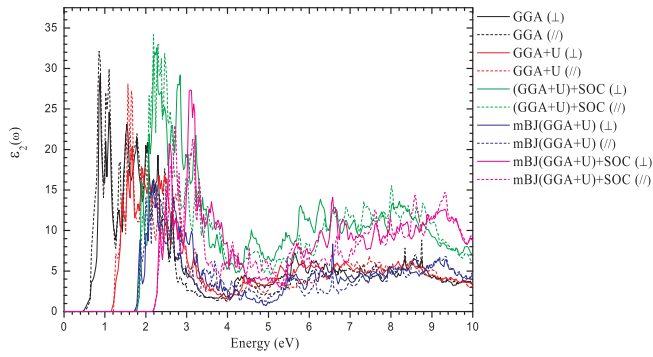


Fig. 11. Variations of parallel and perpendicular imaginary part of the dielectric function as a function of energy obtained by different methods of AgFeS₂-chalcopyrite.

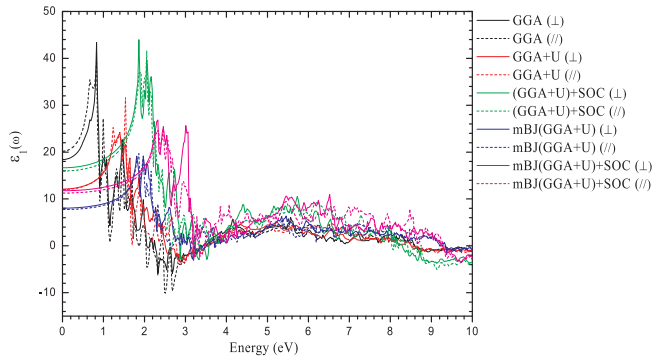


Fig. 12. Variations of parallel and perpendicular real part of the dielectric function as a function of energy obtained by different methods of AgFeS₂-chalcopyrite.

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varepsilon_1(\omega) + \sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2}]^{\frac{1}{2}} \quad (24)$$

Hence, its static value, for a non-metallic compound, can be obtained directly by: $n(0) = \sqrt{\varepsilon_1(0)}$. The different values of the static dielectric constant and the static refractive index according to the two optical directions that are obtained by the different methods are grouped in Table 5. We can see that the obtained results of the static refractive index are too scattered with values between ~ 3.35 and ~ 4.50 except for the results that are obtained by mBJ(GGA + U) which are far. The different methods have given a positive birefringence ($\Delta n = n_{//} - n_{\perp}$) except the results obtained by GGA which have shown the opposite, but given the accuracy of the other methods, we can predict that AgFeS₂-chalcopyrite has a positive birefringence.

The determination of the two parts of the dielectric function by the different methods allows the determination of the absorption coefficient variation using the following relation [80]:

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2} \omega [\sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} - \varepsilon_1(\omega)]^{\frac{1}{2}} \quad (25)$$

Figs. 13 and 14 show respectively the variations of the absorption

Table 5

Calculated parallel (//) and perpendicular (⊥) static dielectric constant $\varepsilon_1(0)$, static refractive index $n(0)$ and the birefringence by the different used methods and corrections of AgFeS₂-chalcopyrite.

| AgFeS ₂ | $\varepsilon_{\perp}(0)$ | $\varepsilon_{//}(0)$ | $n_{\perp}(0)$ | $n_{//}(0)$ | $\Delta n(0)$ |
|--------------------|--------------------------|-----------------------|----------------|-------------|---------------|
| Present work | | | | | |
| GGA | 18.4066 | 20.1738 | 4.2903 | 4.4915 | 0.2012 |
| (GGA + U) + SOC | 16.6460 | 15.9594 | 4.0800 | 3.9949 | -0.0850 |
| GGA + U | 12.1060 | 11.9954 | 3.4794 | 3.4634 | -0.0159 |
| mBJ(GGA + U) + SOC | 11.7528 | 11.2484 | 3.4282 | 3.3539 | -0.0744 |
| mBJ(GGA + U) | 08.0360 | 07.7359 | 2.8348 | 2.7814 | -0.0534 |

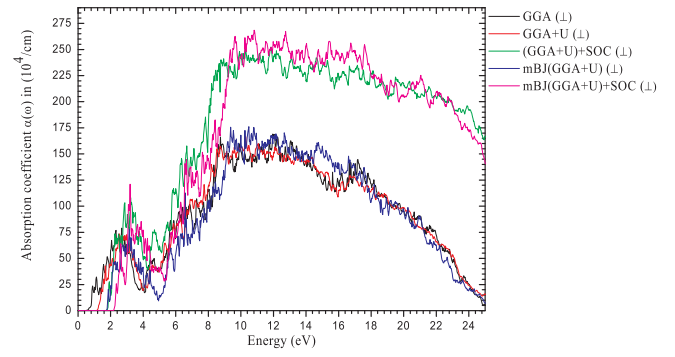


Fig. 13. Variations of perpendicular absorption coefficient as a function of energy obtained by different methods of AgFeS₂-chalcopyrite.

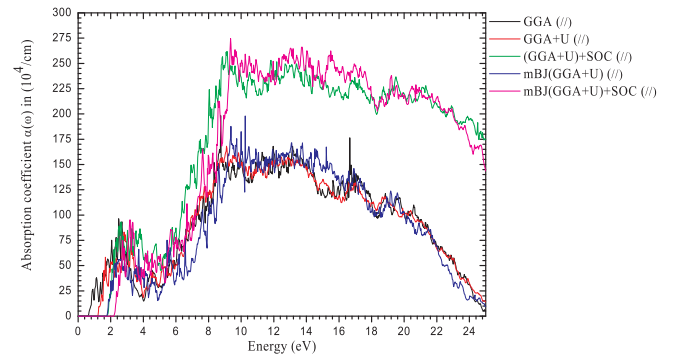


Fig. 14. Variations of parallel absorption coefficient as a function of energy obtained by different methods of AgFeS₂-chalcopyrite.

coefficient along \perp and $//$ directions, which are obtained by the different methods. From which we note that for all used methods, the optical absorption begins for an energy which corresponds to the value of the direct band-gap which is obvious because it is the minimum of energy which makes it possible to carry out the small direct electronic transition. For a given method, the curves become different once the energy increases because the compound is birefringent. We also note that for a given optical direction, the curves that are obtained by the different methods are different because of the difference in bands topologies. The maximum values of the optical absorption are noticed for the curves which are obtained by (GGA + U) + SOC and mBJ (GGA + U) + SOC, which is explained by the splitting of bands which is obtained by taking into account the spin-orbit coupling effects, which increases the number of optical transitions and therefore the optical absorption. For the two optical directions and for the different methods, we note that the optical absorption is maximum for an energy range between 9 eV and 15 eV, which allows us to conclude that AgFeS₂-chalcopyrite has a large zone of optical absorption.

4. Conclusion

Our present work represents a complementary study to those already done on the physical properties of (Lenaite) AgFeS₂ in its chalcopyrite structure using several theoretical methods ({FP-(L)APW + lo} + SOC, GW, mBJ, MFA, SPR-KKR and QTAIM) to predict the most stable magnetic ordering, structural properties, mechanical stability as well as elastic anisotropy, magnetic and optoelectronic properties. The most relevant conclusions are listed below:

- The study of the most stable magnetic ordering has shown that AgFeS₂ (Lenaite) in its chalcopyrite structure is antiferromagnetic and the obtained structural properties are in good agreement with the previous results.

- The values of the elastic constants have shown that AgFeS₂ is mechanically stable in its chalcopyrite structure. The study of the directional dependence of Young's modulus has shown the large elastic anisotropy of this compound.
- The electronic properties have been studied taking into account the strong correlation between the electrons of 3d-Fe states as well as their spin-orbit coupling (SOC). The obtained results have shown that AgFeS₂ is a semiconductor with an indirect band-gap.
- Néel temperature has been estimated using Mean field approximation after calculating the exchange coupling parameters J_{ij} by SPR-KKR method. The found value is relatively far from that of CuFeS₂ found previously.
- The topological analysis of the electron density by QTAIM method makes it possible to determine the positions and the nature of the different bonds between the different atoms that form AgFeS₂ from where it has been found that the bonds are of polar type with a predominance of the covalent character.
- The optical transitions between the valence band top and the conduction band bottom have been studied by the determination of the dielectric function according to the two optical directions. Optical absorption has also been studied by determining the variation of the absorption coefficient as a function of energy. The static refractive index and the birefringence have been also determined and the obtained results have shown that AgFeS₂ is birefringent.

Acknowledgments

The author *H. BOUAFIA* kindly acknowledges *Dr. Soumia Bahlouli* from Laboratoire de Physique des Matériaux et des Fluides, Faculté de Physique, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran, *USTO-MB* for her help and support.

References

- [1] C. Tablero, Chem. Phys. Lett. 499 (2010) 75–78.
- [2] H. Bouhani-Benziane, et al., J. Magn. Magn. Mater. 396 (2015) 345.
- [3] R. Merikhi, et al., J. Magn. Magn. Mater. 424 (2017) 327–338.
- [4] B. Djebour, et al., J. Supercond. Nov. Magn. 31 (2018) 1881–1893.
- [5] L.I. Koroleva, et al., J. Magn. Magn. Mater. 323 (2011) 2923–2928.
- [6] G.-B. Cha, et al., J. Magn. Magn. Mater. 419 (2016) 202–209.
- [7] N. Tsujii, et al., Appl. Phys. Express 6 (2013) 043001.
- [8] R. Ang, et al., Angew. Chem. Int. Ed. 54 (2015) 12909–12913.
- [9] F. Ahmed, et al., J. Mater. Chem. A 5 (2017) 7545.
- [10] K.M. Deen, E. Asselin, Electrochim. Acta 297 (2019) 1079–1093.
- [11] I.M. Babar, et al., J. Electron. Mater. 48 (2019) 2215–2218.
- [12] H. Takaki, et al., Appl. Phys. Lett. 110 (2017) 072107.
- [13] J. Park, et al., J. Appl. Phys. 125 (2019) 125102.
- [14] Hirokazu Takaki, et al., Mater. Today Phys. 3 (2017) 85–92.
- [15] Sergio Conejeros, et al., Inorg. Chem. 54 (10) (2015) 4840–4849.
- [16] Vincent H.-Y. Chen, et al., Phys. Rev. B 92 (2015) 155426.
- [17] D. Vijayalakshmi, G. Kalpana, Phys. Status Solidi B 253 (2016) 1576–1584.
- [18] J.W. Boon, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 63 (1944) 69–80.
- [19] V. Kumar, B.S.R. Sastry, J. Phys. Chem. Solids 66 (2005) 99–102.
- [20] V. Kumar, et al., J. Phys. Chem. Solids 71 (2010) 1513–1520.
- [21] B. Sciacca, A.O. Yalcin, E.C. Garnett, J. Am. Chem. Soc. 137 (2015) 4340–4343.
- [22] Shi-Kui Han, Gu. Chao, Ming Gong, Ze-Ming Wang, Yu. Shu-Hong, Small 9 (2013) 3765–3769.
- [23] G.K.H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, L. Nordström, Phys. Rev. B 64 (2001) 195134.
- [24] K. Schwarz, P. Blaha, G.K.H. Madsen, Comput. Phys. Commun. 147 (2002) 71.
- [25] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, R. Laskowski, F. Tran and 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.
- [26] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S.K. Trickey, Comput. Phys. Commun. 59 (1990) 339.
- [27] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [28] K. Momma, F. Izumi, VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data, J. Appl. Crystallogr. 44 (2011) 1272–1276.
- [29] P. Blochl, O. Jepsen, O.K. Andersen, Phys. Rev. B 49 (1994) 16223.
- [30] L. Hedin, Phys. Rev. 139 (1965) A796.
- [31] F. Aryasetiawan, O. Gunnarsson, Rep. Prog. Phys. 61 (1998) 237.
- [32] Hong Jiang, Peter Blaha, Phys. Rev. B 93 (2016) 115203.
- [33] H. Jiang, et al., Comput. Phys. Commun. 184 (2013) 348–366.
- [34] Hong Jiang, J. Phys. Chem. C 116 (2012) 7664–7671.
- [35] Hong Jiang, J. Chem. Phys. 134 (2011) 204705.
- [36] H. Jiang, et al., Phys. Rev. B 82 (2010) 045108.
- [37] H.E. Stanley, Mean Field Theory of Magnetic Phase Transitions: Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena, Oxford University Press, 1971.
- [38] Philip W. Anderson, Solid State Phys. 14 (1963) 99–214.
- [39] The Munich SPR-KKR package, version 7.7, H. Ebert et al, <http://ebert.cup.uni-muenchen.de/SPRKKR>.
- [40] H. Ebert, D. Ködderitzsch, J. Minár, Rep. Prog. Phys. 74 (2011) 096501.
- [41] R.F.W. Bader, Atoms in Molecules, Oxford University Press, Oxford, 1990.
- [42] R.F.W. Bader, T.T. Nguyen-Dang, Y. Tal, Rep. Prog. Phys. 44 (1981) 893.
- [43] A. Otero-de-la-Rozza, E.R. Johnson, V. Luaña, Comput. Phys. Commun. 185 (2014) 1007–1018.
- [44] A. Otero-de-la-Rozza, M.A. Blanco, A. Martín Pendás, V. Luaña, Comput. Phys. Commun. 180 (2009) 157–166.
- [45] F.D. Murnaghan, Prot. Natl. Acad. Sci. USA 30 (1944) 244.
- [46] Luca Bindi, et al., Can. Mineral. 44 (2006) 207–212.
- [47] Brian R. Pamplin, Prog. Crystal Growth Charact. 1 (1979) 331–387.
- [48] J.E. Jaffe, Alex Zunger, Phys. Rev. B 29 (1984) 1882.
- [49] A.H. Reshak, Morteza Jamal, Int. J. Electrochem. Sci. 8 (2013) 12252–12263.
- [50] M. Jamal, M. Bilal, Iftikhar Ahmad, S. Jalali-Asadabadi, J. Alloys Compd. 735 (2018) 569–579.
- [51] D.C. Wallace, Thermodynamics of Crystals, Wiley, New York, 1972.
- [52] Francisco Javier Manjon, Ion Tiginyanu, Veaceslav Ursaki Editors, Pressure-Induced Phase Transitions in AB₂X₄ Chalcogenide Compounds, Springer Series in Materials Science, vol. 189.
- [53] P. Singh, S. Sharma, S. Kumari, et al., Semiconductors 51 (2017) 679–687.
- [54] R. Hill, Proc. Phys. Soc. A 65 (1952) 349.
- [55] T. Ouahrani, et al., Phys. B 405 (2010) 3658–3664.
- [56] M.J. Mehl, B.K. Klein, D.A. Papaconstantopoulos, Intermetallic compounds: principle and practice, in: J.H. Westbrook, R.L. Fleischer (Eds.), Intermetallic Compounds: Principle and Practice, John Wiley and Sons, 1995.
- [57] W. Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik, Taubner, Leipzig, 1928.
- [58] E. Schreiber, O.L. Anderson, N. Soga, Elastic Constants and Their Measurements, McGraw-Hill, New York, NY, 1973.
- [59] B. Mayer, H. Anton, E. Bott, M. Methfessel, J. Sticht, P.C. Schmidt, Intermetallics 11 (2003) 23.
- [60] S.I. Ranganathan, M. Ostojia-Starzewski, Phys. Rev. Lett. 101 (2008) 055504.
- [61] J.F. Nye, Physical Properties of Crystals, Clarendon Press, Oxford, 1985.
- [62] E. Engel, S.H. Vosko, Phys. Rev. B 47 (1993) 13164.
- [63] P. Dufek, P. Blaha, K. Schwarz, Phys. Rev. B 50 (1994) 7279.
- [64] S. Fahy, K.J. Chang, S.G. Louis, M.L. Cohen, Phys. Rev. B 35 (1989) 7840.
- [65] V.I. Anisimov, et al., J. Phys.: Condens. Matter 9 (1997) 767–808.
- [66] V.I. Anisimov, et al., Phys. Rev. B 44 (1991) 943.
- [67] G.K.H. Madsen, P. Novák, Europhys. Lett. 69 (2005) 777.
- [68] V.I. Anisimov, O. Gunnarsson, Phys. Rev. B 43 (1991) 7570.
- [69] Christian Spiel, Peter Blaha, Karlheinz Schwarz, Phys. Rev. B 79 (2009) 115123.
- [70] F. Tran, P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 102 (2009) 226401(1)–226401(4).
- [71] Xiuzhen Zheng, et al., ChemPlusChem 81 (2016) 1075–1082.
- [72] Prashun Gorai, et al., PCCP 18 (2016) 31777–31786.
- [73] N.N. Kiselyova, et al., Inorg. Mater. Appl. Res. 7 (2016) 34–39.
- [74] Hang Nam Ok, Chul Sung Kim, Il Nuovo Cimento B 28 (1975) 138–142.
- [75] P. Mori-Sánchez, A. Martín Pendás, Luaña, J. Am. Chem. Soc. 124 (2002) 14721.
- [76] N.V. Smith, Phys. Rev. B 3 (1971) 1862.
- [77] H. Ehrenreich, H.R. Phillips, Phys. Rev. 128 (1962) 1622.
- [78] F. Wooten, Optical Properties of Solids, Academic press, New York, 1972.
- [79] D. Kerroum, et al., Optik 139 (2017) 315–327.
- [80] Sonali Saha, T.P. Sinha, Abhijit Mookerjee, Phys. Rev. B 62 (2000) 8828.