

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

BADJI MOKHTAR UNIVERSITY
UNIVERSITÉ BADJI MOKHTAR



جامعة باجي مختار - عنابة

Faculté des Sciences
Département de Physique

Année 2019

THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

DOCTORAT

Thème

*Propriétés structurales, électroniques, optiques et thermiques
des ternaires $CuXTe_2$ ($X = Al, Ga, In$).*

Option : Physique des Matériaux : Étude des Surfaces et Interfaces de la Matière Condensée

Par

Radouane MAHDJOUBI

Directeur de thèse : Hocine MERADJI Prof. Université de Annaba

Devant le jury :

Président:	Sebti GHEMID	Prof. Université de Annaba
Examineurs:	Hafid BELKHIR	Prof. Université de Annaba
	Badis BENNECER	Prof. Université de Guelma
	Kamel ALIOUA	Prof. Université de Souk Ahras
	Med Tahar KADRI	M.C.A. Université de Annaba
Invitée:	Zohra CHOUAHDA	Prof. Université de Annaba



Remerciements :

Je tiens tout particulièrement à adresser mon profond respect à tous les enseignants de la formation doctorale « Etude des Surfaces et Interfaces de la Matière Condensée » du Laboratoire LESIMS de l'université de Badji Mokhtar de Annaba (UBMA) sous la responsabilité de Monsieur le professeur Belkhir Hafid.

Il serait inconcevable de ne pas évoquer la coopération infaillible des membres du Laboratoire (LESIMS) qui ont adhéré à mon affectation en tant que doctorant au laboratoire LPR (Lab. de la Physique des Rayonnements) de l'UBMA où j'ai effectué ce travail de recherche sous la direction de son Directeur Monsieur le professeur Hocine Meradji à qui je dois une infinie reconnaissance de m'avoir intégré au sein de son équipe de recherche et accordé sa confiance en acceptant la lourde tâche d'être mon directeur de thèse. Je lui rends grâce de m'avoir proposé dès le départ un sujet de recherche aussi enrichissant que passionnant et qui est en adéquation avec mon parcours étudiant et mes ambitions de recherches. Ses conseils pertinents et son accompagnement régulier tout au long de mes années de doctorat, m'ont permis d'élaborer et de mener à terme un travail d'investigation et de valorisation de résultats convenables.

J'exprime mes plus vifs remerciements à Monsieur le Professeur Ghemid Sebti membre du laboratoire LPR, de nous faire le privilège de présider le jury de cette thèse. Par ses compétences pédagogiques, il a su lors de séances de travaux pratiques en Master, nous transmettre de façon efficace les fondements théoriques ainsi que les manipulations techniques des procédures de calculs de premiers principes (DFT).

Je souhaite aussi manifester mon immense admiration au responsable du laboratoire LESIMS, Monsieur le professeur Hafid Belkhir. Par son éloquence et son sens de la pédagogie, il a su lors de ses cours présentés en Master nous transmettre d'une manière intelligible les fondements de la physique quantique, qui ont été un pré requis nécessaire pour comprendre le formalisme théorique à la base des techniques ab-initio. Qu'il trouve ici toute ma sincère reconnaissance d'avoir accepté de faire partie de ce jury.

Je remercie également le Professeur Bennecer Badis de l'université du 8 Mai 1945 de Guelma, le Professeur Alioua Kamel de l'université Mohamed Cherif Messaidia de Souk Ahras ainsi que Monsieur Kadri Med Tahar M.C.A. à l'université Badji Mokhtar de Annaba, de me faire

l'honneur d'examiner et de participer à la soutenance de cette thèse. Nous serons ravis de recevoir en tant qu'invitée Madame le Professeur Chouahda Zohra, pour bénéficier de sa sagacité et curiosité scientifiques. La qualité scientifique de ce jury promet un débat riche et structuré le jour de la soutenance de cette thèse.

Aussi, je ne saurais décrire l'implication humaine et scientifique des membres du Laboratoire LESIMS ; je cite Messieurs les professeurs Ghers Mokhtar, Bechiri Lakhder et Benslim Noureddine, qui m'ont traité comme un membre de leur famille.

Enfin, je souhaiterais dédier cette thèse à la mémoire de notre regretté professeur Benabdeslem Mohamed, qui a été un enseignant chercheur très compétent du laboratoire LESIMS, qu'Allah lui accorde sa miséricorde.

J'aimerais maintenant déclaré mon affection et sympathie pour tous les membres du laboratoire LPR, avec qui j'ai tissé des liens indéfectibles et sans qui je n'aurais pu avoir le courage d'avancer dans mes travaux. Parmi eux, le Docteur Touam Selma que je considère comme une sœur, le Docteur Cheddadi Samir à qui je souhaite toute la réussite pour sa carrière, le Docteur Boumaiza Akila ainsi que le Docteur Boukhtota Moufida qui sont d'une rare gentillesse et la Doctorante Megdoud Youssra à qui sera j'espère bientôt le tour.

Et comment ne pas rendre hommage à mes trois cousins qui sont aussi mes meilleurs et fidèles amis d'enfance Adel Debabza, Yazid Mahdjoubi et Haythem Ghorab qui m'ont toujours accompagné pour des séminaires auxquels j'ai participé. Grâce à leurs écoute et conseils dans des moments de doute, ils ont toujours su me relever de mes chutes et me rediriger vers mes objectifs. C'est surtout leurs sens de l'humour irrésistible, qui m'a redonné à chaque fois le moral pour remonter la pente. Je leur souhaite pour cela de réaliser tous leurs rêves et ambitions dans la vie.

C'est avec une grande fierté que je témoigne des efforts sans limite déployés par mes parents pour la réussite de mes études. Je les remercie pour leur sacrifice, leur éducation et les valeurs de respect de la science, d'abnégation et d'humilité qu'ils m'ont inculquées et qui ont fait de moi l'homme que je suis. Qu'Allah les protège et me les garde en bonne santé.

A travers ces quelques lignes, j'espère avoir témoigné toute ma gratitude envers les personnes qui m'ont soutenu d'une manière ou d'une autre pour la réalisation de ce modeste travail.

*"Apprendre est une façon de ne pas capituler.
Pour rester vivant, il faut toujours apprendre."
Omraam Mikhaël Aïvanhov*

Résumé:

Des calculs des premiers principes concernant les propriétés structurales, électroniques, optiques et thermiques sur les composés ternaires chalcopyrites CuXTe_2 ($X = \text{Al, Ga, In}$) ont été effectués dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en utilisant la méthode où le potentiel est complet et la base est formée d'ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) et en employant pour le potentiel d'échange et de corrélation (XC) les approximations WC-GGA et mBJ-GGA. Nos résultats sont en bon accord avec les données théoriques et expérimentales précédentes. L'effet du remplacement des cations X sur les paramètres structuraux, la structure de la bande électronique, la densité des états et les paramètres optiques a été mis en évidence et expliqué. Autant que nous sachions, nous avons découvert pour la première fois les effets de la température et de la pression sur les paramètres thermiques des composés CuAlTe_2 et CuGaTe_2 . En effet, les propriétés thermiques sont d'une grande importance pour optimiser la croissance des cristaux et prédire les prédispositions mécaniques de nos matériaux pour être utilisés dans d'éventuelles applications optoélectroniques (photovoltaïque (PV)) dans des conditions thermodynamiques extrêmes.

Mots clefs : FP-LAPW; chalcopyrite; bande interdite; propriétés thermiques; photovoltaïque.

Abstract :

First-principles calculations of the structural, electronic, optical and thermal properties of chalcopyrite compounds CuXTe_2 ($X = \text{Al, Ga, In}$) have been performed within density functional theory (DFT), using the full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method and by employing for the exchange and correlation potential the approximations WC-GGA and mBJ-GGA. Our results are in good agreement with the previous theoretical and experimental data. The effect of X cations replacement on the structural parameters, electronic band structure, density of states and optical parameters were highlighted and explained. As far as we know, for the first time we find the effects of temperature and pressure on thermal parameters of CuAlTe_2 and CuGaTe_2 compounds. Thermal properties, are very useful for optimizing crystal growth, and predict the mechanical predispositions of our materials for use in optoelectronic applications (photovoltaic conversion) under extreme thermodynamic conditions.

Keywords : FP-LAPW; chalcopyrite; bandgap; thermal properties; photovoltaic.

ملخص:

في هذا البحث تم إجراء حسابات من صنف المبادئ الأولية للخصائص البنيوية، الإلكترونية، البصرية، والحرارية للمركبات الثلاثية CuXTe_2 ($X = \text{Al, Ga, In}$) في بنيات بلورية تسمى الكالكوبريت. ذلك في إطار نظرية كثافة الدالة (DFT) و باستخدام طريقة الأمواج المستوية و المتزايدة خطياً ذات الكمون الكلي (FP-LAPW). قمنا بحساب الخصائص البنيوية من خلال كمون التبادل والارتباط الذي عولج باستعمال تقريب التدرج المعمم (WC-GGA) بينما استعمل تقريب (GGA-mBJ) لحساب الخصائص الإلكترونية و الضوئية. نتائجنا متوافقة بشكل جيد مع النتائج النظرية والتجريبية السابقة. عبر تحليلاً قمنا بتبيين و شرح تأثير استبدال الكاتيونات X على البنية البلورية والإلكترونية و وكذلك الخصائص البصرية. بقدر ما نعلم ، في هذا البحث قمنا لأول مرة بتوفير آثار تغيير درجة الحرارة والضغط على الخصائص الحرارية للمركبات CuAlTe_2 و CuGaTe_2 . دراسة الخصائص الحرارية مفيدة جداً لتحسين النمو البلوري من طرف المجرّبون، كما تسمح لنا بالتنبؤ الاستعدادات الميكانيكية لمركباتنا في ما يخص تطبيقات البصرية الإلكترونية (التحويل الكهروضوئي (في ظروف ترموديناميكية شديدة).

كلمات المفاتيح: FP-LAPW; كالكوبريت; الشريط الممنوع; الخصائص الحرارية; التحويل الكهروضوئي.

Sommaire :

INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	1
Références.....	5
CHAPITRE I : PRÉSENTATION DES MATÉRIAUX À STRUCTURE CHALCOPYRITE	
I.1 La science des matériaux au service du développement technologique.....	9
I.2 Historique de l'émergence des matériaux chalcopyrites dans la recherche.....	9
I.3 Description de la structure cristalline des matériaux chalcopyrites.....	11
I.4 Les applications optoélectroniques importantes des matériaux chalcopyrites.....	16
I.4.1 Intérêts des matériaux chalcopyrites dans le domaine du photovoltaïque.....	16
I.4.2 Intérêts des matériaux chalcopyrites dans le domaine de l'optique non linéaire....	18
Références.....	22
CHAPITRE II : MOTIVATIONS DE L'INVESTIGATION DES SEMI-CONDUCTEURS CHALCOPYRITES CuXTe_2 (X = Al, Ga, In)	
I.1 Justification du choix des composés CuXTe_2 (X = Al, Ga, In).....	28
II.1.1 Les composés I-III-VI ₂ au lieu des composés II-IV-V ₂	28
II.1.2 Les composés CuXTe_2 (X = Al, Ga, In) parmi les composés I-III-VI ₂	29
II.2 Originalité de notre travail sur les composés CuXTe_2 (X = Al, Ga, In).....	31
II.2.1 Etat de l'art des composés CuXTe_2 (X = Al, Ga, In).....	31
II.2.1.1 Bibliographie expérimentale.....	31
II.2.1.2 Intérêts des calculs de premiers principes.....	33
II.2.1.3 Bibliographie théorique.....	35
II.2.2 Notre apport à la littérature sur les composés CuXTe_2 (X = Al, Ga, In).....	37
Références.....	40
CHAPITRE III : CADRE THÉORIQUE DES MÉTHODES DE CALCULS	
III.1 Naissance de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	47
III.1.1 Le problème quantique tridimensionnel à plusieurs corps.....	47

III.1.2 Approximation de Hartree-Fock (HF).....	49
III.1.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	52
III.1.3.1 Approximations pour la fonctionnelle de l'énergie d'échange et de corrélation ($E_{xc}[\rho(r)]$).....	55
III.1.3.1.1 Approximation de la densité locale (LDA).....	55
III.1.3.1.2 Approximation du gradient généralisé (GGA).....	57
III.2 Résolution des équations de Kohn et Sham avec la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées au potentiel complet (FP-LAPW).....	59
III.2.1 Introduction.....	59
III.2.2 La représentation d'ondes planes augmentées (APW).....	60
III.2.3 La représentation d'ondes planes augmentées et linéarisées (LAPW).....	64
III.2.4 La non-restriction à l'approximation de forme du potentiel de notre méthode choisie LAPW avec potentiel complet (FP-LAPW).....	66
Références.....	68

CHAPITRE IV : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

IV.1 Détails de calculs.....	73
IV.2 Étude des propriétés structurales.....	74
IV.2.1 Introduction.....	74
IV.2.2 Fondement théorique.....	74
IV.2.3 Approche de calcul adopté dans notre étude pour la minimisation structurale.....	69
IV.2.4 Analyse comparative des résultats des paramètres structuraux à l'équilibre de nos composés CuXTe_2 ($X = \text{Al, Ga, In}$).....	78
IV.2.5 Analyse de la tendance des paramètres structuraux à l'équilibre de $\text{CuAlTe}_2 \rightarrow$ $\text{CuGaTe}_2 \rightarrow \text{CuInTe}_2$	80
IV.3 Étude des propriétés électroniques.....	81
IV.3.1 Introduction.....	81
IV.3.2 Fondement théorique.....	82
IV.3.3 Approche de calcul adoptée dans notre étude pour le calcul de la structure de bande.....	83
IV.3.4 Description de la structure de bande obtenue de nos composés CuXTe_2 ($X = \text{Al, Ga, In}$).....	84

IV.3.5 Analyse comparative des résultats du gap de nos composés CuXTe ₂ (X = Al, Ga, In).....	86
IV.3.5.1 Les limitations internes de la méthode DFT pour la prédiction du gap.....	87
IV.3.5.1.1 Négligence de la dispersion de phonons dans la DFT.....	87
IV.3.5.1.2 La DFT est limitée aux états fondamentaux.....	87
IV.3.5.2 Manquements des approximations d'XC (semi)-locales pour la prédiction du gap.....	88
IV.3.5.2.1 Négligence de la discontinuité dérivative.....	88
IV.3.5.2.2 La non-suppression de l'erreur de l'auto-interaction électronique.....	86
IV.3.5.3 Solutions aux manquements des approximations (semi)-locales pour la prédiction du gap.....	96
IV.3.5.3.1 Solution des approximations d'XC hybrides.....	96
IV.3.5.3.2 Solution de l'approximation méta-locale mBJ.....	97
IV.3.6 Analyse de la tendance du gap du CuAlTe ₂ → CuGaTe ₂ → CuInTe ₂	98
IV.3.7 Étude de la distribution de la densité des états partielle.....	100
IV.4 Étude des Propriétés optiques.....	105
IV.4.1 Introduction.....	105
IV.4.2 Fondement théorique.....	105
IV.4.3 Approche de calcul adopté dans notre étude pour la prédiction de la fonction diélectrique ($\epsilon(\omega)$).....	107
IV.4.4 Analyse des paramètres optiques obtenus ($\epsilon_1(\omega)$, $\epsilon_2(\omega)$, $n(\omega)$, $\alpha(\omega)$, $\sigma_1(\omega)$)... 	109
IV.5 Étude des Propriétés thermiques.....	122
IV.5.1 Introduction.....	122
IV.5.2 Fondement théorique.....	123
IV.5.3 Approche de calcul adopté dans notre étude pour la prédiction des propriétés thermiques.....	126
IV.5.4 Analyse des paramètres thermiques obtenus (V , B , θ_D , γ , α , C , S).....	128
Références.....	140
CONCLUSION GÉNÉRALE.....	155

LISTE DES FIGURES

<i>Figure</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
<i>Chapitre I</i>		
Figure (I.1)	Nombre de publications par année sur les cellules solaires à base de chalcopyrites. Mot clé de la recherche "Chalcopyrite solar cell" dans la rubrique Titre, Résumé et Mots clés. Source Scopus, ELSEVIER.	11
Figure (I.2)	Dérivation de la Chalcopyrite : a) Structure Diamant, b) Structure Zinc Blinde, c) Structure Sphalérite, d) Structure Chalcopyrite.	12
Figure (I.3)	a) Illustration d'un tétraèdre régulier dans la structure chalcopyrite $CuAlTe_2$. b) Mise en évidence du déplacement anionique dans l'unité de base de la structure chalcopyrite.	13
Figure (I.4)	La représentation graphique de la première zone de Brillouin pour les deux structures (a) : Zinc Blende et (b) : Chalcopyrite.	16
Figure (I.5)	Représentation du principe de fonctionnement d'une cellule solaire.	17
Figure (I.6)	Diagramme quantique du processus de génération de seconde harmonique.	19
Figure (I.7)	Génération de seconde harmonique.	21
<i>Chapitre III</i>		
Figure (III.1)	Schéma de division de la cellule unitaire en région des sphères Muffin-Tin et région interstitielle dans l'approximation Muffin-Tin.	61
Figure (III.2)	Potentiel cristallin d'un réseau cristallin à deux dimensions : (a) potentiel total, et (b) potentiel Muffin-tin.	62
CHAPITRE IV		

Figure (IV.1)	Courbe finale d'optimisation de l'énergie totale en fonction du volume $E(V)$ pour le (a) CuAlTe ₂ , (b) CuGaTe ₂ et (c) CuInTe ₂ .	77
Figure (IV.2)	Structure de bande obtenue par l'approximation mBJ-GGA du a) CuAlTe ₂ , b) CuGaTe ₂ , c) CuInTe ₂ .	85
Figure (IV.3)	Illustration du saut énergétique Δ_{xc} lors du passage d'un système à N électrons (gap DFT) au système à $N+1$ électrons (gap réel).	90
Figure (IV.4)	Schéma de l'énergie totale en fonction du nombre d'électrons N pour un potentiel exact (Rouge) ainsi que celui de la GGA (Noire).	91
Figure (IV.5)	Comparaison de calculs auto cohérents de l'énergie de l'état fondamental à des nombres fractionnaires d'électrons pour les trois fonctionnelles : Exacte, GGA, d'échange de Hartree Fock.	95
Figure (IV.6)	Distribution de la densité des états partielle (P-DOS : Cu-d, X-s, Te-p) pour le (a) CuAlTe ₂ , (b) CuGaTe ₂ et le (c) CuInTe ₂ .	100
Figure. (IV.7)	Contributions de la densité des états : totale et partielle (T-DOS, P-DOS) avec la WC-GGA pour le a) CuAlTe ₂ , b) CuGaTe ₂ et le c) CuInTe ₂ .	103
Figure. (IV.8)	Illustration de l'hybridation Cu-d et Te-p à l'origine de l'apparence du gap dans la Bande de valence.	104
Figure (IV.9)	Les routines utilisées dans le package Wien2K pour le calcul des composantes : réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique.	108
Figure (IV.10)	Partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(\omega)$ ($E//c$, $E\perp c$) versus l'énergie du photon (eV) pour le a) CuAlTe ₂ , b) CuGaTe ₂ et le c) CuInTe ₂ .	109
Figure (IV.11)	(a) La Réflectivité $R(\omega)$ et (b) Perte d'énergie de nos composés CuXTe ₂ (X = Al, Ga, In).	112
Figure (IV.12)	Partie imaginaire de la fonction diélectrique $\varepsilon_2(\omega)$ ($E//c$, $E\perp c$) versus l'énergie du photon (eV) pour le a) CuAlTe ₂ , b) CuGaTe ₂ et le c) CuInTe ₂ .	113

Figure (IV.13)	Indice de réfraction $n(\omega)$ ($E//c, E\perp c$) versus l'énergie du photon (eV) pour le a) CuAlTe ₂ , b) CuGaTe ₂ et le c) CuInTe ₂ .	115
Figure (IV.14)	Degré de Biréfringence $\Delta n(\omega)$ ($E//c, E\perp c$) versus l'énergie du photon (eV) pour le a) CuAlTe ₂ , b) CuGaTe ₂ et le c) CuInTe ₂ .	118
Figure (IV.15)	(a) Coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ et (b) photoconductivité $\sigma_1(\omega)$ de nos composés CuXTe ₂ (X = Al, Ga, In).	121
Figure (IV.16)	Courbes d'énergie libre versus. volume dans l'approximation quasi-harmonique : Les panneaux a.) et b.) Représentent la variation de l'énergie interne et de la partie vibrationnelle de l'énergie libre pour trois températures ($T_1 < T_2 < T_3$), respectivement. Panneau c.) Représente l'énergie libre, qui est la somme des deux contributions.	125
Figure (IV.17)	Variation du Volume (V) avec la température pour différentes pressions pour le (a) CuAlTe ₂ , (b) CuGaTe ₂ et (c) le CuInTe ₂ .	130
Figure (IV.18)	Variation du module de compressibilité (B) avec la température pour différentes pressions pour le (a) CuAlTe ₂ , (b) CuGaTe ₂ et (c) le CuInTe ₂ .	131
Figure (IV.19)	Variation de la température de Debye (θ_D) avec la pression pour différentes températures pour le (a) CuAlTe ₂ , (b) CuGaTe ₂ et (c) le CuInTe ₂ .	132
Figure (IV.20)	Variation du paramètre Grüneisen (γ) avec la température pour différentes pressions pour le (a) CuAlTe ₂ , (b) CuGaTe ₂ et (c) le CuInTe ₂ .	134
Figure (IV.21)	Variation du coefficient de dilatation thermique (α) avec la température pour différentes pressions pour le (a) CuAlTe ₂ , (b) CuGaTe ₂ et (c) le CuInTe ₂ .	135
Figure (IV.22)	Variation des chaleurs spécifiques en fonction de la température pour différentes pressions à volume constant (C_V) pour le (a) CuAlTe ₂ , (b) CuGaTe ₂ et le (c) CuInTe ₂ , ainsi qu'à pression constante (C_P) pour le (d) CuAlTe ₂ , (e) CuGaTe ₂ et le (f) CuInTe ₂ .	137

Figure (IV.23)	Variation de l'entropie (S) avec la température pour différentes pressions pour le (a) CuAlTe ₂ , (b) CuGaTe ₂ et (c) le CuInTe ₂ .	138
-----------------------	--	------------

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Titre	Page
Chapitre IV		
Tableau 1	Résultats de calculs WC-GGA des paramètres structuraux à l'équilibre (a , c , V , u), des longueurs de liaisons (d_{Cu-Te} , d_{X-Te}), du module de compressibilité (B) ainsi que sa dérivée par rapport à la pression (B') des composés CuXTe ₂ ($X = Al, Ga, In$), accompagnés de résultats théoriques et expérimentaux antérieurs.	79
Tableau 2	Nos résultats du gap obtenus par les approximations WC-GGA et mBJ-GGA pour nos composés CuXTe ₂ ($X = Al, Ga, In$), accompagnés des résultats théoriques et expérimentaux de la littérature pour la comparaison.	86
Tableau 3	Valeurs statiques obtenues de la composante réelle de la fonction diélectrique ($\epsilon_1(0) \perp c$, $\epsilon_1(0) // c$, $\epsilon_1(0)$) pour nos composés CuXTe ₂ ($X : Al, Ga, In$).	111
Tableau 4	Valeurs statiques obtenues de l'indice de réfraction ($N(0) \perp c$, $n(0) // c$, $n(0)$) ainsi que le degré de biréfringence $\Delta n(0)$ de nos composés CuXTe ₂ ($X : Al, Ga, In$).	117
Tableau 5	Sélection de paramètres thermiques pour nos composés CuXTe ₂ ($X = Al, Ga, In$) aux conditions thermodynamiques; ($T=0$ °K, $P=0$ GPa) et ($T=300$ °K, $P=0$ GPa).	131

Liste des abréviations :

A : Affinité électronique
APNC : Accord de Phase Non-Critique
AQHD : Approximation Quasi-Harmonique de Debye
BBC : Basse Bande de Conduction
BC : Bande de Conduction
BV : Bande de Valence
CM : Couche Mince
CS : Cellule Solaire
CU : Cellule Unitaire
DFT : Density of Functional Theory
DOS : Density Of States
EAIE : Érreur d'Auto-Interaction Électronique k
EOS : Équation Of States
FP-LAPW : Full Potential-Linearized Augmented Plane Waves
GGA : Generalized Gradient Approximation
GSH : Génération de Seconde Harmonique
HBV : Haute Bande de Valence
HF : Hartree-Fock
HK : Hohenberg-Kohn
HOMO : Higher Occupied Molecular Orbital
HSE : Heyd-Scuseria-Ernzerhof
I : Énergie d'Ionisation
IR : Infra-Rouge
KS : Kohn-Sham
LDA : Localized Density Functional
LUMO : Lower Unoccupied Molecular Orbital
MT : Muffin-Tin
ONL : Optique Non-Linéaire
OPO : Oscillateur Paramétrique Optique
PBE : Perdew-Berke-Ernzerhof
P-DOS : Partiel Density Of States
PP : Pseudo-Potentiel

PV : **P**hotovoltaïque

SB : **S**tructure de **B**ande

SC : **S**emi-conducteur

SV : **S**pectre **V**isible

TB-mBJ : **T**ran and **B**laha-**M**odified **B**eck **J**ohnson

WC : **W**u-**C**ohen

XC : **E**xchange-**C**orrelation

ZB : **Z**one de **B**rillouin

INTRODUCTION GÉNÉRALE :

Jusqu'à présent, la production en énergie est essentiellement basée sur les combustibles fossiles qui sont épuisables et nocifs pour l'environnement ; l'une des sources d'énergie alternative durable et écologique la plus attrayante est la conversion Photovoltaïque (PV). Cependant, le marché PV étant dominé par la technologie du silicium (Si) [1-3], son coût élevé et la faible efficacité des Cellules Solaires (CS), ont restreint la large utilisation du PV dans la vie quotidienne [4,5]. En raison de leur coefficient d'absorption élevé ($\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$) et la position de leur gap optimal dans le domaine du Spectre Visible (SV) [6], les Semi-Conducteurs (SC) chalcopyrites des familles I-III-VI₂ et II-VI-V₂ sont des candidats prometteurs pour être utilisés en tant que photopiles sous forme de Couches Minces (CM), relevant ainsi à la fois les défis de l'efficacité et de la rentabilité [7].

Les matériaux chalcopyrites sont tous aussi performants pour divers autres applications comme la conversion thermoélectrique [8], la détection de photons [9], les diodes laser et électroluminescentes (LED) [10], la micro-électronique ainsi que pour la séparation photocatalytique [11-13].

Les matériaux chalcopyrites étudiés dans ce travail CuXTe₂ (X = Al, Ga, In) appartiennent à la famille des composés I-III-VI₂ que l'on peut considérer dériver des binaires (II-VI) qui ont la structure zinc-blende (ZnS) et appartiennent au groupe d'espace F- $\bar{4}3m$ (2 atomes par maille élémentaire) [14]. La substitution alternée et ordonnée des cations de la blende (Zn) par les cations I à savoir Cu et III à savoir X (Al, Ga, In), introduit des modifications structurales importantes [13] conduisant à la réduction de la symétrie, qui n'est plus cubique mais tétragonale centrée caractérisée par le groupe d'espace non-polymorphe ($I\bar{4}2$) qui est classé 122^{ème} dans le tableau international de la cristallographie (8 atomes par maille primitive) [15], où le rapport de paramètre de réseau c/a est égal ou légèrement inférieur à 2 dans la plupart des cas. Cet abaissement de la symétrie conduit à l'anisotropie de la structure chalcopyrite et fournit ainsi de nouvelles propriétés optoélectroniques intéressantes [16].

La structure anisotrope de nos composés CuXTe₂ (X = Al, Ga, In) génère un comportement biréfringent par rapport aux propriétés optiques [17]. La biréfringence permet ce qu'on appelle une adaptation de phase par accord angulaire, réalisable simplement en changeant l'angle d'incidence du faisceau par rapport au cristal non-linéaire investigué; ce qui revient à tourner le cristal par rapport à son axe [18-20]. Ainsi, la biréfringence des matériaux chalcopyrites, favorise l'utilisation de nos composés étudiés comme matériaux non linéaires dans des applications d'Optique Non-Linéaire (ONL) tel que le doublage de fréquence qui utilise le

phénomène de **G**énération de **S**econde **H**armonique (GSH) [21, 22] ou encore la conversion de fréquence dans les dispositifs nommés **O**scillateurs **P**aramétriques **O**ptiques (OPO) [23]. En effet, les composés chalcopyrites à structure tétragonale, font partie des matériaux les plus efficaces pour la conversion de fréquence pour tous les types de systèmes laser accordables à l'état solide, tels que les lasers CO₂ [18, 10, 24]. Leur facilité de fonctionnement ainsi que leurs performances élevées, génèrent des appareils plus compacts, les rendant plus attrayants que les lasers à colorant [18].

Il existe dans la littérature un certain nombre d'investigation théorique de premiers principes comprenant les trois composés CuXTe₂ (X = Al, Ga, In), traitant leurs différentes propriétés pour différentes applications. Afin de montrer le potentiel de la série de composés CuXTe₂ (X = Al, Ga, In) pour la conversion PV, les propriétés électroniques et optiques de ces composés ont été étudiées par Zhang Xian-Zhou *et al* [6] en utilisant pour le potentiel d'échange et de corrélation (XC) (EXchange and Correlation), l'Approximation du **G**radient **G**énéralisé (GGA) (acronyme anglais : **G**eneralized **G**radient **A**pproximation) paramétrée par **P**erdew–**B**erke–**E**rnzerhof (**PBE-GGA**) [25] ainsi que par Anima Ghosh *et al* [26] en employant l'approximation d'échange **M**odifiée de **B**eck-**J**ohnson par Tran et **B**laha (**TB-mBJ**) [27]. D'autres études sur l'ensemble des trois composés CuXTe₂ (X = Al, Ga, In) ont été menées dans le but de dévoiler leur potentiel pour la conversion thermoélectrique [28-30]. Lors de ces études les propriétés électroniques des composés ont été aussi calculées en utilisant pour le potentiel d'échange l'approximation TB-mBJ.

Dans la littérature expérimentale, on trouve aussi des études qui ont réuni les trois composés CuXTe₂ (X = Al, Ga, In) ainsi que leurs alliages. Plusieurs de ces études ont consisté à étudier des couches massives à base de nos composés obtenus par la méthode dite de fusion directe [31-34]. En revanche d'autres travaux se sont plutôt intéressés à l'étude de ces composés sous forme de **C**ouches **M**inces (CM) en vue de leur utilisation comme **C**ellules **S**olaires (CS). Ces CM ont été réalisées avec différentes techniques d'élaboration comme celle de l'évaporation flash employée par O. Aissaoui *et al* [35], le dépôt par laser pulsé dans le travail V.F. Gremenok *et al* [36] ainsi que celle de l'évaporation thermique exploitée par R. Diaz *et al* [37]. Lors de ces études expérimentales que ce soit sur des CM ou sur des échantillons massifs à base de nos composés, les propriétés optoélectroniques ont été investiguées grâce aux spectres de transmission et de réflexion obtenus par le biais d'un spectrophotomètre. D'autre part, les propriétés de transport électrique ont été aussi étudiées à l'aide de la méthode de Van der Paw. Malgré cette littérature assez significative décrite succinctement, les propriétés optoélectroniques des composés CuXTe₂ (X = Al, Ga, In) n'ont pas encore été étudiées

suffisamment en détail pour répondre aux exigences d'un réel développement expérimental. L'un des objectifs qui a stimulé la conduite globale de notre travail sur les composés chalcopyrites ternaires CuXTe_2 ($X = \text{Al, Ga, In}$), est de compléter leurs études théoriques et expérimentales antérieures. Entre autres, lors de notre étude, nous avons pour la première fois estimé le degré de biréfringence des composés CuAlTe_2 et CuGaTe_2 . Aussi, contrairement aux études précédentes sur les composés CuXTe_2 ($X = \text{Al, Ga, In}$), notre étude s'attachera à mettre en évidence et à expliquer l'effet du remplacement des cations X ($X = \text{Al, Ga, In}$) sur les propriétés structurales, électroniques et optiques afin de comprendre et donc de mieux anticiper leurs différentes qualités pour l'application PV ainsi que d'autres applications optoélectroniques.

De plus, à l'exception des calculs effectués par Sheetal Sharma *et al* [38] sur le CuInTe_2 , les propriétés thermiques des composés CuXTe_2 ($X = \text{Al, Ga, In}$) n'ont jamais été abordées par les techniques de premiers principes. En effet, les propriétés thermiques sont importantes car elles nous aident à prévoir les aptitudes des matériaux étudiés pour supporter des régions de pression et de température inatteignables par les expérimentateurs. Par ailleurs, l'investigation des propriétés thermiques, permet d'analyser les conditions appropriées pour initier et maintenir la meilleure qualité de croissance possible des monocristaux [39].

En résumé, notre ambition à travers notre étude est de fournir les informations et analyses manquantes sur les propriétés mentionnées ci-dessus, afin de compléter les travaux théoriques et expérimentaux effectués sur les composés CuXTe_2 ($X = \text{Al, Ga, In}$). Ainsi, en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) (acronyme anglais : **Density Functional Theory**) [40] implémentée dans le code Wien2K [41], nous avons élaboré des analyses comparatives des résultats de calculs ab-initio des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermiques des composés CuXTe_2 ($X = \text{Al, Ga, In}$). Pour la résolution des équations de **Kohn et Sham** (KS) de manière auto-cohérente (SCF) (acronyme anglais : **Self Consistent Field**) moyennant les approximations d'XC GGA paramétrées par **Wu-Cohen** (WC-GGA) [42, 43] et **mBJ-GGA**, nous avons adopté la représentation des orbitales monoélectroniques où le potentiel est complet et la base est constituée d'ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) ((acronyme anglais : **Full Potential Linearized Augmented Plane Wave**) [44, 45].

Après cette introduction générale, le présent manuscrit de notre thèse sera présenté sous forme de quatre chapitres. Dans le premier, nous avons présenté les matériaux à structure chalcopyrite. Après avoir évoqué les faits historiques les plus importants sur les matériaux chalcopyrites et qui ont conduit à susciter leur grand intérêt pour les chercheurs, nous avons mis en œuvre une description de leur structure cristalline. La dernière partie de ce premier

chapitre a été consacrée à la mise en évidence de l'importance des matériaux chalcopyrites pour les applications optoélectroniques (PV, ONL) à travers la manifestation des atouts apportés à la couverture du marché du PV par l'investissement de la technologie en Couches Minces à base de matériaux chalcopyrites par rapport à la technologie des photopiles massives à base de silicium. D'autre part, nous avons aussi mis en avant le potentiel des matériaux chalcopyrites dans les applications ONL (GSH, OPO).

Dans le deuxième chapitre, nous avons affiché les motivations qui nous ont amenés à élaborer notre étude sur les composés ternaires chalcopyrites CuXTe_2 ($X = \text{Al, Ga, In}$) et nous avons énuméré les raisons qui ont défini notre choix d'étudier les composés CuXTe_2 ($X = \text{Al, Ga, In}$), parmi les 240 SC à structure chalcopyrite [46]. Enfin, grâce à une bibliographie expérimentale et théorique détaillée sur les études rassemblant nos trois composés CuXTe_2 ($X = \text{Al, Ga, In}$), nous avons mis en valeur les contributions qu'apporte notre étude.

Le troisième chapitre est consacré au cadre théorique des méthodes de calculs dans lequel a été effectué ce travail. Il comprend deux parties : dans la première, nous évoquons la naissance de la DFT et des équations de KS pour le traitement quantique des systèmes tridimensionnels à plusieurs corps. La seconde partie explique les fondements la base FP-LAPW, que nous avons utilisée pour la résolution des équations de KS.

Après avoir décrit les détails du protocole de calcul adopté, dans le quatrième chapitre nous avons présenté nos principaux résultats (Structurales, électroniques, optiques et thermiques), leurs analyses et interprétations ainsi que leur comparaison avec les résultats théoriques et expérimentaux précédents afin d'évaluer de manière critique la précision de notre méthode de calcul.

Finalement, ce travail est achevée par une conclusion générale où nous avons tiré le bilan de nos résultats les plus importants, accompagné des déductions et analyses les plus pertinentes qui ouvrent le pas vers de futurs investigations.

Références :

- [1] S. R. Wenham, M. A. Green, M. E. Watt, R. Corkish, *Applied Photovoltaics*, (second edition), (Earth scan, UK and USA, 2007).
- [2] P. A. Lynn, *Electricity from sunlight; An Introduction to Photovoltaics*, (John Wiley & Sons, West Sussex, 2010).
- [3] S. J. FONASH : *Solar Cell Device Physics*, (2nd Edition), (Academic Press, New York, 2010).
- [4] R. Prasad, K.S.Badarinarayan, P.B.Gangavati, H.V.Byregowda, P. Rhushi Prasad, K. S. Badarinarayan, P.B.Gangavati, H.V.Byregowda, *Advanced Material Technology and Future Of III-V Multijunction Solar Cells*, JEST-M 1, 31-36, 2012.
- [5] G. Conibeer, A. Willoughby, *Solar Cell Materials-Developing Technologies*, (John Wiley & Sons, Chichester, 2014).
- [6] Zhang Xian-Zhou, ShenKe-Sheng, Jiao Zhao-Yong, Huang Xiao-Fen, *A study of the electronic structures and optical properties of CuXTe₂ (X = Al, Ga,In) ternary semiconductors* Comput. Theor.Chem. 1010, 67–72, 2013.
- [7] Soni, A., Gupta, V., Arora, C. M., Dashora, A., & Ahuja, B. L. : *Electronic structure and optical properties of CuGaS₂ and CuInS₂ solar cell materials*, SOL ENERGY 84, 1481-1489, 2010.
- [8] Wentao Wu, Kechen Wu, Zuju Ma, Rongjian Sa, *Doping and temperature dependence of thermoelectric properties of AgGaTe₂ : First principles investigations*, Chem. Phys. Lett. 537, 62–64, 2012.
- [9] L. L.Kazmerski, *Ternary-compound thin-film solar cells*, Nuovo Cimento D2, 2013-2028, 1983.
- [10] F. K. Hopkins, *Nonlinear materials extend the range of high-power lasers*, LASER FOCUS WORLD 31, 87, 1995.
- [11] Reshak A, *First principle calculations of transition metal oxide, AgAlO₂, as active photocatalyst : sustainable alternative sources of energy*, Int. J. Electrochem. Sci. 8 9371-9383, 2013.
- [12] Karthikeyan, Navaratnasamy, Sivaranjani, T. Saminathan, Dhanavel, Gupta, Vinod, Narayanan, Vengidusamy, Arumainathan, Stephen, *Visible light degradation of textile effluent by electrodeposited multiphase CuInSe₂ semiconductor photocatalysts*, J Mol Liq. 227, 1-20, 2016.

- [13] Jaffe J, Zunger A, Theory of the band-gap anomaly in ABC_2 chalcopyrite semiconductors, *Phys. Rev. B* 29, 1882-1906, 1984.
- [14] J. L. Shay and J. H. Wernick, Ternary Chalcopyrite Semiconductors : Growth, Electronic Properties, and Applications, (Pergamon Press, New York, 1975).
- [15] A. Abdellaoui, M. Ghaffour, M. Bouslama, S. Benalia, A. Ouerdane, B. Abidri, Y. Monteil, Structural phase transition, elastic properties and electronic properties of chalcopyrite $CuAlX_2$ ($X = S, Se, Te$), *J. Alloys Compd.* 487, 206-213, 2009.
- [16] S. Siebentritt, Wide-Gap Chalcopyrites, ed. U. Rau, (Springer, Berlin, Heidelberg, Germany, 2006).
- [17] A. H. Reshak, S. Auluck, Electronic structure, linear, nonlinear optical susceptibilities and birefringence of $CuInX_2$ ($X = S, Se, Te$) chalcopyrite-structure compounds, *PMC Phys. B*, 1-12, 2008.
- [18] Sergey N. Rashkeev, Walter R. L. Lambrecht, Second-harmonic generation of I-III-VI₂ chalcopyrite semiconductors : Effects of chemical substitutions, *Phys. Rev. B* 63, 165-212 2000.
- [19] S. E. Harris, Tunable optical parametric oscillators, *Proc. IEEE.* 57, 2096-2113, 1969.
- [20] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, G. Weinreich, Generation of optical harmonics, *Phys. Rev. Lett.* 7, 118-119, 1961.
- [21] G. D. Boyd, E. Buehler, F. Storz, and J. Wernick, Quantum Electronics, Linear and nonlinear optical properties of ternary AIIIBIVC₂ chalcopyrite semiconductors, *IEEE J. Quantum Electron.* 8, 419-426, 1972.
- [22] A. H. Reshak, Linear, nonlinear optical properties and birefringence of $AgGaX_2$ ($X = S, Se, Te$) compounds, *Physica B Condens Matter* 369, 243-253, 2005.
- [23] R.C. Eckardt, Y.X. Fan, R.L. Byer, C.L. Marquardt, M.E. Storm, L. Esterowitz, Broadly tunable infrared parametric oscillator using $AgGaSe_2$, *Appl. Phys. Lett.* 49, 608-610, 1986.
- [24] G.C. Catella, D. Burlage, Crystal growth and optical properties of $AgGaS_2$ and $AgGaSe_2$, *MRS Bull.* 23, 28-36, 1998.
- [25] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Fluid vesicles in shear flow, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865-3868, 1996.
- [26] Anima Ghosh, R. Thangavel, M. Rajagopalan, Electronic and optical modeling of solar cell compound $CuXY_2$ ($X = In, Ga, Al; Y = S, Se, Te$) : First-principles study via Tran-Blaha-modified Becke-Johnson exchange potential approach, *J. Mater. Sci.* 50, 1710–1717, 2015.

- [27] F. Tran, P. Blaha, Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential, *Phys. Rev. Lett.* 102, 226401, 2009.
- [28] Wenfeng Li, Gui Yang, Jianwei Zhang, Zhiwei Hou, Temperature dependence of thermal conductivities of coupled rotator lattice and the momentum diffusion in standard map *Eur. Phys. J. B* 88, 1-6, 2015.
- [29] Xue Li Ren Yi-Ming, The first-principles study of electrical and thermoelectric properties of CuGaTe_2 and CuInTe_2 , *Acta. Phys. Sin.*, 156301-1- 156301-9, 2016.
- [30] Xue Li, Xu Bin, Yi Lin, Elimination of Photon Quenching by a Transition Layer to Fabricate a Quenching-Shield Sandwich Structure for 800 nm Excited Upconverters, *Chin. Phys. B* 23, 037-103, 2014.
- [31] Yapeng Li, Qingsen Meng, Yuan Deng, Hong Zhou, Yulan Gao, Yiyun Li, Jiangfeng, Yang, Jiaolin Cui., High thermoelectric performance of solid solutions $\text{CuGa}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}_2$ ($x = 0-1.0$), *Appl. Phys. Lett.* 100, 231903-1- 231903-4, 2012.
- [32] O. Aissaoui , S. Mehdaoui, L. Bechiri, M. Benabdeslem, N. Benslim, A. Amara, A. Otmani, K. Djessas, X. Portier, Study of polycrystalline bulk $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Te}_2$, *J. Lumin.* 131, 109–113, 2011.
- [33] B. Kuhn, W. Kaefer, K. Fess, K. Friemelt, Ch. Turner, M. Wendl, and E. Bucher, Kuhn, B., Kaefer, W., Fess, K., Friemelt, K., Turner, C., Wendl, M., & Bucher, E., 1997. Thermoelectric Properties of $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Te}_2$ Single Crystals. *physica status solidi, phys. stat. sol. (a)* 162, 661-671, 1997.
- [34] B. SANTIĆ, Electrical Properties of $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Te}_2$ Semiconductors, *phys. stat. sol. (a)* 133, 137-146, 1992.
- [35] O. Aissaoui , Thèse doctorale, Université de Badji Mokhtar, Annaba, 2011.
- [36] V.F. Gremenok, R.W.Martin, I.V. Bodnar, M.V. Yakushev, W. Schmitz, K. Bente, I. Martil, F.L. Martinez, E.P. Zaretskaya, I.A. Victorov, O.V. Ermakov, C.A. Faunce, R.D. Pilkington, A.E. Hill, R.D. Tomlinson, Characterization of polycrystalline $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Te}_2$ thin films prepared by pulsed laser deposition *Thin Solid Films* 394, 24-29, 2001.
- [37] R. Diaz, J. M. Merino, F. Rueda and M. Leon, Characterization of quaternary $\text{CuGa}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}_2$ thin films deposited by thermal evaporation, *J. Phys. D : Mpl. Phys.* 28, 1162-1168, 1995.
- [38] Sheetal Sharma, A. S. Verma, R. Bhandari, V. K. Jindal, Ab initio studies of structural, elastic and thermal properties of copper indium dichalcogenides (CuInX_2 : $X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$), *Comput. Mater.Sci.* 86, 108-117, 2014.

- [39] H. J. Hou, S. R. Zhang, H. Guan, L. H. XIE, Investigation of structural, elastic and thermal properties of CuGaSe_2 : first principles method, *Chalcogenide. lett.* 12, 511- 518, 2015.
- [40] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas. *Physical review, Phys. Rev. B* 136, 864–871, 1964.
- [41] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2K, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program For Calculating Crystal Properties (Vienna Univ. of Technology, Vienne, 2001).
- [42] Z. Wu, R. E. Cohen, More accurate generalized gradient approximation for solids, *Phys. Rev.B* 73, 235-116, 2006.
- [43] F. Tran, R. Laskowski, P. Blaha, K. Schwarz, Performance on molecules, surfaces, and solids of the Wu-Cohen GGA exchange-correlation energy functional, *Phys. Rev.B* 75, 115-131, 2007.
- [44] G. K. H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, L. Nordström, Efficient linearization of the augmented plane-wave method, *Phys. Rev. B* 64, 195-134, 2001.
- [45] K. Schwarz, P. Blaha, Electronic structure calculations of solids using the WIEN2k package for material sciences. *Computer Physics Communications Comput. Phys. Commun.* 147, 71-76, 2002.
- [46] Benzaghrou H et Mostefa Kara S, Mémoire de DES, Université de Tlemcen, Tlemcen, 2009

CHAPITRE I : PRÉSENTATION DES MATÉRIAUX À STRUCTURE CHALCOPYRITE :

I.1 La science des matériaux au service du développement technologique :

La physique de la matière condensée et les sciences des matériaux jouent un rôle très actif dans le développement technologique qui embrasse les différents secteurs industriels, et ce rôle ne fera que progresser avec l'avancement et le développement de la recherche dans le domaine des matériaux. Effectivement, l'avènement de nombreuses applications technologiques dans l'industrie, requièrent l'utilisation de matériaux aux propriétés spécifiques qui, à travers leur comportement particulier, vont pouvoir jouer un rôle actif au sein des dispositifs et y assurer une certaine fonction. L'existence même de nombreux dispositifs ainsi que l'évolution récurrente de leurs performances (rapidité, sensibilité, diminution de taille) reposent souvent de manière cruciale sur la découverte de nouveaux matériaux, cela par la combinaison de deux éléments chimiques ou plus quand cela est possible, donnant en général une nouvelle substance aux propriétés uniques ou exacerbées. Ceci donne une latitude salubre aux chercheurs pour mettre au point de nouveaux matériaux ayant des qualités particulières recherchées. Ainsi, avant d'employer les matériaux dans l'industrie, il faut s'assurer de la qualité de leurs propriétés physico-chimiques. Pour cela, il faut utiliser des techniques d'investigations expérimentales ou théoriques.

La science des matériaux comporte un grand nombre de domaines importants dont celui des polymères, des matériaux composites et des Semi-Conducteurs (SC). Un intérêt tout à fait particulier a depuis longtemps déjà été porté aux SC, car ils constituent une classe bien définie avec des propriétés physiques particulières qui sont sources d'intérêt au plan de la connaissance fondamentale et à celui des applications optoélectroniques comme la conversion PV. Ainsi, la science des matériaux et la recherche d'harmonie avec l'environnement sont les deux pôles où se situe la conversion PV.

I.2 Historique de l'émergence des matériaux chalcopyrites dans la recherche :

Les matériaux chalcopyrites ont été nommés d'après la chalcopyrite minérale (CuFeS_2) en raison de la structure tétragonale similaire. En effet, le mot "chalcopyrite" qui est inspiré du grec (chalkos) pour cuivre et de (pyros) pour fer, est lancé à l'origine sur l'espèce et l'opaque minérale de formule « CuFeS_2 - sulfure de cuivre et de fer » [1], de groupe spatial $I\bar{4}2d$ (N°

122) avec des paramètres cristallins $a = 5,289 \text{ \AA}$ et $c = 10,423 \text{ \AA}$, qui fût décrite pour la première fois par Henckel en 1725 [1-3].

Burdick et Ellis ont été les premiers à rapporter la structure cristalline du CuFeS_2 en 1917 [4], cependant, leur structure cubique proposée par diffraction des rayons X s'est révélée incorrecte. Pauling et Brockway ont donné la première description correcte de la structure du CuFeS_2 par diffraction des rayons X en 1932 [5]. La première étude théorique sur la structure cristalline du CuFeS_2 a été réalisée en 1974 par Kambara [6], qui a utilisé la méthode de Wolfsburg-Helmholtz [7, 8], qui est une méthode d'orbitale moléculaire semi-empirique. Cependant, en raison du manque de puissance de calcul, le système étudié était limité à un petit groupe fini, composé de 17 atomes seulement, ce qui les empêchait d'étudier la structure cristalline.

Un groupe de matériaux présentant une structure de type chalcopyrite avec une composition de type I-III-VI₂ a été synthétisé pour la première fois et caractérisé par diffraction des rayons X en 1953 par Hahn et ses collaborateurs [9, 10], où le I représente les éléments : Cu / Ag, le III les éléments Al / Ga / In / Tl et le VI les éléments S / Se / Te.

En 1954, Goodman et Douglass [11] ont été les premiers à discuter de la possibilité de la semiconductivité du minéral CuFeS_2 , obtenant un gap de 0,5 eV. De plus, Goodman (1957) a montré en outre que la substitution ordonnée des atomes du groupe III dans les composés binaires III-V par les atomes des groupes II et IV permet d'obtenir de nouveaux SC chalcopyrites de type II-IV-V₂ [12]. Par la suite, ces matériaux I-III-VI₂ et II-IV-V₂ ont été présentés sous le nom de SC de type chalcopyrite.

Depuis, les SC chalcopyrites ont eu un grand intérêt dans l'industrie et dans la recherche, en raison de leurs potentiels dans une large gamme d'applications optoélectroniques telles que les Cellules Solaires (CS) comme en témoigne la Figure (I.1) [13]. De plus, la découverte du laser à la fin des années 1950 et au début des années 1960 [14-16], a stimulé d'avantage et a renouvelé les efforts de la recherche pour ces matériaux. Un intérêt particulier de la part de chercheurs Russes à cette époque [17-19], qui ont contribué à des études visant à élucider les effets Optiques Non-Linéaires (ONL) qui caractérisent ces matériaux et qui sont à la base même des fonctionnements des systèmes laser.

Au début des années soixante dix, le premier article sur les composés à structure chalcopyrite a été donnée dans le livre de Shay et Wernick [20]. En 1975 Kazmerski *et al* [21], ont pu préparer la première Couche Mince (CM) à base de CuInS_2 avec les deux types de conductivité P et N.

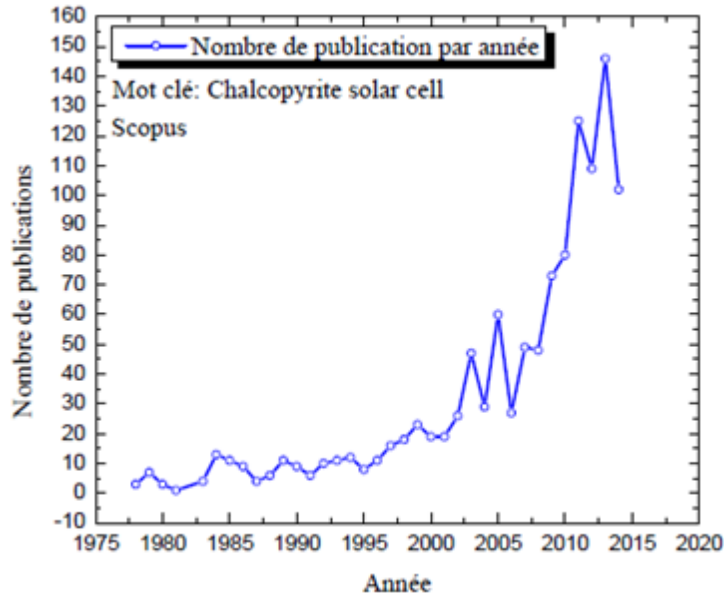


Figure (I.1) : Nombre de publications par année sur les cellules solaires à base de chalcopyrites. Mot clé de la recherche "Chalcopyrite solar cell" dans la rubrique Titre, Résumé et Mots clés. Source Scopus, ELSEVIER.

Au début des années quatre vingt, Jaffe et Zunger ont été les premiers chercheurs à utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour calculer les structures électroniques et les propriétés optiques de plusieurs matériaux ternaires chalcopyrites Cu-III-VI_2 . Leurs résultats ont fourni un fondement théorique profond pour de nombreux travaux ultérieurs sur les applications des SC chalcopyrites comme des couches absorbantes dans les CS [22-24].

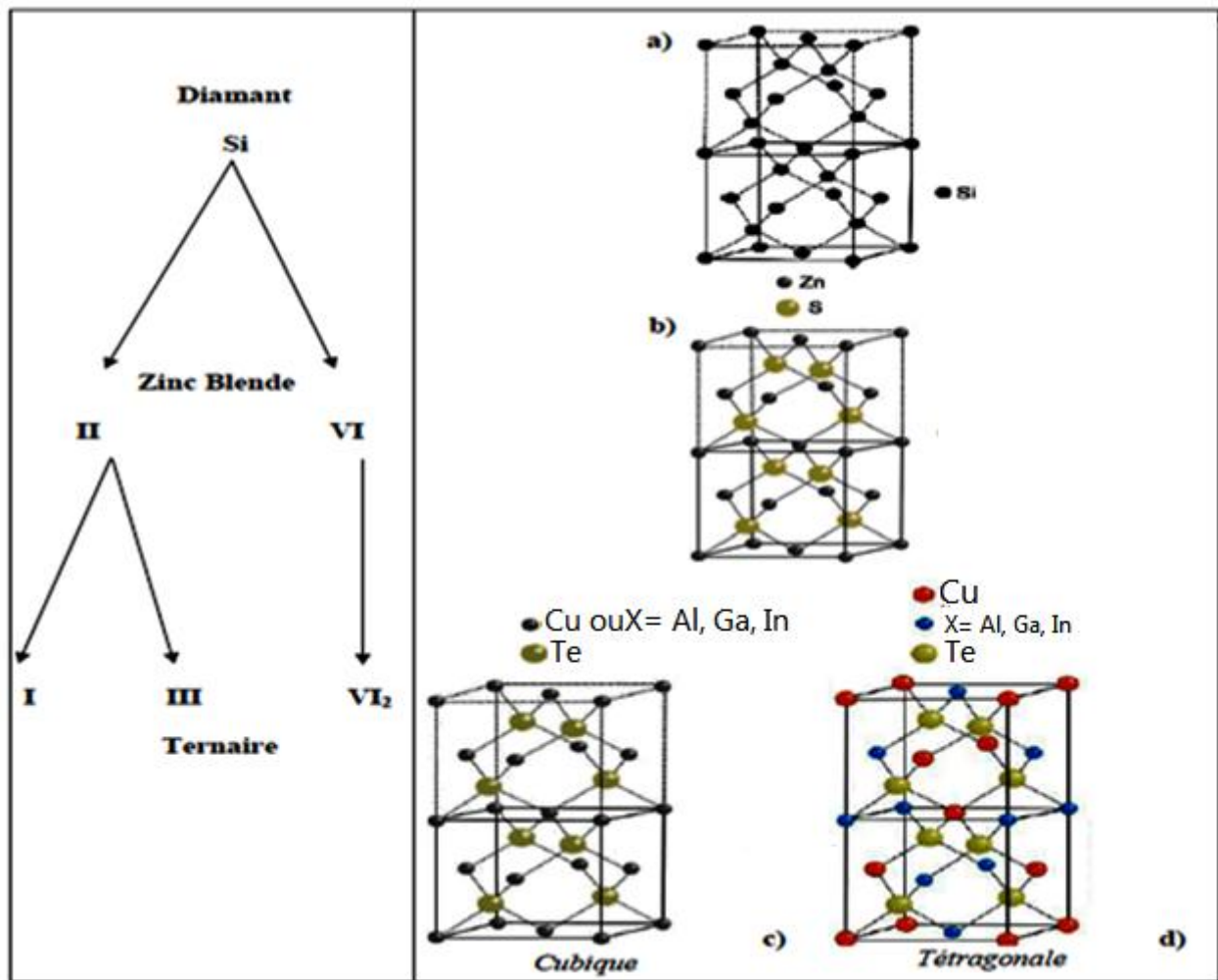
Les anciens travaux sur les matériaux chalcopyrites ont été pour la plus part relatifs aux spécimens monocristallins. En raison du potentiel élevé des matériaux chalcopyrites pour l'application Photovoltaïque (PV), les travaux expérimentaux les plus récents ont été plutôt axés principalement sur leurs études sous forme de CM [25].

I.3 Description de la structure cristalline des matériaux chalcopyrites :

Les composés ternaires chalcopyrites qui font partie de la famille I-III-VI₂ (anion de type chalcogénide) et II-IV-V₂ (anion de type pnictide) du tableau périodique sont des analogues ternaires des composés binaires à structure zinc blende II-VI et III-V respectivement. En outre de ces deux familles I-II-VI₂ et I-IV-V₂ [20], il existe d'autres familles récemment étudiées par plusieurs chercheurs. Citons juste quelques exemples : Les alliages ternaires ordonnés II-IV dits chalcopyrites de type III-III-V₂ théoriquement et expérimentalement analysés par Zunger et ses co-auteurs [23, 26] ainsi que les alliages ternaires ordonnés III-V, nommés chalcopyrites de type III₂-V-V et VI₂-II-II étudiés aussi par Zunger [23] et Teng *et al.* [27].

CHAPITRE I : PRÉSENTATION DES MATÉRIAUX À STRUCTURE CHALCOPYRITE

Les composés ternaires chalcopyrites CuXTe_2 (X : Al, Ga, In) étudiés dans ce travail font partie d'un ensemble de trente six composés qui sont des combinaisons des éléments des colonnes I, III et VI du tableau périodique [28]. Nos composés chalcopyrites CuXTe_2 de la famille I-III- VI_2 polycationique, peuvent être considérés comme dérivés d'un élément monoatomique de la colonne IV du tableau périodique de Mendeleïev, tel que le Silicium (Si) qui cristallise dans la structure diamant. A partir de cette structure diamant, qui possède des liaisons tétraédriques, on dérive les binaires II-VI qui ont la structure zinc blende (ZnS), la Figure (I.2) nous permet d'exprimer cette dérivation [29].



La Figure (I.2) montre que le remplacement des anions de Soufre (S) de la structure zinc blende par les anions de Tellure (Te), ainsi que le remplacement des cations de Zinc (Zn) par les cations I (Cu) et III (X : Al, Ga, In) en conservant le nombre de valence, nous permet d'atteindre les structures appropriées aux composés ternaires CuXTe_2 (X = Al, Ga, In).

Les cations Cu et X se répartissent sur les sites d'un réseau cubique à faces centrées (cfc) et les anions Te de valence VI, occupent les centres des tétraèdres qui forment à leur tour un réseau (cfc). La maille est donc constituée de deux réseaux cfc interpénétrés.

Si la distribution des éléments Cu et X sur les sites cationiques est aléatoire, la structure cristalline obtenue est de type sphalérite (voir Figure (I.2.c)). Tandis que, pour la structure chalcopryrite les cations Cu et X sont distribués de manière ordonnée et leurs arrangements sont périodiques sur les sites cationiques (voir Figure (I.2.d)).

Les chalcopryrites sont des structures tétraogonales qui appartiennent au réseau de bravais quadratique centré (de coordination 4), où chaque atome est associé à quatre atomes proches voisins formant un tétraèdre plus ou moins régulier. En effet, chaque anion Te est entouré par deux cations des deux différentes espèces (Cu et X) et comme pour le cas de la structure Zinc-Blende, chaque cation Cu ou X est coordonné tétraédriquement pour quatre anions Te (voir Figure (I.3.a)).

Cependant, la présence des deux cations différents Cu et X qui forment des liaisons chimiques différentes avec l'anion Te, aura pour effets deux modifications structurales importantes par rapport à la structure Zinc-Blend [23]. Effectivement, la différence des rayons entre les deux cations Cu et X ainsi que leurs forces de liaisons avec l'anion Te, provoque une distorsion tétraogonale suivant la direction (001) [23]. Le réseau est alors distordu avec une hauteur de cellule unie et légèrement inférieure au double de la base, c'est-à-dire avec un paramètre de distorsion $\eta = c/2a < 1$.

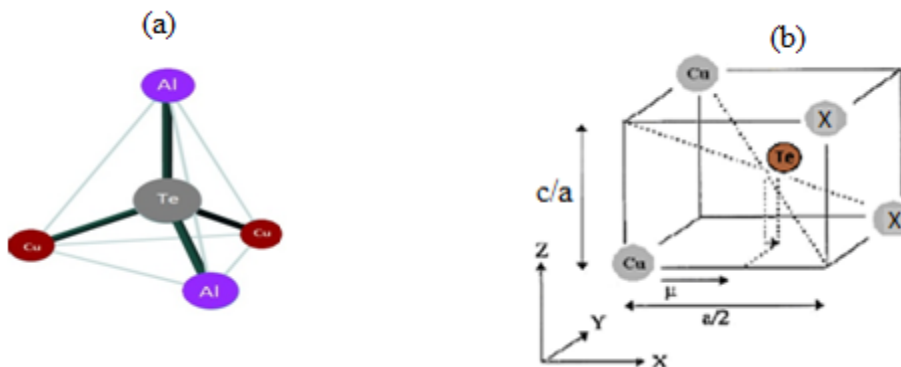


Figure (I.3) : a) Illustration d'un tétraèdre régulier dans la structure chalcopryrite CuAlTe_2 . b) Mise en évidence du déplacement anionique dans l'unité de base de la structure chalcopryrite.

D'autre part, à cause de l'électronégativité de l'élément anionique Te qui se trouve au centre des tétraèdres (voir Figure (I.3.a)), il se produit une seconde distorsion qui est la distorsion tétraédrique [30]. Au cours de cette distorsion, le Te se déplace de sa position idéale (1/4, 1/4, 1/4) afin d'atteindre une meilleure position d'équilibre qui est plus proche d'une paire de cations que de l'autre (voir Figure (I.3.b)). Ce déplacement anionique est caractérisé par le paramètre de distorsion tétraédrique u (ou le paramètre interne) (dans la ZB $u = 0.25$). Le u est lié aux coordonnées internes de l'anion Te et n'influe que sur la distance de liaisons entre les plus proches voisins de la manière suivante [23] :

$$u = [(d_{Cu-Te})^2 - (d_{X-Te})^2/a^2] - 1/4 \quad (I.1)$$

Avec $d_{Cu-Te} \neq d_{X-Te}$ où le d_{Cu-Te} et d_{X-Te} sont les distances de liaisons de l'anion Te par rapport aux deux autres cations Cu et X. Aussi, les longueurs de liaisons d_{Cu-Te} et d_{X-Te} sont liées aux paramètres de maille de la structure chalcopryrite (a , c) et à la distorsion tétraédrique u par la relation :

$$d_{Cu-Te} = \sqrt{a^2 u^2 + \frac{4a^2 + c^2}{64}} \quad (I.2)$$

$$d_{X-Te} = \sqrt{a^2 (u^2 - 1/2)^2 + \frac{4a^2 + c^2}{64}} \quad (I.3)$$

L'écart des longueurs des liaisons est caractérisé par le paramètre α donné par la relation (I.4) [31] :

$$\alpha = d_{X-Te}^2 - d_{Cu-Te}^2 = (1-1/4) a^2 \quad (I.4)$$

Ces modifications structurales génèrent un changement de groupe d'espace, de $F\bar{4}3m$ (2 atomes par maille unitaire) caractérisant la structure ZnS à $I\bar{4}2d$ (8 atomes par maille unitaire) [30] caractérisant la structure chalcopryrite des composés $CuXTe_2$ (X : Al, Ga, In). Les deux distorsions structurales confèrent à la structure chalcopryrite une non-centrosymétrie (anisotropie) qui n'était pas présente dans la structure zinc blende. Ainsi, la structure de nos composés $CuXTe_2$ (X = Al, Ga, In) est décrite dans le groupe d'espace $I\bar{4}2d$ avec les positions atomiques suivantes [31] :

Site	Site de Wyckoff	Symétrie du site	Position atomique
Cu	4a	$\bar{4}$	0 0 0
X	4b	$\bar{4}$	0 0 $\frac{1}{2}$
Te	8c	.2.	u $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{8}$

Comme la cellule primitive d'un cristal de chalcopryrite est quatre fois plus grande que la maille élémentaire d'un cristal de zinc blende comprimé le long de l'axe z, la Zone de Brillouin (ZB) de zinc blende est quatre fois plus grande que celle de l'analogue de la chalcopryrite, comme le montre la Figure (I.4) [32, 33].

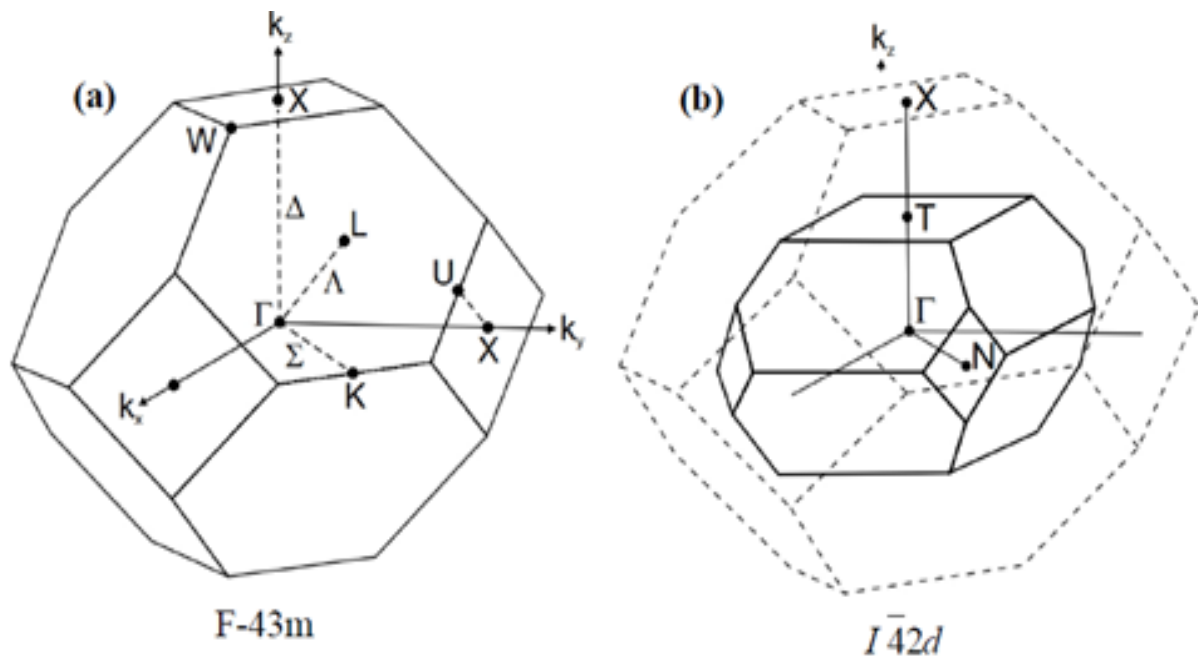


Figure (I.4) : La représentation graphique de la première zone de Brillouin pour les deux structures (a) : Zinc Blende et (b) : Chalcopryrite.

I.4 Les applications optoélectroniques importantes des matériaux chalcopyrites :

I.4.1 Intérêts des matériaux chalcopyrites dans le domaine du photovoltaïque :

D'après une analyse de l'empreinte écologique des activités humaines, le mode actuel de développement n'est plus soutenable depuis les années 1990 [34]. Pour le moment, la production en énergie est essentiellement basée sur les combustibles fossiles et fissiles (le pétrole, le charbon, le gaz naturel, Uranium) qui représentent plus de 85 % de la production mondiale d'énergie [35], et leur consommation ne cesse de croître à cause de la croissance de la population mondiale et l'émergence des pays en voie de développement. Cependant, outre l'influence néfaste sur l'environnement des énergies fossiles, comme la pollution et les changements climatiques dus à la production de gaz à effet de serre provenant de leur extraction et combustion. Les ressources fossiles sont limitées et épuisables en raison de leur synthèse naturelle constituée au fil des âges et de l'évolution géologique, comparée au rythme de leur consommation. Par ailleurs, l'épuisement des énergies fossiles contribue à l'augmentation continue de leur prix de production et de vente, mettant le monde actuel sous contrainte.

Il est donc primordial de développer des nouvelles sources d'énergie alternatives qui pourront suffire à la demande, toujours croissante, tout en préservant notre environnement.

La lumière du soleil est la plus jeune et plus grande source d'énergie renouvelable mais sous-exploitée par l'homme. En effet, l'énergie que fournissent les rayonnements solaires à la terre par an est estimé à $1,5 \times 10^{18}$ kWh/an, soit environ 7000 fois la consommation énergétique annuelle par l'humanité [36].

La méthode la plus fonctionnelle pour l'exploitation de la lumière solaire est la conversion PV. En effet, la conversion PV est une méthode qui transforme directement l'énergie solaire en électricité par le biais d'une CS (l'unité de base d'un panneau solaire). Assurée par les ressources de l'électronique dans sa gamme d'éléments SC, l'effet PV s'exécute en deux processus : capter le rayonnement solaire et le convertir en paires électron-trou par l'absorption des photons, puis la récolte de ces électrons et de ces trous pour obtenir un courant électrique (voir Figure (I.5)) [37].

Durant ces dernières années, la production d'électricité à partir de la conversion PV augmente dans le monde d'une façon remarquable. Cependant, la part de cette conversion en électricité reste faible comparativement à celle des autres énergies renouvelables [38], telle que l'énergie éolienne ou la biomasse [39].

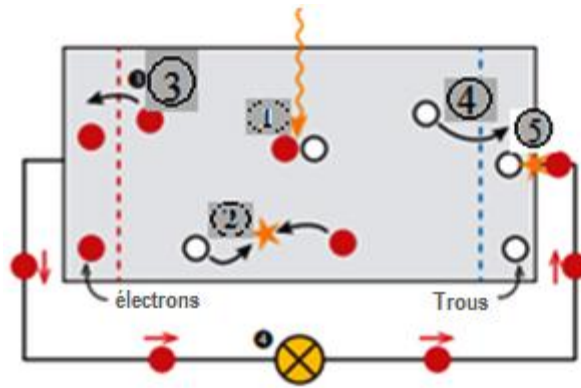


Figure (I.5) : Représentation du principe de fonctionnement d'une cellule solaire

En raison de son abondance sur terre, sa non toxicité ainsi que de sa stabilité parfaite, la plupart des CS (~99%) produites par l'industrie PV sont fabriquées à partir du silicium (Si) cristallin (mono-Si 36,3% et mc-Si : 44%) [40]. Par conséquent, le Si est le matériau qui constitue la filière laborantine et industrielle la plus aboutie technologiquement (CS dites de “première génération”). Effectivement, la technologie du Si est arrivée presque à sa maturité avec des rendements en laboratoire qui ont pu atteindre 25,6 % pour des CS au Si cristallin et de 20,6 % pour des CS au Si polycristallin [41, 42].

Cependant, l'obstacle principal à la pénétration au marché par le PV est le faible rendement et le coût de l'électricité par watt produite par les CS en Si trop chères [43] et non concurrentielles à celles produites par d'autres sources d'énergies [38]. Cela s'explique par les nombreuses étapes du procédé de fabrication ainsi que par les températures élevées nécessaires [44, 45], ce qui en font une technologie extrêmement coûteuse.

Afin que l'industrie du PV devienne plus concurrentielle, de nouveaux matériaux que le Si, présentant de meilleurs rendements en compagnie de nouvelles technologies de fabrication avec des coûts de production moins chères sont devenus l'objet d'investigations. Parmi les moyens proposés pour la diminution du coût par watt est l'utilisation de CM, c'est-à-dire en diminuant considérablement la quantité des matériaux SC entrants dans la composition des CS [46]. De plus, cette diminution aura aussi pour avantage que les CS sous forme de CM posséderont un rendement théorique limite plus élevé [47]. Ce phénomène s'explique par la diminution linéaire du taux de recombinaison en volume avec la diminution de l'épaisseur, alors que l'absorption de la lumière demeure presque inchangée [48].

Parmi les SC existant, les composés chalcopyrites possèdent les caractéristiques optoélectroniques adéquates pour incarner des CS performantes fabriquées à base de leurs CM (CS dite de 3^{ème} génération) [49]. Effectivement, leurs gaps directs et optimaux [50] sont un

facteur qui minimise la longueur de diffusion des porteurs de charge minoritaires [51], par conséquent une épaisseur de seulement 2 μm suffirait pour couvrir la majeure partie du Spectre Visible (SV) [52]. Tandis qu'il faudrait une épaisseur de 200 μm pour le Si [53], en raison de son large gap indirect [54] qui entraîne une absorption du rayonnement cents fois plus faible que celle des matériaux chalcopyrites.

En conclusion, outre le fait de permettre une efficacité élevée, les Cellules Solaires (CS) sous forme de CM à base des SC chalcopyrites permettraient une excellente stabilité, une bonne résistance aux irradiations [55] ainsi qu'une durée de vie dans l'espace extra-atmosphérique cinquante fois plus longue que celle des CS à base du Si [56, 57] et tout cela à moindres coûts.

I.4.2 Intérêts des matériaux chalcopyrites dans le domaine de l'optique non-linéaire :

Les processus Optiques Non-Linéaires (ONL) sont des manifestations de la propriété de certains matériaux non-centrosymétriques comme pour le cas des chalcopyrites, d'acquérir une polarisation dépendant de façon non linéaire à l'amplitude d'un champ lumineux (\vec{E}) de haute intensité provenant d'un laser [58]. Autrement dit, la réponse ONL de ce type de matériaux est non proportionnelle à \vec{E} [59], contrairement aux processus optiques linéaires [60].

Les principales différences avec l'optique linéaire sont les possibilités de modifier la fréquence de l'onde incidente (Conversion de fréquences) [61]. Cependant, de la même façon que les propriétés linéaires du milieu sont décrites au moyen d'une seule quantité qui est la susceptibilité linéaire, les propriétés ONL d'un matériau sont caractérisées par un certain nombre de susceptibilités ONL [62]. Chaque type de matériau présente des susceptibilités ONL de différents ordres, ils donnent donc différents effets ONL de différents ordres [62].

L'un des phénomènes ONL du second ordre qui fait intervenir la susceptibilité ONL d'ordre pair et qui caractérise nos matériaux chalcopyrites [63, 64], est la **Génération de Seconde Harmonique (GSH)**. Le phénomène d'ONL de GSH, est utilisé pour doubler la fréquence dans les systèmes lasers [65]. En effet, lors de ce phénomène, parmi les ondes laser incidentes, deux photons de même fréquence ($\omega_1 = \omega_2$) interagissant avec le matériau non-linéaire qui pourrait être un chalcopyrite, sont combinés pour former un nouveau photon avec le double de la fréquence ou la moitié de la longueur d'onde des photons initiaux (voir Figure (I.6)). Les pointeurs lasers verts sont un exemple d'application : une émission source à 1064 nm (**Infra-Rouge (IR)**) est doublée à 532 nm (vert) [66].

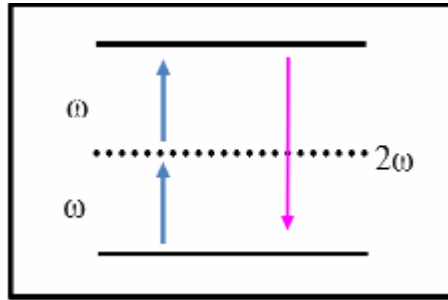


Figure (I.6) : Diagramme quantique du processus de génération de seconde harmonique.

Grâce aux effets ONL qui les caractérisent, les matériaux chalcopyrites peuvent être aussi utilisés comme matériaux non linéaires dans les dispositifs nommés **Oscillateur Paramétrique Optique (OPO)** [67]. Similairement aux lasers, l'OPO est une source de lumière cohérente et monochromatique. Cependant, contrairement aux lasers conventionnels, le dispositif OPO a l'avantage notable que l'on peut ajuster les fréquences émises à volonté, et en atteindre d'autres inaccessibles par les lasers traditionnels. En effet, par son interaction non-linéaire avec un faisceau laser incident cohérent de fréquence ω_p , appelé faisceau de pompe, le matériau chalcopyrite peut produire deux ondes de fréquences inférieures : le signal à ω_s et le complémentaire à ω_c , qui doivent impérativement satisfaire la relation de conservation d'énergie [68] :

$$\omega_p = \omega_s + \omega_c \quad (I.5)$$

Ainsi le milieu non-linéaire à savoir le matériau chalcopyrite se comporte donc comme un convertisseur optique. Afin que les processus de conversion de fréquence décrite soient efficaces, il faut que la condition d'accord de phase sur le matériau utilisé soit réalisable [69]. Ce qui signifie que dans le matériau chalcopyrite, les fréquences des ondes fondamentales et générées doivent être en phase, pour interférer constructivement et permettre une conversion significative. Grâce à la conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement, l'accord de phase peut être exprimé par la relation de vecteur d'onde suivante :

$$\vec{K}_3 = \vec{K}_1 + \vec{K}_2 \quad (I.6)$$

Sachant que; $|K| = \omega n/c$: la relation d'accord de phase (I.6) peut aussi s'écrire :

$$\omega_3 n(\omega_3) = \omega_1 n(\omega_1) + \omega_2 n(\omega_2) \quad (I.7)$$

L'accord de phase requiert donc que les indices de réfraction soient égaux à la fréquence de l'onde fondamentale et à celle convertie. Cependant, la relation (I.7) est généralement incompatible avec la loi de dispersion des matériaux isotropes transparents [70]. En effet, l'indice de réfraction est une fonction qui augmente avec la fréquence.

L'égalité entre les indices de réfraction des ondes fondamentales et converties peut être réalisée grâce à la biréfringence des cristaux anisotropes, qui permet l'accord de phase [71]. Par la présence des deux liaisons différentes avec l'anion (I-IV et III-VI), Les matériaux chalcopyrites sont dotés de cette qualité de biréfringence [72]. En effet dans ce type de cristaux, l'indice de réfraction dépend de la polarisation des ondes et pour une lame cristalline, il existe deux polarisations rectilignes de l'onde, qui présentent chacune un indice de réfraction différent : l'indice ordinaire (N_o) pour une certaine polarisation \vec{E} parallèle à l'axe oz, qui ne dépend que de la fréquence de l'onde et l'indice extraordinaire (N_e) pour la polarisation \vec{E} perpendiculaire (N_e) qui est une fonction de la fréquence de l'onde et de l'angle θ que fait le vecteur d'onde avec l'axe optique du cristal. Grâce à la biréfringence du cristal chalcopyrite, si l'onde incidente fondamentale est polarisée \vec{E} et se propage avec un certain angle θ , elle peut être convertie efficacement en ondes polarisées O (voir la Figure (I.7)) [73]. La condition d'accord de phase par biréfringence pourra être réalisée et s'exprime pour le cas de la GSH par la relation [73] :

$$n_e(\omega, \theta) = n_o(2\omega) \quad (I.8)$$

Concernant l'OPO, les fréquences des ondes signal et complémentaire peuvent être ajustées de manière continue en changeant l'accord de phase entre les ondes [74]. En effet, en changeant l'angle θ entre la pompe et le cristal chalcopyrite, la condition d'accord de phase sera vérifiée pour des fréquences signal et complémentaire différentes, selon la relation [70] :

$$\omega_p n_e(\omega_p, \theta) = \omega_s n_o(\omega_s) + \omega_c n_o(\omega_c) \quad (I.9)$$

La biréfringence des cristaux ternaires à structure chalcopyrite a apporté des solutions uniques à de nombreux problèmes de l'ONL dans l'IR, proche et moyen [75, 76]. Les chalcopyrites permettent la conversion de fréquence accordable dans le moyen IR, qui est basée sur des OPO utilisant des lasers de pompe dans le proche IR [74]. D'autre part, les chalcopyrites peuvent servir de doubleur de fréquence, permettent d'élargir la gamme de lasers puissants dans l'IR lointain tels que les lasers CO₂ émettant au milieu de l'IR [77].

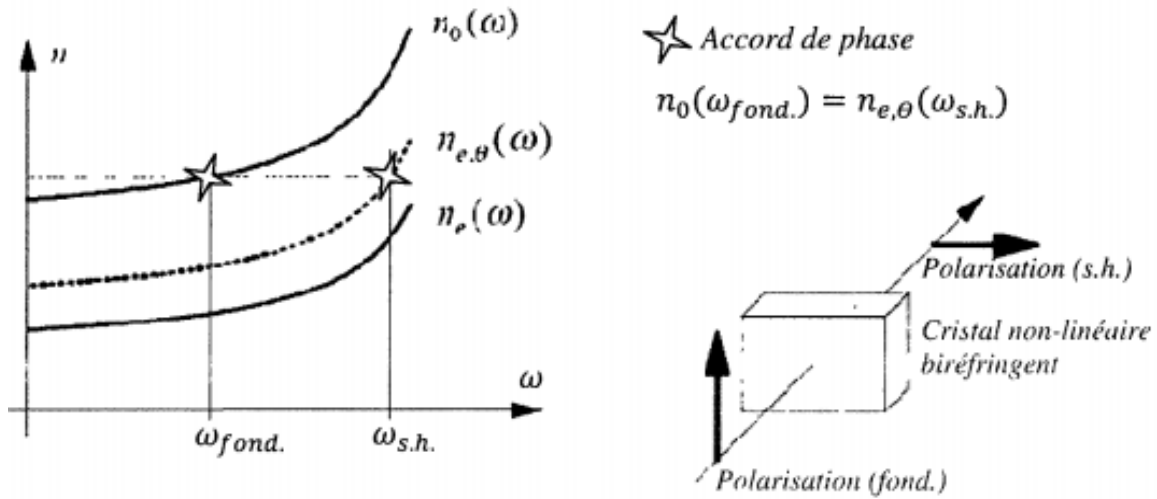


Figure (I.7) : Génération de seconde harmonique.

Références :

- [1] David L. Jones, These doctorale, Université de Colombie britannique, Vancouver, (1974).
- [2] Mohsen Manutchehr-Dancu, Dictionary of Gems and Gemology, (Springer-Verlag, Berlin, 2000).
- [3] Hulmut Hermann, Herbert Bucksch, Dictionary Geotechnical Engineering, (Springer-Verlag, Berlin, 2013).
- [4] C.L. Burdick and J.H. Ellis., The Crystal Structure of Chalcopyrite Determined by X Rays, Proc. Natl. Acad. Sci., 3, 644, 1917.
- [5] L. Pauling and L.O. Brockway, The crystal structure of chalcopyrite CuFeS_2 , Z Kristallogr Cryst Mater 82, 188-194, 1932.
- [6] T. Kambara., Optical properties of a magnetic semiconductor : chalcopyrite CuFeS . II. calculated Electronic structures of CuGaS_2 : Fe and CuFeS_2 , J. Phys. Soc. Jpn. 36, 1625- 1635, 1974.
- [7] C.J. Ballhausen, H. B. Gray, The electronic structure of the vanadyl ion, Inorg. Chem. 1, 111-122, 1962.
- [8] H. Basch, A. Viste and H. B gray, Molecular orbital theory for octahedral and tetrahedral metal complexes. J. Chem. Phys. 44, 10-18, 1966.
- [9] H. Hahn, G. Frank, W. Klingler, A. Meyer, G. Störger, Electronic Properties of Cu(In, Ga)Se_2 Solar Cells, Z. Anorg. u. Allg. Chemie, 271, 153, 1953.
- [10] T. Markvart and L. Castaner, Solar cells : materials, manufacture and operation, (Academic Press, Waltham, 2005).
- [11] C.H.L. Goodman, R.W. Douglas, Ternary Diamond-Like Copper-Based Semiconductors for Thermoelectric Applications. Physica. 20, 1107, 1954.
- [12] Goodman, C. H. L., A new group of compounds with diamond type (chalcopyrite) structure, Nature 179, 828, 1957.
- [13] H. Bennacer, Thèse doctorale, Universite Djillali Liabes, Sidi Bel Abbes, 2015.
- [14] T. H. Maiman, Stimulated Optical Radiation in Ruby, Nature 187, 493-494.
- [15] T.H. Maiman, Optical and microwave-optical experiments in ruby, Phys. Rev. Lett. 4, 564–566, 1960.
- [16] A. Javan, W.R. Bennett, D.R. Herriott, Population inversion and continuous optical maser oscillation in a gas discharge containing a He-Ne mixture, Phys. Rev. Lett. 6, 106–110, 1961.
- [17] N. A. Goryunova, S. M. Ryvkin, I. M. Fishman, G. P. Shpen'kov, I. D. Yaroshetskyii, Soviet. Phys. semiconductors 2, 1271-1274, 1969.

- [18] G. D. Boyd, E. Buehler, W. B. Gandrud, Phase-matched up conversion of 10,6 μ radiation à ZnGeP₂, Appl. Phys. Letters. 19, 446-448, 1971.
- [19] G. D. Boyd, H. Kasper and J. H. Mcfee, Linear and nonlinear optical properties of AgGaS₂, CuGaS₂ and CuInS₂ and theory of the wedge technique for the measurement of nonlinear coefficients, I.E.E.E. J. Q.E. 7, 563-573, 1971.
- [20] L. Shay and J. H. Wernick, Ternary Chalcopyrite Semiconductors : Growth, Electronic Properties, and Applications, (Pergamon Press, New York, 1975).
- [21] L. L. Kazmerski, M. S. Ayyagari, and G. A. Sanborn, CuInS₂ Thin-Films –Preparation and Properties, Journal of Applied Physics 46, 4865-4869, 1975.
- [22] J. E. JAFFE, A. ZUNGER : Electronic-Structure of the Ternary Chalcopyrite Semiconductors CuAlS₂, CuGaS₂, CuInS₂, CuAlSe₂, CuGaSe₂, CuInSe₂, Phys. Rev. B 28, 5822-5847, 1983.
- [23] J. E. Jaffe, A. Zunger : Theory of the band-gap anomaly in abc₂ Chalcopyrite semiconductors, Phys. Rev. B 29, 1882-1906, 1984.
- [24] A. Zunger, J. E. Jaffe : Structural Origin Of Optical Bowing In Semiconductor Alloys, Phys. Rev. Lett. 51, 662-665. 1983.
- [25] I. V. Bodnar, CuGaTe₂-CuAlTe₂ System, Inorg. Mater. 39, 10-14, 2003.
- [26] S.-H. Wei, L. G. Ferreira, J. E. Bernard and A. Zunger, Electronic properties of random alloys : Special quasirandom structures, Phys. Rev. B 42, 9622-9649, 1990.
- [27] D. Teng , J. Shen, K. E. Newman, B.-L. Gu, Effects of ordering on the band structure of III–V semiconductors, J. Phys. Chem. Solids 30, 1109-1128, 1991.
- [28] K. Bekhedda, Thèse doctorale, Université des Sciences et de la Technologie Mohamed Boudiaf, Oran, 2014.
- [29] C.H. Goodman, The prediction of semiconducting properties in inorganic compounds, J. Phys. Chem. Sol. 6, 305-314, 1958.
- [30] E. I. Rogacheva, Phase relations in chalcopyrite Materials, Cryst. Res. Technol. 31 S, 1-10, 1996.
- [31] R. Asokamani, R. M. Amirthomari, R. Rita, Electronic structure calculations and physical properties of ABX₂ (A= Cu, Ag; B= Ga, In; X = S, Se, Te) ternary chalcopyrite systems, Phys. Stat. Sol (b). 213, 349, 1999.
- [30] A. Abdellaoui, M. Ghaffour, M. Bouslama, S. Benalia, A. Ouerdane, B. Abidri, Y. Monteil, Structural phase transition, elastic properties and electronic properties of chalcopyrite CuAlX₂ (X = S, Se, Te), J. Alloys Compd. 487, 206-213, 2009.
- [31] Wyckoff R.W.G, Rocksalt structure, Crystal Structures 1, 85-237, 1963.

- [32] Carmen Varea De Alvarez, Electronic structure of Diamond, Zincblende and chalcopyrite semiconductors, Thèse doctorale, Université de Californie, Californie, 1973.
- [33] A. Miller, A. Mackinnon, D. Weair, Beyond the binaries-the chalcopyrite and related semiconducting compounds. *Solid State Phys* 36, 119-175, 1982.
- [34] J.-F. Guillemoles, Du low cost à la high-tech : des marges de progrès techniques possibles pour le photovoltaïque, *Annales des Mines - Réalités industrielles*, vol. 2009, pp. 132–138, 2009.
- [35] Wikipedia, World energy consumption, page consulté le 26 Février 2019, A partir de : https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Special:CiteThisPage&page=World_energy_consumption&id=881913248.
- [36] Jorge Iván Posada Parra, Optimisation d'un procédé hybride de co-pulvérisation/évaporation pour l'obtention de cellules solaires à base de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$, Thèse doctorale, Université Pierre et Marie Curie, Paris, 2015.
- [37] T. Markvart, L. Castañer, Ila-1 - Principles of Solar Cell Operation in *Practical Handbook of Photovoltaics*, ed. T. Markvart, L. Castañer, (Elsevier Science, Amsterdam, 2003), pp. 71 - 93.
- [38] M. Kemell, Academic Dissertation, Univ. Helsinki, Finland, 2003.
- [39] A. Ferdi, Synthèse et Propriétés électriques et optiques des composés du type $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$, Thèse doctorale, Université Badji Mokhtar, Annaba, 2009.
- [40] Singh, R, Why silicon is and will remain the dominant photovoltaic material, *J Nanophotonics* 3, 032503, 2009.
- [41] K. Masuko, M. Shigematsu, T. Hashiguchi, D. Fujishima, M. Kai, N. Yoshimura, T. Yamaguchi, Y. Ichihashi, T. Mishima, N. Matsubara, T. Ymanishi, Achievement of more than 25% conversion efficiency with crystalline silicon heterojunction solar cell, *IEEE* 4, 1433-1435, 2014.
- [42] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, and E. D. Dunlop, "Solar cell efficiency tables (Version 45)," *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, vol. 23, no. 1, pp. 1–9, 2015.
- [43] P. Rhushi Prasad, K. S. Badarinarayan, P. B. Gangavati and H.V. Byregowd, Development of Computer Program in C-Language for a Performance Analysis of a Flat Plate Collector in Solar Water Heating Systems, *JEST-M*, , 2012.
- [44] Saga, T. Advances in crystalline silicon solar cell technology for industrial mass production. *npg asia materials*, *NPG Asia Mater.* 2, 96, 1996.

- [45] Dyachenko, R.I. Kraydenko, Technology of high purity Silicon Dioxide production, Proceedings of the 51st Annual Conference of Metallurgists of CIM (COM 2012), ed. R.H. Schonewille *et al.*, (The Canadian Institute of Mining, Niagara, 2012), pp. 237-249.
- [46] A. Zerga, Modelisation, Simulation et Caracterisation des Cellules Solaires au silicium, Synthese des travaux de recherche de l'habilitation universitaire présentée, Université de Tlemcen, Tlemcen, 2009.
- [47] Shah, A., Torres, P., Tscharnner, R., Wyrsh, N., & Keppner, H., Photovoltaic technology : the case for thin-film solar cells. *Science*, 285, 692-698, 1999.
- [48] P. A. Lynn, Electricity from sunlight; An Introduction to Photovoltaics : (2010), (John Wiley & Sons, West Sussex, 2010).
- [49] Soni, A., Gupta, V., Arora, C. M., Dashora, A., & Ahuja, B. L. : Electronic structure and optical properties of CuGaS₂ and CuInS₂ solar cell materials, *SOL ENERGY* 84, 1481-1489, 2010.
- [50] Zhang Xian-Zhou, ShenKe-Sheng, Jiao Zhao-Yong, Huang Xiao-Fen, A study of the electronic structures and optical properties of CuXTe₂ (X = Al, Ga, In) ternary semiconductors, *Comput. Theor. Chem.* 1010, 67-72 (2013).
- [51] Melinte, S., Jeflea, A., Moise, M., & Mateescu, N., The diffusion length of minority carriers in CdS films used for solar cells. *J Less Common Met*, 95, 99-103, 1983.
- [52] T. Unold, C.A. Kaufmann, 1.18 - Chalcopyrite thin-film materials and solar cells, in *Comprehensive Renewable Energy*, ed. A. Sayigh, (Elsevier, Oxford, 2012), pp. 399 - 422.
- [53] Ali, A., Cheow, S. L., Azhari, A. W., Sopian, K., & Zaidi, S. H. Enhancing crystalline silicon solar cell efficiency with SixGe_{1-x} layers. *Results Phys*, 7, 225-232, 2017.
- [54] S. R. Wenham, M. A. Green, M. E. Watt, R. Corkish, *Applied Photovoltaics*, (second edition), (Earth scan, UK and USA, 2007).
- [55] M.A. Contreras, B. Egaas, K. Ramanathan, J. Hiltner, A. Swartzlander, F. Hasoon, R. Noufi, Progress toward 20% efficiency in Cu(In, Ga)Se₂ polycrystalline thin film solar cells., *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 7, 311-316, 1999.
- [56] G. D. Nguimdo, D. P. Joubert, A density functional (PBE; PBEsol; HSE06) study of the structural, electronic and optical properties of the ternary compounds AgAlX₂ (X = S, Se, Te), *Eur. Phys. J. B.* 88, 311-316, 2015.
- [57] Otte, K and Makhova, Liudmila and Braun, Alexander and Konovalov, Igor, Flexible Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells for space application, *Thin Solid Films* 511, 613-622, 2006.
- [58] Belfodil Mohammed, Contribution à l'étude des propriétés d'optique non linéaire dans le ZnGeP₂, Mémoire de Master, Université Dr. Tahar Moulay, Saida, 2014.

- [59] Hasnaa El Ouazzani, Propriétés optiques non linéaires du deuxième et troisième ordre de nouveaux systèmes organiques conjugués de type push-pull, Thèse doctorale, Université d'Angers, Angers, 2012.
- [60] Kremer, Chap. 2 - Maxwell's Equations and the Dielectric Function, In Broadband Dielectric Spectroscopy, ed. A. Schönhal, (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2003).
- [61] Wikipedia, L'optique non linéaire, Page consulté le 27 Février 2019, A partir de http://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Optique_non_lin%C3%A9aire&oldid=143540686.
- [62] N. Boumaaza, Solitons en Optique Non Linéaire : Etude des Propriétés Physiques et Application dans le Domaine des Télécommunications, Thèse doctorale, Université Abou-bakr Belkaïd, Tlemcen, 2015.
- [63] D. S. Chemla, Compression tétragonale et biréfringence des composés AIBIVVV_2 . Phys. J. Phys. Colloq. 26, 1441-1444, 1971.
- [64] D. S. Chemla, Propriétés Diélectriques Linéaires et Non Linéaires des Cristaux à Structure Tétraédrique, Ann. Telecommunic 27, 311-498, 1972.
- [65] Wikipedia, Génération de seconde harmonique, Page consulté 27 Février 2019, A partir de http://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=G%C3%A9n%C3%A9ration_de_seconde_harmonique&oldid=156083816.
- [66] Galang, Jemellie, Restelli, Alessandro and Hagley, e and Clark, Charles, A Green Laser Pointer Hazard, in Proceedings of the International Laser Safety Conference ILSC, (296-300, 2010).
- [67] S. E. Harris, Proc. IEEE. 57, Tunable optical parametric oscillators, 2096-2113, 1969.
- [68] Jinghua Sun, Barry J.S. Gale, Derryck T. Reid, Testing the parametric energy conservation law in a femtosecond optical parametric oscillator, Opt. Express 15, 2007.
- [69] Vincent Kemlin, Benoit Boulanger, Valentin Petrov, Patricia Segonds, B. Ménaert, Peter G. Schunneeman, and Kevin T. Zawilski, Nonlinear, dispersive, and phase-matching properties of the new chalcopyrite CdSiP_2 , Opt. Express 7, 2011.
- [70] Wikipedia, Oscillateur paramétrique optique, Page consulté le 20 Septembre 2018, A partir de http://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Oscillateur_param%C3%A9trique_optique&oldid=152342147.
- [71] Amnon Yariv and Pochi Yeh, Electromagnetic propagation in periodic stratified media. II. Birefringence, phase matching, and x-ray lasers, J. Opt. Soc. Am.. 67, 1977.

- [72] Sergey N. Rashkeev, Walter R. L. Lambrecht, Tunable optical parametric oscillators, Phys. Rev. B63, 165-212, 2000.
- [73] M. Volatier, Guides d'onde submicrométriques en GaAs/AlGaAs à fort rapport d'aspect et faibles pertes de propagation pour la conversion de longueur d'onde, Thèse doctorale, Université de Sherbrooke.
- [74] F. K. Hopkins, Nonlinear materials extend the range of high-power lasers, LASER FOCUS WORLD 31, 87, 1995.
- [75] O. Aissaoui, S. Mehdaoui, L. Bechiri, M. Benabdeslem, N. Benslim, A. Amara, L. Mahdjoubi, G. Nouet, Synthesis and material properties of Cu-III-VI₂ chalcopyrite thin films J. Phys. 40, 2007.
- [76] L. Bai, Z. Lin, Z. Wang, C. Chen, Mechanism of linear and nonlinear optical effects of chalcopyrite AgGaX₂ (X =S, Se, and Te), J. Chem. Phys 120, 2004.
- [77] G. C. Catella, D. Burlage, Crystal growth and optical properties of AgGaS₂ and AgGaSe₂ MRS Bull. 23, 28 1998.

CHAPITRE II : MOTIVATIONS DE L'INVESTIGATION DES SEMI- CONDUCTEURS CHALCOPYRITES CuXTe_2 (X = Al, Ga, In) :

II.1 Justification du choix des composés CuXTe_2 (X = Al, Ga, In) :

II.1.1 Les composés I-III-VI₂ au lieu des composés II-IV-V₂ :

Une étude statistique réalisée en 2009 par Benzaghrou H et Mostefa Kara S sous la direction du Docteur Abdelkrim MERAD a montré qu'il existe 240 Semi-Conducteurs (SC) qui se cristallisent en phase chalcopryrite dont 30 sont réalisés expérimentalement [1]. Ces derniers représentent 12.5 % des SC théoriques : 7,5 % appartenant à la famille I-III-VI₂ et 5% appartenant à la famille II-IV-V₂, ce qui représente plus d'une cinquantaine de composés appartenant aux groupes I-III-VI₂ et II-IV-V₂.

Notre étude dont on souhaite qu'elle constitue une investigation de matériaux adaptés aux applications Photovoltaïques (PV), nous avons par conséquent choisi de diriger nos recherches plutôt vers l'étude des composés de la famille I-III-VI₂. En effet, les composés II-IV-V₂ présentent généralement de basses mobilités électroniques, ce qui n'est pas en faveur de bonnes performances en Cellules Solaires (CS) [2, 3].

De surcroît et à une certaine mesure, notre étude a aussi pour objectif de dévoiler le potentiel des composés étudiés I-III-VI₂ pour les applications en Optique Non-Linéaire (ONL). Notre choix d'investiguer les composés I-III-VI₂ se trouve ainsi renforcé, car cette famille de composés présente une plus large gamme de transparence sur laquelle un accord de phase est possible que les composés de la famille II-IV-V₂ [4]. Aussi, il est important de noter que la biréfringence négative des composés I-III-VI₂ [5], permet une haute efficacité en conversion de fréquences dans un dispositif laser grâce à ce qu'on appelle la réalisation de l'Accord de Phase Non-Critique (APNC) [6-8]. L'APNC n'est pas possible pour les composés II-IV-V₂ à cause de leur biréfringence positive [4]. De plus, l'efficacité de la conversion de fréquence dans les dispositifs laser dépend aussi de la qualité du cristallogène et du degré de perfection cristallographique atteint par les matériaux non linéaires utilisés [4]. Sur cet aspect aussi les composés de la famille I-III-VI₂ sont plus avantageux que ceux de la famille II-IV-V₂. En effet, les composés de la famille I-III-VI₂ ont atteint un degré de pureté largement plus significatif que pour les composés de la famille II-IV-V₂ [9-11]. En raison de leur découverte beaucoup plus prématurée [12, 13] (voir Chap I : Historique de l'émergence des matériaux chalcopryrites dans la recherche) ainsi que de leur investissement par les chercheurs qui a été très intensif (voir Figure (I.1)).

II.1.2 Les composés CuXTe_2 ($X = \text{Al, Ga, In}$) parmi les composés I-III-VI₂ :

Il existe trente six composés ternaires chalcopyrites connus sous la formule I-III-VI₂, qui sont des combinaisons des éléments : (I = Cu, Ag), (III = Al, Ga, In) et (VI = S, Se, Te) [14]. En raison de la variété d'éléments impliqués dans les combinaisons I-III-VI₂, différents résultats sont obtenus. En outre ces SC couvrent une large gamme de mobilités des porteurs, et des gaps optiques qui varient entre ≈ 1 eV pour le CuInTe_2 [15], jusqu'à $\approx 3,5$ eV pour le CuAlS_2 [16]. Néanmoins, lors du choix de composés appropriés pour certains besoins, on peut se limiter à certains matériaux parmi toute la variété, qui possèdent les propriétés adéquates pour l'application envisagée.

Concernant l'application de la conversion PV prévue pour nos composés étudiés, le choix de l'investigation des composés ternaires chalcopyrite I-III-VI₂ à base de Cuivre (Cu-III-VI_2) est beaucoup plus pertinent que celui à base d'Argent (Ag-III-VI_2) et cela sur plusieurs aspects. D'abord le Cu est l'un des métaux le moins coûteux sur terre, car il est l'un des plus abondants [17]. En effet, on estime son abondance atomique dans la croûte terrestre à 68 parties par million (ppm), ce qui est significativement plus abondant que l'Ag (0.08 ppm) [18]. L'abondance du Cu favorise donc considérablement l'étude des composés Cu-III-VI_2 pour l'application PV car elle permet d'envisager des dispositifs PV à grande échelle [19].

D'autre part, dans le système de conversion PV, l'optimisation du rendement énergétique fixe dépend de la nature du matériau car l'énergie lumineuse convertible en énergie électrique dépend des valeurs de la bande interdite du SC utilisé comme couche absorbante [20]. Pour une exploitation optimale du Spectre Visible (SV) du soleil (AM1.5G), le gap du SC utilisé doit être le plus proche possible de la valeur idéale d'une Couche Mince (CM) mono-jonction qui est de 1.4 eV [21]. Parmi les composés chalcopyrites I-III-VI₂, le composé à base de Cuivre CuInS_2 dispose du gap le plus adéquat d'une valeur de 1.5 eV [21, 22], tandis qu'à titre de comparaison, le composé à base d'Argent AgInS_2 possède un gap de 2.51 eV qui est plus éloigné de la valeur idéale [23]. Ce qui démontre que les composés I-III-VI₂ à base de cuivre sont plus appropriés pour la conversion PV que ceux à base d'argent. De plus, quelques études expérimentales ont démontré que les dispositifs PV à base de composés $\text{CuB}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}2}$ présentent de meilleures performances que celles à base des composés $\text{AgB}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}2}$ [24, 25].

D'autant plus que, l'engouement de la recherche pour la compréhension des propriétés optoélectroniques [26-28], des caractéristiques d'interface et de jonction des dispositifs PV à base de composés Cu-III-VI_2 [29, 30], est plus ancien (1^{ère} CS en CM : CuInSe_2 1976) [31] et a été plus soutenu que concernant les composés $\text{AgB}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}$ [32, 33]. Ainsi, les techniques

d'élaboration et caractérisation pour les films Cu-III-VI_2 sont plus diverses et abouties que celles pour les films Ag-III-VI_2 .

Pour améliorer les performances des dispositifs PV à base des matériaux chalcopyrites I-III- VI_2 , l'électronique moderne forme des hétérojonctions avec d'autres SC adéquats [29, 30]. La caractérisation des défauts de surface des matériaux chalcopyrites permet de nous informer sur leurs performances électroniques sous forme d'hétérojonctions [34]. En employant la photoluminescence (PL), Aquino *et al* [35] ont étudié les défauts spécifiques de surface de composés chalcopyrites ternaires à base de Cu et d'Ag. Ils ont trouvé que le composé AgInSe_2 donne une émission PL plus nette que le CuInSe_2 , ce qui a révélé pour l' AgInSe_2 une décomposition des états de queue qui s'étend lointainement dans la bande interdite, ce qui dégrade les performances électroniques des hétérojonctions à base des composés Ag-III-VI_2 . B. Tell *et al* [36] ont aussi démontré que le composé AgInSe_2 n'est pas souhaitable pour les applications PV, car le temps de réponse est trop lent par rapport à la durée de vie des porteurs de charges.

Durant les dernières décennies, parmi les composés chalcopyrites à base de cuivre Cu-III-VI_2 , le CuInSe_2 a été le matériau le plus étudié pour les applications PV [37-39], cela grâce à sa haute efficacité de conversion et sa durabilité à long terme. Cependant, l'investissement pour ces composés en tant que CS présente quelques inconvénients. Notamment, le coût trop élevé ainsi que les répercussions néfastes sur l'environnement des éléments Indium et Sélénium [40, 41]. D'autre part, il y'a le problème de la haute volatilité du Se due à sa haute pression partielle, qui conduit à une grande complexité pour la conservation de la quantité stœchiométrique du CuInSe_2 durant son élaboration [24]. Par conséquent, nous avons dans notre étude souhaité contribuer à l'étude de composés chalcopyrites (Cu-III-VI_2) alternatifs qui pourraient produire des CS tous aussi efficaces et plus faciles à élaborer mais contenant des éléments moins coûteux et ne présentant pas de dangers pour l'environnement. Ainsi, notre choix s'est porté de manière évidente sur l'étude des composés chalcopyrites ternaires CuXTe_2 ($X = \text{Al, Ga, In}$) en vu de leurs utilisations pour des applications optoélectroniques.

II.2 Originalité de notre travail sur les composés CuXTe_2 (X = Al, Ga, In) :

II.2.1 Etat de l'art des composés CuXTe_2 (X = Al, Ga, In) :

II.2.1.1 Bibliographie expérimentale :

Dans la littérature expérimentale, il existe un certain nombre de travaux réunissant une étude sur les composés CuXTe_2 (X = Al, Ga, In), concernant l'investigation de leurs propriétés optoélectroniques et de transport électrique. Ces études portent pour leurs majorités sur les composés CuGaTe_2 et CuInTe_2 ainsi que leurs alliages, synthétisés sous forme de CM [42-44] et d'autres sous forme massive [45-48].

En ce qui concerne l'étude des CM, différentes techniques d'élaboration ont été utilisés, celle de l'évaporation flash dans l'étude de O. Aissaoui [42], de dépôt par laser pulsé dans le travail dV.F. Gremenok *et al.* [43] et par évaporation thermique exploité par R. Diaz *et al* [44].

Lors de ces travaux, par le biais d'un spectrophotomètre des mesures de transmission et de réflexion aux conditions ambiantes ont été obtenues sur le système multicouche air/film/substrat/air. Ils ont pu alors, déterminer les propriétés optoélectroniques des films élaborés. En effet, la dépendance du spectre d'absorption et de réfraction pourra être acquise via des relations rigoureuses de la transmission et de la réflexion des films CuXTe_2 (Ga, In) [49]. D'autres paramètres optiques ont pu être relevés par O. Aissaoui [42], telle que la constante diélectrique ou encore le coefficient d'extinction, cela en utilisant notamment la méthode d'enveloppe, développée par Swanepoel [50]. Le gap des CM CuGaTe_2 et CuInTe_2 a pu être déduit à partir du spectre d'absorption enregistré.

Ces recherches ont déterminé aussi des caractéristiques électriques des CM CuGaTe_2 et CuInTe_2 . Effectivement, la méthode de Van der Pauw [51], a permis de remonter à des paramètres de transport électrique, tel que l'effet Hall, la résistivité et la conductivité électrique ainsi que la mobilité des porteurs de charge. L'analyse de ces données électriques a démontré une conductivité de type P pour les films CuGaTe_2 et CuInTe_2 , hormis lors du travail de R. Diaz *et al.* [44] où les CM ont été déposées au dessus d'un substrat de température de plus de 250 °C, provoquant un déficit de 16 % en tellure, favorisant ainsi une conductivité de type n.

La littérature expérimentale réunissant une étude sur des échantillons massifs de nos deux composés CuGaTe_2 et CuInTe_2 étudiés, rapporte que des lingots polycristallins [45, 46, 48] ont été synthétisés par zone de fusion, en faisant fondre un mélange des éléments individuels de haute pureté (99,999%) qui les constitue, cela dans des tubes en quartz scellé sous vide, qui subiront par la suite un traitement thermique. Des lingots monocristallins formés de composés

CuGaTe_2 et CuInTe_2 [47] ont pu être aussi conçus par cette même méthode, mais en utilisant la technique de croissance verticale de Bridgman.

Certaines de ces études [45, 46] sur les lingots polycristallins CuXTe_2 (X = Ga, In), comme pour le cas des travaux cités sur les CM, ont déterminé leurs gaps à partir du spectre d'absorption tiré des résultats d'un spectrophotomètre. D'autre part, le spectre de photoluminescence obtenu par Aissaoui *et al* [46], a permis de caractériser les défauts natifs des composés CuGaTe_2 et CuInTe_2 à partir de la transition radiative qu'ils provoquent dans ce spectre. Ils ont conclu que ce pic principal est dû à des défauts de type lacunes de l'élément Cuivre (V_{Cu}), ce qui a été confirmé par la faible énergie de formation V_{Cu} ainsi que par la conductivité de type P découverte par la technique de la sonde chaude [52].

Parmi ces études [46-48], la conductivité électrique, la mobilité des porteurs de charge ainsi que leurs concentrations ont été déterminés en utilisant les mesures de l'effet Hall et de la résistivité des échantillons, obtenus aussi par la méthode de Van der Pauw [51]. Cependant en ce qui concerne le travail de Yapeng Li *et al* [45], afin de mesurer la conductivité électrique des composés CuGaTe_2 et CuInTe_2 , ils se sont plutôt servis d'un système instrumental sous atmosphère d'Hélium doté d'un système à quatre sondes. Dans ce même travail, les mesures de l'effet Hall ont été effectuées sur un système de mesure des propriétés physiques [53] en utilisant une configuration à quatre sondes avec un balayage du champ magnétique. À partir des résultats de la conductivité et de l'effet Hall, la mobilité et la concentration des porteurs de charge ont été calculés en supposant un modèle de bande unique ainsi qu'un facteur de Hall d'une valeur de 1. Pour toutes ces études sur les échantillons massifs, à partir de l'analyse des valeurs de l'effet Hall, il a été conclu que les SC étudiés sont de type p. D'autre part, la dégénérescence des SC chalcopyrites a été prouvée par B. Kuhn *et al* [47], par le positionnement dans la Bande de Valence (BV) du niveau de Fermi, déduit à partir du coefficient Seebeck. Dans cette même étude, par la relation entre l'énergie réduite de Fermi et la concentration des trous, la densité d'états de la masse effective des trous a été déterminée. L'existence de deux niveaux d'accepteurs dans les SC CuGaTe_2 et CuInTe_2 a été révélée par B. Santi *et al* [48], cela à partir de la variation de la concentration des trous avec la température, leurs énergies d'ionisation ont pu être déterminées grâce à une méthode bien particulière décrite dans leur manuscrit.

Les propriétés électriques des travaux cités portant sur les échantillons en CM diffèrent quelque peu de celles des échantillons volumiques. Comme il a été démontré dans le travail de R. Diaz *et al* [44], en faisant varier la température du substrat pendant le dépôt des CM, il est possible d'obtenir des échantillons de type n. La concentration en porteurs de charges libres et les

énergies d'activation dépendent également fortement de la température du substrat et de la vitesse de dépôt [54-56]. Il est aussi évident que la stœchiométrie des échantillons de CM peut être modifiée de manière significative en faisant varier les paramètres de dépôt [55-57], ce qui peut expliquer les variations observées des paramètres électriques. Par conséquent, les conclusions sur les propriétés de transport électriques tirées des analyses des films volumiques peuvent être appliquées aux CM, et inversement, uniquement avec les précautions nécessaires et en gardant à l'esprit que les deux types d'échantillons sont obtenus dans des conditions très différentes.

Les travaux expérimentaux évoqués précédemment n'intègrent pas le composé CuAlTe_2 dans leurs études, cependant I. V. Bodnar *et al* ont effectué deux travaux qui traitent de l'élaboration et de l'investigation des propriétés optoélectroniques des composés CuXTe_2 (Al, Ga) et leurs alliages [58] ainsi que des composés CuXTe_2 (Al, In) et leurs alliages [59]. Ces travaux portent sur la conception de lingots monocristallins par fusion direct, en utilisant pour une meilleure qualité de croissance des données de diagramme de phase, suivant la technique horizontale de Bridgman pour les composés CuXTe_2 (X = Al, Ga) [58] et suivant la méthode horizontale de Bridgman – Stockbarger pour les composés CuXTe_2 (X = Al, In) dans le travail de la Référence [59]. Concernant ces travaux, avant toute caractérisation, des échantillons monocristallins d'une épaisseur réduite ont été découpés à partir des lingots ensuite polis des deux côtés, puis gravés dans une solution chimique (Br_2 dans $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) pour éliminer la couche de déformation de surface. Le coefficient d'absorption a été calculé à partir des données de transmission et de réflexion obtenues via un spectrophotomètre, cela en ce servant de la formule qui prend en compte la réflexion interne multiple dans un échantillon plan parallèle [49]. Puisque les composés CuXTe_2 (X = Al, Ga, In) sont des matériaux à gap direct, la valeur de la bande interdite a été déterminée en extrapolant la partie linéaire de $(\alpha\hbar\omega)^2$ en fonction de l'énergie des photons jusqu'à l'axe des abscisses.

II.2.1.2 Intérêts des calculs de premiers principes :

L'engouement technologique et industriel induit par l'immense potentiel de différents matériaux aux propriétés exceptionnelles, tels que nos composés chalcopyrites étudiés CuXTe_2 (X = Al, Ga, In) pour divers applications fonctionnelles, a stimulé l'émergence de méthodes de simulation et de modélisation numériques. En effet, La caractérisation et la modélisation physique de matériaux par simulation numérique joue un rôle de plus en plus prépondérant pour le développement technologique [60].

La simulation consiste à décrire les matériaux par la mise en œuvre de modèles théoriques qui peuvent expliquer les observations expérimentales et permettent surtout d'effectuer des modélisations ou «des expériences virtuelles » qui peuvent prédire le comportement des matériaux [61]. Le développement de ces méthodes a été possible par l'avènement de la mécanique quantique. En effet, depuis les chercheurs savent décrire théoriquement les propriétés de la matière, qui dépendent des lois commandant les interactions entre les différentes particules qui la composent. L'arrivée sur le marché de processeurs de plus en plus puissants a permis l'implémentation de ces méthodes de calcul complexes, favorisant leur essor. Ainsi, la conception des matériaux par ordinateur est devenue actuellement l'un des moyens les plus efficaces dans la recherche des sciences des matériaux.

Les atouts de ces méthodes sont leur prédictibilité, la possibilité de pouvoir traiter à priori n'importe quel matériau même n'étant pas encore conçu expérimentalement, d'apporter un appui à l'expérience en confirmant des hypothèses, de minimiser les dépenses des expériences coûteuses, dangereuses ou même inaccessibles au laboratoire ainsi que de fournir des réponses fiables qui aideraient à la compréhension et à l'interprétation des phénomènes physico-chimiques difficiles à caractériser expérimentalement. Ainsi, l'intérêt principal de la modélisation et de la simulation est d'étudier les diverses possibilités qui se présentent, et d'orienter l'industrie et recherche vers les meilleurs choix avec un coût minimum.

Jusqu'aux années 70, pour la compréhension fondamentale de la structure électronique et par conséquent des propriétés des matériaux, les théoriciens n'ont développé que des méthodes basées sur des modèles dits : semi-empiriques [62]. De tels modèles comportent souvent de nombreux paramètres ajustables aux données expérimentales, ce qui ne permettait donc pas d'accéder à des données structurales ou énergétiques suffisamment précises et fiables pour être utilisées telles quelles. Mais cette situation a nettement changé au cours de ces dernières années, par les avancées spectaculaires qui ont été réalisées essentiellement dans le développement des nouvelles méthodes sophistiquées de premiers principes dites ab-initio, basées sur la théorie quantique fondamentale [63]. Il suffit, en effet, de connaître la composition des matériaux pour les utiliser comme paramètres d'entrées pour pouvoir les simuler à partir de la résolution des équations de la mécanique quantique. Avec ce cadre facilement applicable, les méthodes ab-initio sont devenues aujourd'hui un outil de base pour l'étude des propriétés structurales, électroniques, thermique, optiques,,ect des systèmes les plus complexes. Les premières méthodes «quantiques » ab-initio développées dans ce but, sont celles de Hartree et de Hartree-Fock (HF) [64]. Moyennant certaines approximations, on transforme la fameuse équation de Schrödinger en un système d'équations que l'on peut

résoudre numériquement. Ces méthodes souffrent cependant de deux inconvénients : elles nécessitent un énorme temps de calcul pour un solide, et surtout, elles omettent la corrélation électronique [65, 66], qui est la principale caractéristique du comportement quantique des électrons. Ces problèmes ont pu être contournés avec l'avènement de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) [67], qui est basée sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn (1964), où l'équation de Schrödinger est remplacée par une autre équivalente mais ayant pour seule variable la densité électronique, apportant ainsi une simplification drastique à la résolution de l'équation de Schrödinger du système étudié. Dans le cadre de la DFT, la base d'ondes planes augmentées et linéarisées avec potentiel complet (FP-LAPW) est l'une des plus précises pour le calcul de la structure électronique des solides [68, 69]. Ainsi, la puissance des calculs ab-initio a pour origine le formalisme de la DFT et ses deux approximations de l'énergie d'échange et de corrélation (XC) : l'approximation de la densité locale (LDA) (acronyme anglais : **L**ocalized **D**ensity **A**pproximation) [70] et l'approximation du gradient généralisé (GGA) [71, 72].

II.2.1.3 Bibliographie théorique :

Dans la littérature théorique, de nombreuses études de premiers principes qui rassemblent les composés CuXTe_2 ($X = \text{Al, Ga, In}$), portant sur leurs propriétés structurales et électronique ont été effectuées [73-80]. Afin d'acquérir les propriétés structurales et électroniques, ces études ont utilisé différentes bases de représentation des orbitales monoélectroniques pour la résolution des équations de Kohn et Sham (KS) de façon auto-cohérente. Parmi ces études certains travaux [74, 75, 80], ont utilisé la méthode où le potentiel est complet et la base est constituée d'ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) [68, 69], tandis que d'autres travaux [73, 78], ont privilégié la méthode de Pseudo-Potential (PP) avec des fonctions de bases formées d'ondes planes (PP-PW) [81, 82]. D'autres travaux [77, 79], ont préféré employer la méthode Tight-Binding avec une base constituée d'orbitales de type Muffin-Tin (MT) linéarisées (LMTO) [83]. Afin de simplifier l'évaluation des potentiels d'échange de HF [64], Hai Xiao *et al* [76] ont utilisé une base de type Gaussian atomique [84].

En fonction de la propriété que les auteurs cherchent à étudier (Structurale ou Electronique), ils ont fait appel à diverses approximations pour le potentiel d'XC, obtenant ainsi des résultats avec des précisions de différentes qualités. Il s'avère qu'en ce qui concerne le calcul des paramètres de maille (a , c), dans les travaux des Références [74, 75, 78, 79] qui ont utilisé l'approximation GGA paramétrée par Perdew–Berke–Ernzerhof (PBE) (PBE-GGA) [85], est de plus grande précision que celui de Zhang Xian-Zhou *et al* [73] qui ont employé

l'approximation locale régulière LDA ou même celui déterminé par Hai Xiao *et al* [76] effectué avec des approximations hybrides (B3LYP [86], B3PW91 [87]). Tandis que pour les résultats des propriétés électroniques et plus précisément du gap direct des composés CuXTe_2 (X = Al, Ga, In), les résultats obtenus avec l'approximation PBE-GGA par Zhang Xian-Zhou *et al* [73] conduisent à des résultats peu convaincants et ceux obtenus avec l'utilisation de l'approximation LDA, dans les travaux des Références [77, 79] sont encore plus imprécis. Cependant, les travaux des Références [74, 75, 78, 80], ayant employé l'approximation Modifiée de Beck-Johnson par Tran et Blaha (TB-mBJ) [88], ont obtenu des gaps de bonne précision et comparables à ceux obtenue par Hai Xiao *et al* [76] en utilisant des approximations hybrides plus sophistiquées (B3LYP [86], B3PW91 [87]).

Les analyses des résultats structurales et électronique des travaux cité sur les composés CuXTe_2 (X = Al, Ga, In) ont permis d'apporter des informations importantes et ont abouti a des conclusions très révélatrices concernant ces composés. Notamment, R. Asokamani *et al* [77] ont réussi à établir une relation empirique qui permet la détermination du module de compressibilité (B) de tous les composés appartenant à la famille I-III-VI₂, simplement à partir des paramètres de maille obtenus lors de la minimisation structurale. Certains auteurs [73, 74], ont relevé que lorsque l'élément cationique X du composé CuXTe_2 est remplacé suivant la séquence Al → Ga → In, les paramètres de mailles (*a*, *c*) se voient augmenter tandis que le module de compressibilité ainsi que le gap subissent une diminution. Zhang Xian-Zhou *et al* [73], ont aussi mentionné que les gaps des composés CuXTe_2 (X = Al, Ga, In) remplissent les critères (Gap direct, Valeur énergétique) pour une bonne exploitation du SV dans l'application PV. Les auteurs qui ont décrit la Structure de Bande (SB) des composés CuXTe_2 (X = Al, Ga, In) [73, 75, 78, 80, 89], ont prédit leurs hautes performances pour la conversion thermoélectrique. En effet ces auteurs ont décelé la présence de bandes lourdes et légères au voisinage de la haute BV, ce qui permet de répondre aux critères très exigeants pour la conversion thermoélectrique. Afin de mieux comprendre la SB des composés CuXTe_2 (M = Al, Ga, In), plusieurs de ces auteurs [73-75, 6] ont calculé et ont analysé la distribution de la densité d'états totale (T-DOS) et partielle (s, p, d) (P-DOS) des atomes (Cu, X, Te). D'autre part, R. Asokamani *et al* [77] ont démontré l'influence directe de l'état d du Cu sur la largeur de la bande interdite, en effet leurs calculs du gap sans inclure l'état d du métal noble à conduit à une forte surestimation du gap des composés CuXTe_2 (X = Al, Ga, In). Par ailleurs, dans ce même travail, R. Asokamani *et al* ont observé un élargissement du gap des composés ternaires avec l'augmentation de la pression et la valeur positive obtenue des coefficients de pression (dE_g/dp), prouve que cet élargissement est provoqué par l'élévation du minimum de la Bande

de Conduction (BC) aux plus hautes énergies. Qui plus est, les valeurs de E_g/dp ont facilité le calcul des potentiels de déformation, pour les séparations des bandes de valence et de conduction.

Parmi les études de premiers principes évoquées sur la série des composés chalcopyrites CuXTe_2 (X = Al, Ga, In), seulement deux travaux se sont intéressés à l'investigation de leurs propriétés optiques afin de mettre en valeur leurs potentiels pour l'application PV [73, 74]. Lors de ces études, la mesure des parties imaginaire et réelle de la fonction diélectrique a permis d'obtenir les spectres de réfraction, de réflectivité, d'absorption et de photoconductivité des composés CuXTe_2 (X = Al, Ga, In). Grâce à l'analyse assez rigoureuse de Zhang Xian-Zhou *et al* [73] des spectres d'absorption, de réflectivité et de photoconductivité, il se dégage clairement que les deux composés CuXTe_2 (Ga, In) utilisés sous forme de CS pourraient exploiter de manière plus optimale la gamme du SV que le CuAlTe_2 .

La seule étude ab-initio comportant les trois composés CuXTe_2 (X = Al, Ga, In) portant sur l'investigation de leurs propriétés Optiques Non-Linéaires (ONL) pour les applications laser a été effectuée par S. N. Rashkeev *et al* [79]. Lors de ce travail, l'approche de calcul adoptée est celle qui utilise la formulation de jauge de longueur de la théorie des perturbations [90-92], où les contributions interbandes pures sont séparées des contributions mélangées intraband-interband. Avec cette méthode et à partir de la SB ainsi que des éléments de matrice obtenue avec la base LMTO [83].

II.2.2 Notre apport à la littérature sur les composés CuXTe_2 (X = Al, Ga, In)

Comme il a été mis en évidence auparavant concernant la retranscription de notre étude bibliographique, la littérature théorique et expérimentale rapportant l'étude des propriétés structurales et optoélectroniques de la série de composés CuXTe_2 (X = Al, Ga, In) est assez conséquente. Tout de même, nous avons relevé d'après cette bibliographie, qu'il subsiste encore quelques manquements.

Notre travail consiste à l'étude de premiers principes des propriétés structurales et optoélectroniques des composés CuXT_2 (X = Al, Ga, In), s'inscrit dans l'objectif de compléter ces études antérieures, en apportant de nouvelles contributions, que ce soit du point de vue de l'efficacité de la méthode de calcul ou encore des conclusions aboutie par l'analyse des résultats obtenus.

Concernant l'aspect technique de nos calculs, par rapport aux travaux ab-initio précédents sur nos composés étudiés, nous avons amélioré la précision de la minimisation structurale en employant pour la première fois l'approximation GGA paramétrée par Wu-Cohen (WC-GGA)

[93, 94] pour le potentiel d'XC. D'autre part, notre comparaison du degré de précision atteint par les divers approximations d'XC pour la détermination du gap de nos composés, a permis de démontrer que notre utilisation de l'approximation méta-locale mBJ-GGA [88] est un choix judicieux, car elle allie l'obtention d'un gap raisonnable, avec un meilleur coût de calcul que d'autres approximations plus sophistiquées.

Par ailleurs, sur le plan de l'analyse physico-chimique comparative des résultats structuraux, électroniques et optiques obtenus pour les trois composés étudiés CuXTe_2 (X = Al, Ga, In), notre étude rapporte par rapport aux études antérieures des interprétations inédites. En effet, tout au long de notre étude des explications physiques ont été présentées, afin de comprendre les effets dus au remplacement de l'élément X de $\text{Al} \rightarrow \text{Ga} \rightarrow \text{In}$ dans le CuXTe_2 , concernant la tendance des paramètres structuraux (a , c , d , u , B), électroniques (gap, P-DOS) et optiques ($\epsilon_1(0)$, $n(0)$). Il apparaîtra de manière évidente que toutes les propriétés sont en réalité reliées entre elles par des relations de cause à effet cohérentes qui ont été exprimées. D'autre part, nous avons présenté une analyse comparative assez rigoureuse de la photoconductivité entre nos composés dans la gamme du SV, ce qui a permis une distinction claire du potentiel en conversion PV entre nos composés le long du SV.

Aussi, nous avons au cours de notre étude démontré que nos composés CuXTe_2 (X = Al, Ga, In), peuvent être tous aussi performants pour divers autres applications optoélectroniques que la conversion PV. Effectivement, nos résultats ab-initio obtenus pour la première fois pour le degré de biréfringence des composés CuXTe_2 (X = Al, Ga), qui est un paramètre prédéterminant pour évaluer le potentiel de nos composés pour les applications en ONL, dévoilent la possible réalisation de la condition d'Accord de Phase Non-Critique (APNC) [6-8], présageant de hautes performances pour les applications en systèmes lasers puissants à base de nos composés. Egalement, il a été prouvé lors de l'analyse du spectre de la partie réelle de la fonction diélectrique, que nos composés peuvent être utilisés comme dispositifs de protection contre les ondes à haute fréquence électromagnétique [95]. Enfin, l'analyse de la distribution de la densité des états partielle P-DOS (acronyme anglais : **P**artial **D**ensity **O**f **S**tates) de nos composés, nous à permis de découvrir la présence d'un gap de valence, prouvant que les composés chalcopyrites à base de cuivre peuvent être envisagés pour la multiplication exclusive d'avalanche d'électrons [96].

Toutes fois, l'originalité la plus considérable de notre travail réside dans l'étude l'effet de la température et de la pression sur les propriétés mécaniques et physiques des composés CuXTe_2 (X = Al, Ga), par le biais de l'Approximation Quasi-Harmonique de Debye (AQHD) [97], implémenté dans le code Gibbs [98]. Effectivement, notre travail qui a été motivé

principalement par la mise en évidence du potentiel de nos composés pour les dispositifs optoélectroniques, contrairement aux études ab-initio antérieures est accompagné de l'investigation de leurs propriétés thermiques. En effet, la prédiction de différentes quantités physiques des composés CuXTe_2 ($X = \text{Al, Ga, In}$), sous les effets de la température et de la pression, pourrait fournir aux expérimentateurs les meilleures conditions possibles pour une qualité de croissance des cristaux optimale [99] ainsi que prédire les pressions résiduelles dans des films obtenus par épitaxie [100]. Ces données acquises, permettraient de concevoir des dispositifs optoélectroniques, telle que des CS et des systèmes lasers à base des composés CuXTe_2 ($X = \text{Al, Ga, In}$) avec des performances améliorées [4]. De surcroît, les résultats obtenus des propriétés thermiques aux hautes pressions et températures, permettraient de prévoir les aptitudes des dispositifs optoélectroniques à base de nos composés à évoluer dans des régions où les conditions thermodynamiques sont extrêmes.

Références :

- [1] Benzaghoul H et Mostefa Kara S, Mémoire de DES, Université de Tlemcen, Tlemcen, 2009.
- [2] Aldrin Antony, Thèse doctorale, Université des sciences et technologies de Cochin, Kerala, Inde, 2004.
- [3] L. I. Koroleva , V. Yu. Pavlov , D. M. Zashchirinskiĭ , S. F. Marenkinb , S. A. Varnavskiĭ, R. Szymczak, V. Dobrovolskiĭ, and L. Killinskiĭ, Magnetic and electrical properties of the ZnGeAs_2 : Mn chalcopyrite, *Phys. Solid State.* 49, 2121-2125, 2007.
- [4] Sergey N. Rashkeev, Walter R. L. Lambrecht, Tunable optical parametric oscillators, *Phys. Rev.B* 63, 165-212, 2000.
- [5] R. Marquez, C. Rincon, On the dielectric constants of AIBIIC chalcopyrite semiconductor compounds, *Phys. Status solidi B* 191, 115-119, 1995.
- [6] R. J. Kronig, On the theory of dispersion of x-rays, *Opt. Soc. Am.* 12, 547-557, 1926.
- [7] M. C. Ohmer, J. T. Goldstein, D. E. Zelmon, A. W. Waxler, S. M. Hegde, J. D. Wolf, P. G. Schunemann, T. M. Pollak, A nonlinear optical chalcopyrite semiconductor *J. Appl. Phys.* 86, 94-99, 1999.
- [8] G. C. Bhar, S. Das, U. Chatterjee, P. K. Datta, Yu N. Andreev, Non critical Second harmonic generation of CO_2 laser radiation in mixed chalcopyrite crystal, *Appl. Phys. Lett.* 63, 1316-1318, 1993.
- [9] Kenji Yoshino, Tetsuo Ikari, Sho Shirakata, Hideto Miyake, and Kazumasa Hiramatsu, Sharp band edge photoluminescence of high-purity CuInS_2 single crystals, *Appl. Phys. Lett.*, 78, 742-744, 2001.
- [10] Renguo Xie, Michael Rutherford, Xiaogang Peng, Formation of high-quality I-III-VI semiconductor nanocrystals by tuning relative reactivity of cationic precursors, *J. AM. Chem. Soc.*, 131, 5691-5697, 2009.
- [11] Huiyu Chen, Seong-Man Yu, Dong-Wook Shin, Ji-Beom Yoo, Solvothermal synthesis and characterization of chalcopyrite CuInSe_2 nanoparticles, *Nanoscale Res Lett.* 5, 217-223, 2010.
- [12] David L. Jones, Thèse doctorale, Université de Colombie Britannique, Vancouver, 1974.
- [13] H. Hahn, G. Frank, W. Klingler, A. Meyer, G. Störger, Electronic Properties of Cu(In, Ga)Se_2 Solar Cells, *Z. Anorg. u. Allg. Chemie*, 271, 153, 1953.
- [14] K. Bekhedda, Thèse doctorale, Université des Sciences et de la Technologie Mohamed Boudiaf, Oran, 2014.

- [15] L.-J. Lin, N. Tabatabaie, J. H. Wernick, G. W. Hull and B. Meagher, Optical, electronic and magnetic properties of the dilute magnetic semiconductor Mn : CuInTe_2 , *J. Electron. Mater.* 17, 321-325, 1988.
- [16] A. Abdellaoui, M. Ghaffour, M. Bouslama, S. Benalia, A. Ouerdane, B. Abidri, Y. Monteil, Structural phase transition, elastic properties and electronic properties of chalcopyrite CuAlX_2 (X = S, Se, Te), *J. Alloys Compd.* 487, 206-213, 2009.
- [17] Turekian, K. K., Wedepohl, K. H., Distribution of the elements in some major units of the earth's crust, *Geol Soc Am Bull* 72, 175-192, 1961.
- [18] P.A. Cox., The elements Their origin, abundance, and distribution. The elements. Their origin, abundance, and distribution, (Oxford University Press, Oxford,1989).
- [19] T. Markvart and L. Castaner, Solar cells : materials, manufacture and operation, (Academic Press, Waltham, 2005).
- [20] W. Rezaiki, Thèse doctorale, Université Badji Mokhtar, Annaba, 2011.
- [21] Y.B. He, W. Kriegseis, B.K. Meyer, A. Polity, Heteroepitaxial growth of CuInS_2 thin films on sapphire by radio frequency reactive sputtering, *App. Phys. Lett.* 83, 1743-xxxx, (2003).
- [22] Onnagawa, H., & Miyashita, K., Optical and Electrical Properties of CuInS_2 thin films by spray pyrolysis. *Jpn. J. Appl. Phys.* 23 (8R), 965, 1984.
- [23] Okamoto, K., & Kinoshita, K., Electrical and optical properties of AgInS_2 . *Solid State Electronics, Solid State Electron* 19, 31-35, 1976.
- [24] Mustafa, H., Hunter, D., Pradhan, A. K., Roy, U. N., Cui, Y., & Burger, Synthesis and characterization of AgInSe_2 for application in thin film solar cells. *Thin Solid Films* 515, 7001–7004, 2007.
- [25] P. Paul Ramesh, O.Md. Hussain, S. Uthanna, B. Srinivasulu Naidu, P. Jayarama Reddy, Photovoltaic performance of p- AgInSe_2 /n-CdS thin film heterojunctions, *Mater. Lett* 34, 217–221, 1998.
- [26] B. Tell and J. L. Shay, Electrical Properties, Optical Properties, and Band Structure of CuGaS_2 and CuInS_2 , *Phys. Rev. B* 4, 2463- 2471, 1971.
- [27] S. Levchenko, N. N. Syrбу, V. E. Tezlevan, E. Arushanov, S. Doka-Yamigno, Th Schedel-Niedrig, and M Ch Lux-Steiner, Optical spectra and energy band structure of single crystalline CuGaS_2 and CuInS_2 , *J. Phys.: Condens. Matter* 19, 456222, 2007.
- [28] M. I. Alonso, K. Wakita, J. Pascual, M. Garriga, and N. Yamamoto, Optical functions and electronic structure of CuInSe_2 , CuGaSe_2 , CuInS_2 , and CuGaS_2 , *Phys. Rev. B* 63, 075203, 2001.

- [29] M. A. Halim, , M. M. Islam, X. Luo, T. Sakurai, N. Sakai, T. Kato, H. Sugimoto, H. Tampo, H. Shibata, S. Niki, K. Akimoto, A comparative study on charge carrier recombination across the junction region of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S, Se})_4$ and $\text{Cu}(\text{In, Ga})\text{Se}_2$ thin film solar cells, *AIP Advances* 6, 035216, 2016.
- [30] K. Ramanathan, H. Wiesner, S. Asher, R. N. Bhattacharya, J. Keane, M.A. Contreras, R. Noufi, *AIP Adv.* 462, 9-16, 1999.
- [31] L. Kazmerski, F. White, G. Morgan, Thin film $\text{CuInSe}_2/\text{CdS}$ heterojunction solar cells, *Appl. Phys. Lett.* 29, 268-269, 1976.
- [32] N. Karthikeyan, T. Sivaranjani, S. Dhanavel, V. K. Gupta, V. Narayanan, A. Stephen, Visible light degradation of textile effluent by electrodeposited multiphase CuInSe_2 semiconductor photocatalysts, *J Mol Liq.* 227, 194-201, 2017.
- [33] T. Unold, C.A. Kaufmann, 1.18 - Chalcopyrite thin-film materials and solar cells, in *Comprehensive Renewable Energy*, ed. A. Sayigh, (Elsevier, Oxford, 2012), pp. 399 - 422.
- [34] P. P. Martin, J. Lyding, A. Rockett, Scanning tunneling spectroscopy of epitaxial silver indium diselenide, *Surf. Sci* 636, 8–12, 2015.
- [35] A.R. Aquino, S.A. Little, S. Marsillac, R. Collins, A. Rockett, Cryogenic cathodoluminescence from $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{InSe}_2$ thin films, *Photovolt. Spec. Conf. (PVSC) 36th IEEE*, 3532, 2011.
- [36] B. Tell, P. M. Bridenbaugh, and H. M. Kasper, Tell, B., Bridenbaugh, P. M., & Kasper, H. M., Photovoltaic properties of $\text{Cu}_2\text{Se-AgInSe}_2$ heterojunctions, *J. Appl. Phys.* 47, 619-620, 1976.
- [37] A. M. AbuShama, S. Johnston, T. Moriarty, G. Teeter, K. Ramanathan, R. Noufi, Properties of ZnO/CdS/CuInSe_2 solar cells with improved performance, *Prog. Photovolt : Res. Appl.* 12, 39–45, 2004.
- [38] Q. Guo, S. J. Kim, M. Kar, W. N. Shafarman, R. W. Birkmire, E. A. Stach, R. Agrawal, H. W. Hillhouse, Development of CuInSe_2 nanocrystal and nanoring inks for low-cost solar cells, *Nano Lett.* 8, 2982-2987, 2008.
- [39] M. Kemell, F. Dartigues, M. Ritala, M. Leskela, Electrochemical preparation of In and Al doped ZnO thin films for CuInSe_2 solar cells, *Thin Solid Films* 434, 20–23, 2003.
- [40] Lokanc, M., Eggert, R., & Redlinger, M. The availability of indium : The present, medium term, and long term. NREL, 1–90, 2015.
- [41] Tan, L. C., Nancharaiah, Y. V., van Hullebusch, E. D., & Lens, P. N., Selenium : environmental significance, pollution, and biological treatment technologies, In *Anaerobic*

Treatment of Mine Wastewater for the Removal of Selenate and its Co-Contaminants. (CRC Press, London, 2018), pp. 9-71.

[42] O. Aissaoui , Thèse doctorale, Université de Badji Mokhtar, Annaba, 2011.

[43] V.F. Gremenok, R.W.Martin, I.V. Bodnar, M.V. Yakushev, W. Schmitz, K. Bente, I. Martil, F.L. Martinez, E.P. Zaretskaya, I.A. Victorov, O.V. Ermakov, C.A. Faunce, R.D. Pilkington, A.E. Hill, R.D. Tomlinson, Characterization of polycrystalline Cu (In, Ga) Te_2 thin films prepared by pulsed laser deposition, *Thin Solid Films*, 394, 24-29, 2001.

[44] R. Diaz, J. M. Merino, F. Rueda, M. Leon, Characterization of quaternary $\text{CuGa}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}_2$ thin films deposited by thermal evaporation, *J. Phys. D : Mpl. Phys.* 28, 1162-1168, 1995.

[45] Yapeng Li, Qingsen Meng, Yuan Deng, Hong Zhou, Yulan Gao, Yiyun Li, Jiangfeng, Yang, and Jiaolin Cui., High thermoelectric performance of solid solutions $\text{CuGa}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}_2$ (x = 0-1.0) *Appl. Phys. Lett.* 100, 231903-1- 231903-4, 2012.

[46] O. Aissaoui , S. Mehdaoui, L. Bechiri, M. Benabdeslem, N. Benslim, A. Amara, A. Otmani , K. Djessas, X. Portier, Study of polycrystalline bulk $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Te}_2$, *J. Lumin.* 131, 109–113, 2011.

[47] B. Kuhn, W. Kaefer, K. Fess, K. Friemelt, Ch. Turner, M. Wendl, and E. Bucher, Thermoelectric Properties of $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Te}_2$ Single Crystals, *phys. stat. sol. (a)* 162, 661-671, 1997.

[48] B. Santic, Electrical Properties of $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Te}_2$ Semiconductors, *phys. stat. sol. (a)* 133, 137-146, 1992.

[49] A. Guinier, Théorie et technique de la radiocristallographie, (Dunod, Paris, 1964), p. 451.

[50] R. Swanepoel, Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon, *J. Phys. e : Sci. Instrum.* 16, 1214, 1983.

[51] L. J. van der Pauw, *Philips Res. Rep.* 13, 1 1958.

[52] G. Golan, A. Axelevitch, B. Gorenstein, V. Manevych, Hot-probe method for evaluation of impurities concentration in semiconductors, *Microelectron J* 37, 910–915, 2006.

[53] Design, Q. Physical Property Measurement System : AC Transport Option User's Manual, (Quantum Design, San Diego, 2002), Part Number 1085-150F.

[54] H. Neumann, D. peters, B. schumann, G. kuhn, Electrical properties of CuGaTe_2 epitaxial layers, *Phys. stat. sol. (a)* 52, 559, 1979.

[55] L. L. Kazmersk, J. Auger electron spectroscopy studies of I-III-VI₂ chalcopyrite compounds, *Vacuum Sci. Technol.* 15, 249, 1978.

[56] D. Sridevi, K. V. Reddy, Electrical conductivity and optical absorption in flash-evaporated CuInTe_2 thin films, *Thin Solid Films* 141, 157, 1986.

- [57] L. L. Kazmersk, and Y. J. JUANG, Vacuum-deposited CuInTe_2 thin films : Growth, structural, and electrical properties, *J. Vacuum Sci. Technol.* 14, 769, 1977.
- [58] I. V. Bodnar, CuGaTe_2 – CuAlTe_2 System, *Inorg. Mater.* 39, 10-14, 2003.
- [59] I. V. Bodnar, , Optical and thermal properties of $\text{CuAl}_x\text{In}_{1-x}\text{Te}_2$ solid solutions. *Semiconductors* 1247-1251, *Semicond.* 37, 1247-1251, 2003.
- [60] M.I. Baskes, The status role of modeling and simulation in materials science and engineering, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 4, 273-277, 1999.
- [61] Gates, T., & Hinkley, Computational materials : Modeling and simulation of nanostructured materials and systems. In 44th AIAA/ASME/ASCE/AHS/ASC Structures, Structural Dynamics, and Materials Conference, 1534, 2003.
- [62] Zerner, M. C. Semiempirical molecular orbital methods. *Rev Comp CH.* 8, 313-365, 1991.
- [63] Chetty, N. First principles methods versus (semi) empirical methods : Modeling the hierarchy of length scales in material systems, *Mol Simul.* 21, 173-181, 1998.
- [64] Baerends, E. J., Ellis, D. E., & Ros, P. Self-consistent molecular Hartree-Fock-Slater calculations I. The computational procedure, *Chem. Phys.* 2, 41-51, 1973.
- [65] V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan, and A. I. Lichtenstein. First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems : the LDA+U method, *J. Phys.: Condens. Matter* 9, 767, 1997.
- [66] A. D. Becke. A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories, *J. Chem. Phys.* 98, 1372, 1993.
- [67] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev. B* 136, 864-871, 1964.
- [68] G. K. H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, L. Nordström, Efficient linearization of the augmented plane-wave method, *Phys. Rev. B* 64, 195-134, 2001.
- [69] K. Schwarz, P. Blaha, Electronic structure calculations of solids using the WIEN2k package for material sciences, *Comput. Phys. Commun.* 147, 71-76, 2002.
- [70] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev.* 136, B864, 1964; W. Kohn and L. J. Sham, *ibid.* 140, A1133, 1965.
- [71] Singh, D.J, Ashkenazi.J., Magnetism with generalized-gradient-approximation density functionals, *Phys. Rev. B* 46, 11570, 1992.
- [72] Körling, M. and Haglund. J., Cohesive and electronic properties of transition metals : The generalized gradient approximation, *Phys. Rev. B* 45, 13293, 1992.
- [73] Zhang Xian-Zhou, ShenKe-Sheng, Jiao Zhao-Yong, Huang Xiao-Fen, A study of the electronic structures and optical properties of CuXTe_2 (X = Al, Ga, In) ternary semiconductors *Comput. Theor.Chem.* 1010, 67-72, 2013.

- [74] Anima Ghosh, R. Thangavel, M. Rajagopalan, Electronic and optical modeling of solar cell compound CuXY_2 ($X = \text{In, Ga, Al; Y = S, Se, Te}$) : first-principles study via Tran–Blaha-modified Becke–Johnson exchange potential approach, *J. Mater. Sci.* 50, 1710–1717, 2015.
- [75] Wenfeng Li, Gui Yang, Jianwei Zhang, Zhiwei Hou, Electronic structures and thermoelectric properties of CuMTe_2 ($M = \text{Al, Ga, In}$) copper chalcopyrites : a first-principles study, *Eur. Phys. J. B* 88, 1-6, 2015.
- [76] Hai Xiao, JamilTahir-Kheli, William A. Goddard, Accurate Band Gaps for Semiconductors from Density Functional Theory, *J. Phys. Chem. Lett.* 2, 212-217, 2011.
- [77] R. Asokamani, R. M. Amirthakumari, R. Rita, C. Ravi, Electronic Structure Calculations and Physical Properties of ABX_2 ($A = \text{Cu, Ag; B = Ga, In; X = S, Se, Te}$) Ternary Chalcopyrite Systems, *Phys. stat. sol. (b)* 213, 349-363, 1999.
- [78] Xue Li, Ren Yi-Ming, The first-principles study of electrical and thermoelectric properties of CuGaTe_2 and CuInTe_2 , *Acta. Phys. Sin.* 65, 156301, 2016.
- [79] Sergey N. Rashkeev, Walter R. L. Lambrecht, Second-harmonic generation of I-III-VI₂ chalcopyrite semiconductors : Effects of chemical substitutions, *Phys. Rev.B* 63, 165-212, 2000.
- [80] Xue Li, Xu Bin, Yi Lin, Electronic structures and thermoelectric properties of solid solutions $\text{CuGa}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}_2$: A first-principles study, *Chin. Phys. B* 23, 037-103, 2014.
- [81] N. Ashcroft and N. Mermin, *Physique des solides* (EDP Sciences, 2002).
- [82] N. Troullier, J. L. Martins, A straightforward method for generating soft transferable pseudopotentials: *Solid State Commun.* 74, 613-616, 1990.
- [83] J.M. Wills, unpublished; J.M. Wills, Synthesis of band and model Hamiltonian theory for hybridizing cerium systems, B.R. Cooper, *Phys. Rev. B* 36 (1987) 3809; D.L. Price, B.R. Cooper, *ibid B* 39 1989 4945.
- [84] Towler, M.D., Zupan, A., Causa, M.,. Density functional theory in periodic systems using local Gaussian basis sets. *Comput. Phys. Commun.* 98, 181–205, 1996.
- [85] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Fluid vesicles in shear flow, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865–3868 1996.
- [86] Stephens, P. J, Devlin, F. J, Chabalowski, C. F, & Frisch, M. J. Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields. *J. Phys. Chem.* 98, 11623-11627, 1994.
- [87] Becke, A. D. Density functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *J. Chem. Phys.* 98, 5648-5652, 1993.

- [88] F. Tran, P. Blaha, Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential, *Phys. Rev. Lett.* 102, 226401, 2009.
- [89] V. Kumar, V. Kanchana, G. Vaitheeswaran, CuAlTe_2 : A promising bulk thermoelectric material, *J. Alloys Compd.* 648, 958-965, 2015.
- [90] J. E. Sipe and E. Ghahramani, Nonlinear optical response of semiconductors in the independent-particle approximation, *Phys. Rev. B* 48, 11705 1993.
- [91] C. Aversa, J.E. Sipe, Nonlinear optical susceptibilities of semiconductors : Results with a length-gauge analysis, *Phys. Rev. B* 52, 14636, 1995.
- [92] J. E. Sipe and A. I. Shkrebtii, Second-order optical response in semiconductors, *Phys. Rev. B* 61, 5337, 2000.
- [93] Z. Wu, R. E. Cohen, More accurate generalized gradient approximation for solids, *Phys. Rev. B* 73, 235116, 2006.
- [94] F. Tran, R. Laskowski, P. Blaha, K. Schwarz, Performance on molecules, surfaces, and solids of the Wu-Cohen GGA exchange-correlation energy functional, *Phys. Rev. B* 75, 115-131, 2007.
- [95] Masoud Majidiyan, Rooh Allah Taghavimendi, Larousse Khosravi Khorashad, Gholam Hossein Khorrami, Hadi Arabshahi, *IJERA2*, Optical Properties of the Tysonite Phase of LaF_3 Compound in the Ground State by First Principles Calculations, 2220-2224, 2012.
- [96] O. Rubel and A. Darbandi, *J. Appl. Phys.* 113, First-principle prediction of single-carrier avalanche multiplication in chalcopyrite semiconductors, 203-104, 2013.
- [97] M. A. Blanco, A. Martín Pendás, E. Francisco, J. M. Recio, R. Franco, Thermodynamical properties of solids from microscopic theory : applications to MgF_2 and Al_2O_3 , *J. Mol. Struct. Theochem.* 368, 245-255, 1996.
- [98] M. A. Blanco, E. Francisco, V. Luana, GIBBS : isothermal-isobaric thermodynamics of solids from energy curves using a quasi-harmonic Debye model, *Comput. Phys. Commun.* 158, 57-72, 2004.
- [99] H. J. Hou, S. R. Zhang, H. Guan, L. H. XIE, H. J. Hou, S. R. Zhang, H. Guan, L. H. XIE, Investigation of structural, elastic and thermal properties of CuGaSe_2 : first principles method *Chalcogenide. Lett.* 12, 511- 518, 2015.
- [100] U. P. Verma, P. Singh, P. Jensen, Theoretical study on pressure-induced phase transition and thermal properties of HgAl_2Se_4 , *Phys. Status Solidi B* 248, 2801–2808, 2011.

CHAPITRE III : CADRE THÉORIQUE DES MÉTHODES DE CALCULS :

III.1 Naissance de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

III.1.1 Le problème quantique tridimensionnel à plusieurs corps :

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires, "les noyaux (ions) et les électrons". La physique de l'état solide et la science des matériaux sont fortement liées à la compréhension des systèmes d'électrons et de noyaux en interaction, qui a pour but d'expliquer et de dépeindre les différentes propriétés des systèmes d'électrons en interaction telles que les propriétés structurales, thermiques, électroniques, optiques et magnétiques. Mais le problème théorique fondamental de la physique des solides est de rendre l'organisation intime de ces particules à l'origine de leurs propriétés. Pour cela, il faut faire appel à la mécanique quantique, car la mécanique classique s'avère être insuffisante. En effet, en mécanique quantique non-relativiste toute l'information est contenue dans la fonction d'onde Ψ qui est une fonction des coordonnées des noyaux (positionné en R_j), des électrons (positionné en r_i). L'évolution de Ψ est régie par l'équation de Schrödinger dite dépendante du temps :

$$H \Psi (R_1 \dots R_N, r_1 \dots r_N) = E \Psi (R_1 \dots R_N, r_1 \dots r_N) \quad (\text{III.1})$$

Où H est l'hamiltonien qui incorpore tous les termes qui contribuent à l'énergie, aussi bien ceux apportés par les noyaux que ceux apportés par les électrons, E est l'énergie de l'état fondamental du cristal décrit par la fonction d'onde Ψ du cristal.

Les valeurs propres de H sont les valeurs observables de cette énergie et les fonctions d'ondes correspondantes sont les vecteurs propres associés.

L'hamiltonien exact correspondant à un solide cristallin constitué d'un nombre N de noyaux relativement lourds et d'un nombre n d'électrons gravitant autour de ces derniers résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction entre ces particules. Il est exprimé sous la forme suivante :

$$H_{Total} = T_n + T_e + V_{nn} + V_{ne} + V_{ee} \quad (\text{III.2})$$

Le premier terme désignant l'énergie cinétique des noyaux, le second celui des électrons et les trois derniers représentant les énergies potentielles d'interaction entre : noyaux-noyaux, noyaux-électrons et électrons-électrons.

Le problème tridimensionnel à plusieurs corps dans un tel système se réfère au problème du nombre élevé de degrés de liberté ($3n + 3N$) et d'interactions mises en jeu. Le traitement exact

de ce type de problème s'est révélé une tâche impossible à réaliser. Cependant, il existe des solutions exactes de l'équation de Schrödinger pour quelques systèmes très simples (atome d'hydrogène ou ion H_2^+ par exemple). Mais dans la plupart des cas, le recours à un certain nombre d'approximations s'avère inévitable [1].

La première approximation élaborée est celle de Born Oppenheimer [2, 3] (approximation adiabatique). Elle consiste à séparer les mouvements des noyaux et des électrons. Elle est justifiée par le fait que les noyaux sont environs 2000 fois plus lourds que les électrons et que de ce fait leur mouvement est beaucoup plus lent. Par conséquent, la fonction d'onde de l'équation (III.1) peut être approximée comme le produit de deux fonctions d'ondes :

$$\Psi(R_j, r_i) = \Psi_n(R_j) \Psi_e(r_i, R_j) \quad (\text{III.3})$$

En remplaçant cette expression de la fonction d'onde dans l'équation (III.1) on obtient un ensemble de deux équations :

$$\begin{aligned} H_e \Psi_e(r_i, R_j) &= (T_e + V_{ee} + V_{ne}) \Psi_e(r_i, R_j) \\ &= E_e \Psi_e(r_i, R_j) \end{aligned} \quad (\text{III.4.a})$$

$$\begin{aligned} H_n \Psi_n(R_j) &= (T_n + V_{nn} + E_e) \Psi_n(R_j) \\ &= E \Psi_n(R_j) \end{aligned} \quad (\text{III.4.b})$$

L'équation (III.4.a) décrit le comportement quantique des électrons dans le solide évoluant dans le potentiel V_{ne} créée par les noyaux supposés fixe que nous pouvons considérer comme un potentiel externe (V_{ext}).

Etant donné que les noyaux s'étendent sur une échelle de plusieurs ordres de grandeurs plus inférieurs que celle des électrons et concentrent l'essentiel de la masse, nous pouvons pour les problèmes auxquels nous nous intéressons ici négliger les degrés de liberté internes des noyaux. Par conséquent, il est possible de les considérer comme ponctuels et de les traiter de manière classique.

En résumé, l'énergie totale du système qui est la somme des contributions électroniques et des noyaux est obtenue par la résolution des équations de Newton pour les noyaux et par traitement du problème quantique à n électrons de l'équation (III.4.a).

Cette approximation ne suffit cependant pas à elle seule à permettre la résolution du problème du système à n électrons, à cause de la complexité des interactions électron-électron présente dans l'équation (III.4.a). C'est pourquoi, elle doit être couplée à l'approximation de Hartree [4].

III.1.2 Approximation de Hartree-Fock (HF) :

Historiquement, la première solution approchée de l'équation de Schrödinger est obtenue par Hartree en 1928 [4]. Cela, en faisant l'approximation que les électrons sont indépendants et qu'ils ne subissent qu'un potentiel effectif moyen résultant de l'ensemble de leurs voisins.

Ainsi, l'hamiltonien du système est défini par :

$$H = \sum_{\alpha}^N h_{\alpha} \tag{III.5}$$

Où h_{α} contient les contributions de l'énergie cinétique et potentielle d'un seul électron.

La fonction d'onde multiélectronique associée à ce nouvel hamiltonien est alors séparable en un produit des fonctions d'ondes à un seul électron correspondant à des orbitales, également appelé produit de Hartree :

$$\Psi (r_1, r_2, \dots, r_N) = \psi (r_1) \psi (r_2) \dots \psi (r_N) \tag{III.6}$$

Chaque fonction d'onde à une particule $\psi (r_i)$ est alors solution de l'équation de Schrödinger à un électron :

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_K^n \frac{1}{|R_K - r_i|} \right] \psi_{\alpha} (r_i) + \left[\sum_{\beta}^{occ} \int dr_j \psi_{\beta}^* (r_j) \frac{1}{|r_i - r_j|} \psi_{\beta} (r_j) \right] \psi_{\alpha} (r_i) = \epsilon_i \psi_{\alpha} (r_i) \tag{III.7}$$

Le premier terme comprend l'énergie cinétique et le potentiel dû à l'interaction entre un seul électron et la collection des noyaux atomiques (V_{ext}). Le deuxième terme représente le champ effectif moyen de Hartree (V_H), représentant l'interaction coulombienne d'un électron avec les autres. Le système d'équations de Hartree, se résout de manière auto-cohérente dans la mesure où le potentiel dépend des fonctions d'ondes.

Etant donné que dans cette approximation, les électrons sont considérés comme libres et subissent chacun uniquement l'effet du potentiel effectif moyen du à l'ensemble des autres électrons, la fonction d'onde multiélectronique de l'équation (III.6) viole le principe d'exclusion de Pauli [5], parce qu'elle n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange des coordonnées entre deux particules quelconques. Autrement dit $\Psi (r_1, r_2, \dots, r_N)$ ne respecte pas la condition suivante :

$$\Psi (r_1, r_2, \dots, r_n, r_k, \dots, r_N) = -\Psi (r_N, r_2, \dots, r_n, r_k, \dots, r_1) \tag{III.8}$$

Pour remédier à ce problème, Fock a proposé de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par un seul déterminant de Slater de spin-orbitales mono-électroniques [6], qui tient compte du principe d'exclusion de Pauli et qui s'exprime de la manière suivante :

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \psi_2(r_1) & \dots & \psi_N(r_1) \\ \psi_1(r_2) & \psi_2(r_2) & & \\ \dots & & & \\ \psi_1(r_N) & \psi_2(r_N) & & \psi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (\text{III.9})$$

Le terme en $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ assure la normalisation de la fonction d'onde.

Afin de mettre en évidence que cette nouvelle fonction d'onde que l'on peut désigner comme la fonction de **Hartree-Fock** (HF) [4, 7], permet d'empêcher deux électrons de même spin de se trouver au même point, on considère l'exemple de deux électrons de coordonnées différentes, l'équation (III.9) peut s'écrire dans ce cas :

$$\psi(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(r_1)\psi_2(r_2) - \psi_1(r_2)\psi_2(r_1)] \quad (\text{III.10})$$

En échangeant la position des deux électrons, la fonction d'onde devient :

$$\begin{aligned} \psi(r_2, r_1) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(r_2)\psi_2(r_1) - \psi_1(r_1)\psi_2(r_2)] \\ &= -\psi(r_1, r_2) \end{aligned} \quad (\text{III.11})$$

Et dans le cas où deux électrons sont forcés à être dans le même état, cela conduit à :

$$\begin{aligned} \psi(r_1, r_1) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(r_1)\psi_2(r_1) - \psi_1(r_1)\psi_2(r_1)] \\ &= 0. \end{aligned} \quad (\text{III.12})$$

Ainsi, le déterminant de Slater est la fonction d'onde de HF à n particules qui est individuelles, non-interagissantes, exacte [8, 9] et évoluant dans le champ du potentiel effectif moyen V_H qui est le potentiel répulsif moyen ressenti par un électron du fait des $(N-1)$ autres électrons. L'équation de HF s'exprime alors de cette manière [10] :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \sum_K \frac{1}{|R_K - r_i|} \right] \psi_\alpha(r_i) + \left[\sum_\beta^{occ} \int dr_j \psi_\beta^*(r_j) \frac{1}{|r_i - r_j|} \psi_\beta(r_j) \right] \psi_\alpha(r_i) - \left[\sum_\beta^{occ} \int dr_j \psi_\beta^*(r_j) \frac{1}{|r_i - r_j|} \psi_\alpha(r_j) \right] \psi_\beta(r_i) = \varepsilon_i \psi_\alpha(r_i) \quad (\text{III.13})$$

Le dernier terme de l'hamiltonien est le terme de Fock ou d'échange (V_X) [11], présent en raison de l'introduction du principe d'exclusion de Pauli, par le biais de la nature antisymétrique de la fonction d'onde. C'est un terme non local et qui est très important car il annule en grande partie l'Erreur d'Auto-Interaction Electronique (EAIE) introduite par le potentiel de Hartree V_H présent dans le second terme de l'équation (III.13) [12].

Le meilleur déterminant de Slater pour approximer l'énergie est celui qui minimise la valeur attendue de l'hamiltonien de HF par le biais du principe vibrationnel suivant :

$$E_{HF} \equiv \min_{\psi} [\langle \psi | T + V_H + V_x + V_{ext} | \psi \rangle] \quad (\text{III.14})$$

Cependant, la méthode HF offre une description généralement incomplète du système à n électrons, car elle n'inclut pas les effets de corrélation [13]. L'énergie obtenue par la méthode HF est supérieure à l'énergie exacte du système dans l'état fondamental. La différence entre les deux énergies est appelée énergie de corrélation (E_c) [14]. Dans l'approche HF, chaque électron ressent la répulsion électrostatique moyenne des autres. Ce champ électrique n'inclut pas l'effet d'écrantage [13] existant dans le système réel. Au lieu de cela, il s'agit de l'interaction directe de Coulomb non écrantée. L'effet écran provient du fait que l'interaction entre deux électrons est affaiblie par la présence des autres électrons dans le système. La répulsion électrostatique moyenne a tendance à rapprocher les électrons du système électronique réel. Cet effet n'est pas pris en compte dans l'approximation HF, ce qui conduit à la surestimation de la répulsion électron-électron. Ceci est connu sous le nom de corrélation dynamique. A partir de là, nous pouvons comprendre pourquoi les méthodes HF fonctionnent mieux pour les atomes et les petites molécules pour lesquels l'effet d'écrantage n'est pas aussi important que dans les solides [15].

Il est possible de palier à ce problème dans l'approximation HF en incluant des effets de corrélation au-delà de l'approximation : c'est ce qu'on appelle l'interaction de configuration [16]. Cette méthode conduit, en principe, à la fonction d'onde de HF exacte, mais elle reste extrêmement coûteuse car le nombre de configurations augmente très rapidement avec le

nombre d'électrons. Elle ne peut donc traiter que les systèmes avec peu d'électrons comme des petites molécules. La méthode de HF reste malgré tout un point de repère indispensable.

III.1.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

Peu de temps après la formulation des lois de la mécanique quantique, Thomas [17] et Fermi [18] ont proposé une méthode alternative de résolution de l'équation de Schrödinger, en considérant que l'énergie d'un gaz homogène d'électrons est seulement fonction de sa densité électronique. Le point faible de cette démarche résidait cependant dans l'expression de l'énergie cinétique en l'absence d'orbitales. D'autre part leur expression du potentiel de Hartree ignore l'influence réciproque de la position instantanée des électrons et donc des effets d'échange-corrélation (XC).

L'approche de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui repose sur deux théorèmes développés par P. Hohenberg et W. Kohn (HK) [19] est de reformuler la théorie de la densité proposée par Thomas et Fermi par une théorie exacte et générale applicable pour tout système à plusieurs corps en interaction évoluant dans un potentiel externe.

En effet dans leur article de 1964 [19], HK ont énoncé que l'énergie totale d'un système à plusieurs électrons en interaction dans un potentiel externe peut être exprimée comme une fonctionnelle unique de la densité électronique ($E=E(\rho(r))$). Ceci constitue le premier théorème de HK, qu'on peut résumer de la manière suivante :

$$\begin{aligned}
 E_{V_{ext}}[\rho(r)] &= \langle \psi | H | \psi \rangle \\
 &= \langle \psi | T[\rho(r)] + V_{e-e}[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] | \psi \rangle \\
 &= \langle \psi | T[\rho(r)] + V_{e-e}[\rho(r)] | \psi \rangle + \langle \psi | V_{ext}[\rho(r)] | \psi \rangle \\
 E_{V_{ext}}[\rho(r)] &= F_{HK}[\rho(r)] + \int \rho(r)V_{ext}(r)dr \tag{III.15}
 \end{aligned}$$

Le terme $\int \rho(r)V_{ext}(r)dr$ représente l'interaction noyaux-électrons et $F_{HK}[\rho(r)]$ est la fonctionnelle HK universelle de ρ qui contient les contributions cinétiques (T) et coulombiennes à l'énergie (V_{e-e}).

Sachant que la valeur minimale de la fonctionnelle de l'énergie totale est l'énergie de l'état fondamental du système. Le deuxième théorème de HK a été de démontrer que la densité qui donne cette valeur minimale est la densité exacte de l'état fondamental d'une particule [20], et que les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctionnelles de cette densité.

$$E[\rho_0(r)] = \min E[\rho(r)] \quad (\text{III.16})$$

Cependant, il reste un problème de taille à régler, comment réécrire une formulation analytique exacte de la fonctionnelle $F_{HK}[\rho(r)]$ pour un système à n électrons inter-agissant.

En effet les termes T et V_{e-e} qui déterminent F_{HK} n'étant pas connus, **Kohn et Sham (KS)** ont proposé en 1965 [21], de remplacer le système réel de particules en interaction par un système fictif sans interaction et qui possède une densité électronique identique que celle du système réel. Dans ce cas les opérateurs d'énergie cinétique ($T_S[\rho(r)]$) et potentiel ($V_H[\rho(r)]$) sont connus et faciles à calculer puisqu'on est devant des électrons libres. Ainsi, afin que $F_{HK}[\rho(r)]$ soit accessible, KS [21] ont apporté des reformulations pour T et V_{e-e} , de la manière suivante :

$$\begin{aligned} T[\rho(r)] &= T_S[\rho(r)] + (T[\rho(r)] - T_S[\rho(r)]) \\ &= T_S[\rho(r)] + E_c[\rho(r)] \end{aligned} \quad (\text{III.17})$$

$T_S[\rho(r)]$: est l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons sans interaction électronique.

$E_c[\rho(r)]$: est l'énergie de corrélation qui est négligée dans l'approximation de HF.

$$\begin{aligned} V_{e-e}[\rho(r)] &= E_H[\rho(r)] + (V_{e-e}[\rho(r)] - E_H[\rho(r)]) \\ &= E_H[\rho(r)] + E_x[\rho(r)] \end{aligned} \quad (\text{III.18})$$

$E_H[\rho(r)]$: est la composante de Hartree de l'énergie électronique.

$E_x[\rho(r)]$: est l'énergie de l'échange qui est négligée par Hartree.

$$\begin{aligned} F_{HK}[\rho(r)] &= T_S[\rho(r)] + E_c[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_x[\rho(r)] \\ &= T_S[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \end{aligned} \quad (\text{III.19})$$

Tel que $E_{xc}[\rho(r)] = E_x[\rho(r)] + E_c[\rho(r)]$: $E_{xc}[\rho(r)]$ est l'énergie d'XC, qui regroupe les termes d'interaction qui sont des corrections qui traduisent les effets de corrélations dues à la nature quantique des électrons [22].

Nous pouvons alors réécrire la fonctionnelle de l'énergie totale de l'équation (III.15) avec les nouvelles expressions de $T[\rho(r)]$ et $V_{e-e}[\rho(r)]$:

$$E[\rho(r)] = \int \rho(r)V_{ext}(r)dr + T_S[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad (\text{III.20})$$

On peut maintenant définir l'hamiltonien de KS du système à n électrons dans un potentiel externe par l'expression :

$$H_{KS} = T_S[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] + V_H[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] \quad (\text{III.21})$$

Déterminer l'état fondamental du système revient alors à résoudre de manière auto-cohérente, l'ensemble d'équations de KS aux valeurs propres [21, 23] :

$$H_{KS}\psi_i(r) = \varepsilon_i\psi_i(r) \quad (\text{III.22})$$

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V^{eff}(r) \right) \psi_i(r) = \varepsilon_i\psi_i(r) \quad (\text{III.23})$$

$$\text{Tel que : } V_{eff}[\rho(r)] = V_{ext}[\rho(r)] + V_H[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] \quad (\text{III.24})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} V_{ext}[\rho(r)] = \int \frac{Z_i \rho(r')}{|r-r'|} dr' \quad (\text{III.25}) \\ V_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{e^2 \rho(r')}{4\pi\epsilon_0 |r-r'|} dr' : \text{ est le potentiel de Hartree} \quad (\text{III.26}) \\ V_{xc}[\rho(r)] = \frac{\partial E_{xc}}{\partial \rho} : \text{ est le potentiel d'échange et de} \quad (\text{III.27}) \\ \hspace{15em} \text{corrélation} \end{array} \right.$$

Ainsi, la densité électronique est donnée par la somme des orbitales occupées :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2 \quad (\text{III.28})$$

L'équation (III.23) peut être vue comme une équation de Schrödinger à une seule particule où le potentiel externe a été remplacé par le potentiel effectif défini par l'expression (III.24). Ce système est ensuite résolu de manière itérative jusqu'à ce que la convergence soit approchée.

Il est important d'indiqué, que les valeurs propres ε_i n'ont pas de réelle signification physique, en réalité c'est la somme totale qui compte, elle correspond à l'énergie de l'ensemble du système E qui est reformulé afin d'éliminer la fonctionnelle inconnue $T_S[\rho(r)]$, de la manière suivante :

$$E = \sum_i^N \varepsilon_i - V_H[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] - \int \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho} \rho(r) dr \quad (\text{III.29})$$

Jusqu'ici la DFT est une méthode exacte et tous les termes de potentiel et énergies associés peuvent être évalués, excepté le terme XC, qui contient tous les effets multiélectroniques [22]. L'échange permet d'accéder à une fonction d'onde électronique totale qui vérifie le principe

d'exclusion de Pauli, c'est à dire que deux électrons de même spin ne peuvent pas occuper la même orbitale. Par contre, concernant l'énergie de corrélation (écranage électrostatique de chaque électron par le mouvement corrélé de tous les autres) la définition est beaucoup plus floue et il n'existe pas d'expression analytique simple donnant cette énergie en fonction de la densité électronique.

Ainsi, pour que DFT et les équations de KS deviennent utilisables dans la pratique, on a besoin de proposer une formulation à $E_{xc}[\rho(r)]$ et pour cela, on est obligé de passer par une approximation.

III.1.3.1 Approximations pour la fonctionnelle de l'énergie d'échange et de corrélation ($E_{XC}[\rho(r)]$) :

La construction de la fonction d'XC est l'un des problèmes les plus difficiles dans la DFT. Sa complexité réside dans le fait qu'elle contient toutes les parties inconnues de l'énergie totale qui ne sont pas capturées par l'énergie cinétique, de Hartree ainsi que l'énergie externe dans le schéma KS [22]. Ces résidus d'énergie réelle comprennent [24] :

- La corrélation de Fermi pour les électrons de même spin.
- L'effet de Coulomb entre les électrons de spin opposé.
- Correction d'auto-interaction [12].
- Différence d'énergie cinétique entre le système virtuel et réel ...

Au cours de ces dernières années, les tentatives d'amélioration de la précision des résultats de la DFT ont abouti à une hiérarchisation complète des fonctions d'XC. Perdew appelle cette hiérarchie l'échelle de Jacob "allant du monde Hartree" au "paradis de la précision chimique" [25]. De base dans la DFT, il existe deux types d'approximations principales : l'approximation de la densité locale (LDA) [6, 23] et l'approximation du gradient généralisé (GGA) [26]. Les autres méthodes sont des dérivées de ces deux approximations et se fondent sur une approche semi et non locale.

III.1.3.1.1 Approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale LDA qui a été proposé dès 1965 par KS [6, 23], est considérée comme la mère de toutes les approximations d'XC et aussi la plus simple. L'idée de base de la LDA est de substituer la densité électronique d'un système réel par celle d'un gaz d'électrons homogène de densité uniforme. Autrement dit, la LDA suppose que la densité électronique varie suffisamment lentement à l'intérieur du système, pour qu'on puisse négliger

son influence autour d'un point r sur l'XC. Avec cette hypothèse, l'énergie d'XC avec la LDA peut alors s'écrire :

$$E_{xc}^{LDA} = \int \varepsilon_{xc}[\rho = \rho(r)]\rho(r)dr \quad (III.30)$$

Où $\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$ est l'énergie d'XC par électron appartenant à un gaz d'électrons de densité uniforme ρ .

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

$$\varepsilon_{xc}[\rho(r)] = \varepsilon_x[\rho(r)] + \varepsilon_c[\rho(r)] \quad (III.31)$$

Il existe plusieurs méthodes et approximations qui donnent des formules pour calculer l'énergie d'échange $\varepsilon_x[\rho(r)]$ et l'énergie de corrélation $\varepsilon_c[\rho(r)]$. L'une des plus précises est celle de Ceperley et Alder [27], qui considère que l'énergie d'échange est l'énergie de Dirac (voir équation (III.32)) [28, 29]. Le potentiel d'échange de cette approximation est donné par l'équation (III.34) [30]. Dans cette approximation l'énergie de corrélation $\varepsilon_c[\rho(r)]$ est paramétrée par Perdew et Zunger [31] en fonction du rayon de Wigner Seitz (r_s) (r_s : rayon d'une sphère qui englobe une seule unité de charge électronique), par un calcul de Monté Carlo précis (voir équation (III.35 & 36)). Le potentiel de corrélation est également donné par l'équation (III.37 & 38) en fonction du paramètre r_s .

$$\varepsilon_x[\rho(r)] = -c_x \rho(r)^{\frac{1}{3}} \quad (III.32)$$

$$c_x = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (III.33)$$

$$V_x = -\frac{c_x}{3} \rho^{\frac{2}{3}} \quad (III.34)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon_c[\rho(r)] = \frac{-0.1423}{1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334r_s} \quad r_s \succ 1 \quad (III.35) \\ \varepsilon_c[\rho(r)] = -0.048 + 0.0311 \ln r_s - 0.0116r_s + 0.002r_s \ln r_s \quad r_s \prec 1 \quad (III.36) \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} V_c = (0.03) \ln(r_s) - 0.0583 + 0.0012 r_s \ln(r_s) - 0.084 r_s \quad r_s < 1 \quad \text{(III.37)} \\ V_c = -0.1423 \frac{1 + 1.2284 \sqrt{r_s} + 0.4445 r_s}{(1 + 1.0529 \sqrt{r_s} + 0.334)^2} \quad r_s \geq 1 \quad \text{(III.38)} \end{array} \right.$$

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho} \right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{(III.39)}$$

Bien qu'étant une approche assez simple conceptuellement, l'approximation LDA s'est révélée un outil puissant pour l'étude d'une grande variété de propriétés physiques dans de nombreux systèmes différents. La LDA s'est révélée appropriée aux calculs des atomes libres et des molécules servant la branche de la chimie quantique. L'application de la LDA à ces cas électronique et moléculaire a révélé une sous-estimation de 0.5 % des énergies de leurs états fondamentaux et de 5 % des distances à l'équilibre des molécules traitées. Pour le cas des solides, une bonne description des solides métalliques est offerte par l'approximation LDA, avec une sous-estimation de leurs paramètres de réseau de 2 %, de leurs énergies cohésives de 25 % et de leurs bandes d'énergie de quelques pourcents [32]. Les résultats sont cependant moins bons pour des systèmes où l'inhomogénéité de la densité est plus forte. La LDA donne par exemple une mauvaise estimation du gap des Semi-Conducteurs (SC) (40-50 %) [33], ce qui n'est pas très surprenant, car cette grandeur ne relève que partiellement de l'état fondamental [34]. Une autre difficulté rencontrée par LDA, lorsqu'elle décrit les systèmes fortement corrélés (du type des oxydes : NiO, CoO, FeO...) c'est à dire qui manifestant de fortes corrélations électron-électron intrasites entre leurs bandes d (ou f). Ce défaut peut être surmonté par une correction en termes d'interaction intrasite Hubbard (U) [35], apportée à cette approximation et donnant lieu à l'approximation LDA+ U [36].

III.1.3.1.2 Approximation du gradient généralisé (GGA) :

La correction de l'approximation LDA a comme objectif une meilleure représentation de l'hétérogénéité et la variation spatiale de la densité électronique des systèmes réels. Grosso modo, elle consiste à rendre la fonctionnelle $E_{xc}[\rho(r)]$ dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient, de ce fait cette correction prend le nom d'approximation du gradient généralisé de la densité (GGA) [26]. En conséquence, la GGA donne habituellement de meilleurs résultats sur les énergies de cohésion et les paramètres de maille [37]. Les fonctionnelles GGA ne peuvent pas être considérées comme des méthodes non-locales, étant donné qu'elles dépendent uniquement de la densité (et de ses dérivées

premières) en un point donné r et non d'un volume d'espace comme c'est le cas par exemple de l'énergie d'échange de HF [4, 7]. Dans le formalisme de la GGA, la contribution $E_{xc}[\rho(r)]$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement non uniforme. Cette définition de la fonctionnelle GGA implique qu'elle soit de la forme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \varepsilon_{xc}[\rho(r), |\nabla\rho(r)|] \rho(r) d^3\vec{r} \quad (\text{III.40})$$

La GGA est obtenue via différents types de paramétrisations, que ce soit pour l'énergie d'échange ou de corrélation, de la manière suivante :

- ✓ La partie échange est calculée sur la même base que pour la LDA, mais en ajoutant un facteur d'amélioration dépendant du gradient. Parmi les plus connues et les plus utilisées on peut citer les fonctionnelles d'échange de Becke (B88) [38] et de Perdew-Wang (PW91) [39].
- ✓ La partie corrélation reprend la paramétrisation de la LDA en ajoutant :
 - ✓ Soit une nouvelle paramétrisation pour le gradient. C'est le cas des fonctionnelles de Becke (B88) [38], de Perdew (P86) [37], de Lee, Yang et Parr (LYP) [40] et de Perdew et Wang (PW91) [39], ou bien encore l'approximation modifié de Perdew-Wang [41] (mPW).
 - ✓ Soit un terme plus théorique n'utilisant que des constantes fondamentales, comme la fonctionnelle Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [37].

L'utilisation d'une fonctionnelle de type GGA permet en effet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la LDA [37]. A titre d'exemple ces dernières tendent à améliorer les énergies totales [42, 43]. Le cas du fer en est un bon exemple [44, 45], où pour la GGA la structure cubique à base centrée est la plus stable comme il a été démontré dans l'expérience, alors que c'est la structure à faces centrées qui a l'état fondamental le plus bas selon les résultats de la LDA. Ainsi, les volumes d'équilibre et les modules de compressibilité des métaux de transition sont en meilleur accord avec l'expérience avec la GGA par rapport à la LDA.

III.2 Résolution des équations de Kohn et Sham avec la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées au potentiel complet (FP-LAPW):

III.2.1 Introduction :

Il existe plusieurs méthodes pour résoudre les équations de KS [46-52]. La particularité entre ces différentes méthodes existantes se situent au niveau de la façon de représenter le potentiel, la densité électronique et surtout sur la base sur laquelle seront développées les fonctions d'ondes des orbitales mono-électroniques.

En effet, la résolution des équations de KS nécessite le choix d'une base pour approximer les fonctions d'ondes propres. La base est essentielle, en ce sens qu'elle conditionne le champ d'investigation aussi bien du point de vue des systèmes étudiés que de leurs propriétés. Les critères qualifiant une bonne base sont à la fois : son temps de calcul, sa simplicité et son exactitude. Ces trois grandes caractéristiques vont se retrouver dans : le nombre de fonctions de base nécessaires pour atteindre la convergence ; le fait que la base favorise plus certaines régions de l'espace que d'autres, en étant par exemple plus flexible près des noyaux ; la difficulté à calculer les éléments de matrice des différents opérateurs.

Les bases utilisées se distinguent également par le traitement des électrons de cœur car elles utilisent le fait qu'on peut séparer les états électroniques en deux : les états de cœur, très proches du noyau, fortement liés et les états de valence. Quel que soit la base utilisée, ces états sont traités séparément. En effet, étant donné que les électrons de valence déterminent presque toutes les propriétés physiques des matériaux en formant des liaisons chimiques et en se délocalisant dans le solide, l'équation de Schrödinger est appliquée aux seuls électrons de valence. Tandis que les électrons de cœur sont traités soit par un calcul atomique séparé (méthodes tous électrons (FP)) [53], soit leur contribution est introduite dans un potentiel effectif qui n'agit que sur les électrons de valence, les électrons de cœur sont ainsi éliminés, c'est la méthode du **Pseudo-Potentiel (PP)** [54].

La méthode du PP permet donc de réduire le nombre d'électrons à prendre en compte dans le calcul et aussi de réduire le nombre de bases nécessaire à la description des fonctions d'ondes du solide, ce qui est très utile dans de nombreuses situations. Cependant, le choix d'un PP est dans une certaine mesure arbitraire et les informations contenues dans les régions proches du noyau sont perdues [55].

Il faut alors chercher une méthode qui permet de résoudre les équations KS tout en gardant le potentiel total et en traitant la totalité des électrons. Parmi les techniques existantes, la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (LAPW) [52, 56], appartient aux méthodes dites

tout-électron (FP-LAPW), qui tiennent compte du fait que les électrons interagissent fortement et on ne peut par conséquent omettre l'effet d'aucun d'entre eux. FP-LAPW est une méthode applicable universellement à tous les atomes du tableau périodique, en particulier aux métaux de transition et aux SC. D'autre part, sa capacité de calcul des forces atomiques exercées sur les atomes ouvre la voie à une optimisation structurale performante.

Ainsi, dans notre étude nous avons fait le choix d'étudier les propriétés physico-chimique de nos composés CuXTe_2 ($X = \text{Al, Ga, In}$) avec la base (FP-LAPW). Dans ce qui suit nous allons expliquer les fondements de cette méthode toute en justifiant la pertinence de son choix.

III.2.2 La représentation d'ondes planes augmentées (APW) :

Pour la résolution des équations de KS, l'utilisation d'ondes planes comme base pour approximer la fonction d'onde d'un système spatialement périodique serait un choix judicieux, car il tirerait avantage de la périodicité du cristal [57, 58, 59]. Effectivement, pour la résolution des équations de KS d'un système cristallin périodique, les ondes planes de la forme $E^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{R}}$ (\mathbf{K} : vecteur de la 1^{ère} ZB & \mathbf{G} : vecteur du réseau réciproque), constitueraient un choix naturel et trivial grâce au théorème de Bloch [46, 60].

L'inconvénient est que les ondes planes ne sont pas localisées comme le sont les électrons proches des noyaux. De ce fait, leur utilisation conduit à une variation rapide de la fonction d'onde dans la région près du noyau atomique. Il faudrait donc un nombre irréaliste d'ondes planes pour une description appropriée de la fonction d'onde. Ce qui implique un temps de calcul extrêmement coûteux [61].

En 1937, Slater a alors proposé de résoudre ce problème en prenant en compte pour la forme de la fonction d'onde le comportement différent des électrons selon qu'ils sont proches ou éloignés du noyau [62]. Dans cette reconsidération, les fonctions d'ondes ne sont pas seulement développées sur une base d'ondes planes mais sur une combinaison d'orbitales atomiques localisées aux environs des noyaux décrivant le comportement d'électrons fortement liés et d'ondes planes entre les atomes décrivant le comportement d'électrons libre. C'est la naissance de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW).

D'après cette hypothèse de Slater qui fait appel à l'approximation du potentiel Muffin-Tin (MT) [63], l'espace dans le cristal est divisé en deux régions comme illustré dans la Figure (III.1) [64]. L'une est La région de la sphère Muffin-Tin (MT) : se situe près du noyau (région du cœur). Concentrée autour de tous les emplacements atomiques constitutifs et de rayons R_{MT} qui ne se chevauchent pas. Dans cette région, le potentiel et la fonction d'onde sont représentés comme pour le cas d'un atome isolé où le potentiel subit une forte variation avec une symétrie

sphérique (voir Figure (III.2)), les fonctions d'ondes dans cette région sont alors des fonctions radiales. L'autre partie restante est la région interstitielle (I) : se situe entre les atomes. Dans cette région comme pour le cas d'un électron libre, le potentiel est constant et les fonctions d'ondes sont considérées planes.

Dans cette représentation de Slater le potentiel est typiquement approximé de la manière suivante :

$$V^{APW}(r) = \begin{cases} V_I^0 = \text{Constant} & r \in I \\ V_{MT}^0(r') & r' < R_{MT} \end{cases} \quad (\text{III.41})$$

Ainsi, dans la formulation APW de Slater, les fonctions d'ondes du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : ondes planes dans la région interstitielle et qui sont augmentées à l'intérieur des sphères de rayons R_{MT} par des solutions radiales d'équations de Schrödinger atomiques [67, 68].

L'approximation APW de Slater décrite, peut être traduite par la représentation mathématique suivante :

$$\psi_G^{APW}(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+k)r} & r \in I \\ \sum_{l,m} A_{l,m}^{\alpha(k+G)} U_l^\alpha(r', \varepsilon) Y_{l,m}(r') & r' < R_{MT}^\alpha \end{cases} \quad (\text{III.42})$$

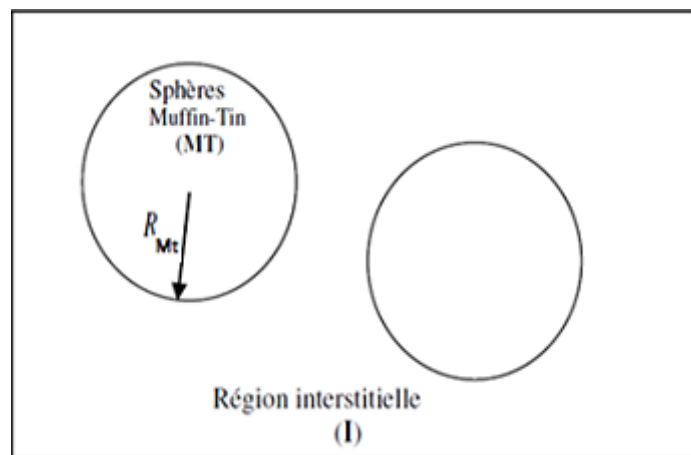


Figure (III.1) Schéma de division de la cellule unitaire en région des sphères Muffin-Tin et région interstitielle dans l'approximation Muffin-Tin

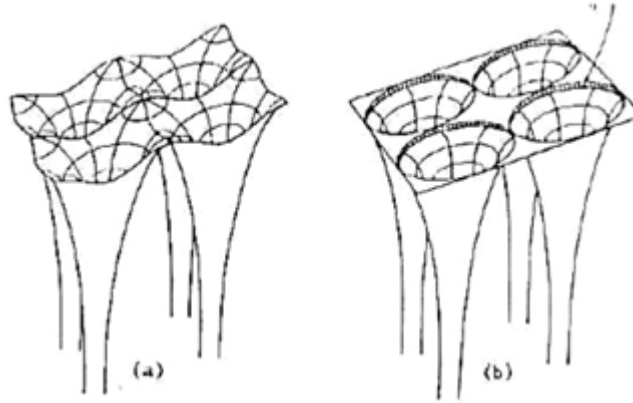


Figure (III.2) Potentiel cristallin d'un réseau cristallin à deux dimensions : (a) potentiel total, et (b) potentiel Muffin-tin

Le symbole α est utilisé pour distinguer les différentes sphères R_{MTs} . l et m sont les nombres quantique azimutal et magnétique, respectivement. Les symboles k , G et r conservent leur signification habituelle et Ω est le volume de la Cellule Unitaire (CU) dans l'espace réel.

$Y_{l,m}(r')$ sont les harmoniques sphériques. Les coefficients de développement $A_{l,m}^{\alpha(k+G)}$ et C_G sont encore indéterminés. Le terme $U_l^\alpha(r, E)$ représente les fonctions radiales et qui sont déterminées pour chaque électron par la solution de l'équation radiale de Schrödinger pour une énergie de linéarisation ε_l [65, 66] :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr'^2} + \frac{l(l+1)}{r'^2} + V(r') \right\} r' U_l^\alpha(r', \varepsilon_l) = r' \varepsilon_l U_l^\alpha(r', \varepsilon_l) \quad (\text{III.43})$$

Où $V(r')$ est la composante sphérique du potentiel à l'intérieur de R_{MT} .

Etant donné que la fonction d'onde de l'équation (III.42) a une double représentation ($r \in I$, $r' < R_{MT}$), la continuité sur la limite de la surface de la sphère MT doit être satisfaite. Pour ce faire, les coefficients $A_{l,m}^{\alpha(k+G)}$ des fonctions d'ondes radiales doivent être déterminés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles, on obtient alors :

$$A_{l,m}^{\alpha(k+G)} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l^\alpha(R_{MT}, \varepsilon_l)} \sum_G C_G j_l(|K+G|R_{MT}) Y_{lm}^*(K+G) \quad (\text{III.44})$$

Où j_l représente la fonction de Bessel. L'origine est prise au centre de la sphère et R_{MT} qui est le rayon de la sphère.

Les fonctions individuelles d'indice G , se composant d'ondes planes dans la région interstitielle deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales à la surface des sphères R_{MT} , ce qui donne un nombre infini de coefficients qui doivent être tronqués à une valeur l_{MAX} . Ainsi, la fonction de base supplémentaire est dans la région MT, c'est la raison pour laquelle cette méthode est appelée méthode d'ondes planes augmentées (APW).

Ainsi, les coefficients $A_{l,m}^{\alpha(k+G)}$ sont complètement déterminés par les coefficients des ondes planes C_G et les paramètres d'énergie ε_l : ces deux derniers sont les coefficients variationnels de la méthode APW.

Cependant, la méthode APW n'est pas très pratique aujourd'hui en raison de sa dépendance énergétique à ε_l . Pour décrire correctement un état propre $\psi_{n,k}(r)$, il faut que l'énergie ε_l par laquelle cet état a été obtenu soit égale à la valeur propre de $\psi_{n,k}(r)$ ou autrement dit à l'énergie de bande au point k . Mais cette valeur propre correspond exactement à ce que nous recherchons. Il faut donc partir d'une supposition initiale de ε_l , pour résoudre l'équation (III.43) et obtenir la base APW, pour ensuite configurer les éléments de la matrice et calculer le déterminant $|H - \varepsilon S|$. Si le résultat de l'énergie propre n'est pas égal à ε_l , une autre énergie ε_l est obtenue avec le premier résultat APW afin d'effectuer une nouvelle itération. Ainsi de suite jusqu'à ce que l'énergie propre soit égale à ε_l . Par conséquent, l'inconvénient majeur de la méthode APW est qu'elle ne peut pas obtenir les valeurs propres par une seule diagonalisation et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie en raison du paramètre inconnu ε_l . La méthode devient donc trop lente pour être appliquée à des systèmes réels et de nouvelles améliorations doivent être apportées.

D'autre part, suivant la valeur du paramètre ε_l , la valeur de $U_l^\alpha(R_{MT}, \varepsilon_l)$ située au dénominateur de $A_{l,m}^{\alpha(k+G)}$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'ondes plane : c'est ce qu'on appelle le problème de l'asymptote.

Il est aussi important d'indiquer que l'approximation APW s'est révélée très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, mais de moins satisfaisante avec la diminution de la symétrie du matériau.

Afin de surmonter ces difficultés, plusieurs modifications ont été apportées à cette méthode, notamment celle de Andersen [52] et Koelling [56]. Ils ont représenté 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. Ce choix résout les problèmes rencontrés dans la méthode APW en donnant ainsi une méthode de structure de bande, flexible et exacte. La

puissance et l'exactitude de cette méthode ont été largement démontrées à travers des séries de calculs de surfaces et de structures électroniques.

III.2.3 La représentation d'ondes planes augmentées et linéarisées (LAPW) :

Afin de corriger les problèmes rencontrés avec l'utilisation de la base APW que nous avons décrit dans la partie précédente, Andersen [52] a proposé une amélioration qui a fait naître la base d'ondes planes augmentées et linéarisées (LAPW) que nous avons employée dans notre étude.

L'idée de base est de remplacer la fonction originale radial $U_l^\alpha(r', \varepsilon_l)$ dépendante de l'énergie ε_l , par un développement de Taylor de cette fonction autour de l'énergie de linéarisation ε_l fixée, c'est à dire [65, 66] :

$$U_l^\alpha(r', \varepsilon_l) = U_l^\alpha(r', \varepsilon_l) + (\varepsilon - \varepsilon_l) \underbrace{\left. \frac{\partial U_l^\alpha(r', \varepsilon_l)}{\partial \varepsilon} \right|_{\varepsilon = \varepsilon_l}}_{\overset{*}{U}_l^\alpha(r', \varepsilon_l)} + O((\varepsilon - \varepsilon_l)^2) \quad (\text{III.45})$$

La substitution de la fonction $U_l^\alpha(r', \varepsilon_l)$ dans la base APW par les deux premiers termes de son développement à l'énergie ε_l fixe exprimée dans l'équation (III.42), donne la définition mathématique de la base LAPW :

$$\psi_G^{LAPW}(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+k)r} & r \in I \\ \sum_{l,m} \left[A_{l,m}^{\alpha(k+G)} U_l^\alpha(r', \varepsilon_l) + B_{l,m}^{\alpha(k+G)} \overset{*}{U}_l^\alpha(r', \varepsilon_l) \right] Y_{l,m}(r') & r' < R_{MT}^\alpha \end{cases} \quad (\text{III.46})$$

Ainsi dans la méthode LAPW, les fonctions de base à l'intérieur des sphères MT, seront donc des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l^\alpha(r', \varepsilon_l)$ et de leurs dérivées $\overset{*}{U}_l^\alpha(r', \varepsilon_l)$ mais évaluées à une énergie ε_l fixe, qui sont multipliées par les harmoniques sphériques $Y_{l,m}(r')$. Tandis que dans la région interstitielle les fonctions de base reste inchangées, c'est à dire que comme dans le cas de la base APW ce sont des ondes planes.

Les $U_l^\alpha(r', \varepsilon_l)$ sont définies comme dans la méthode APW (voir équation (II.43)), mais avec l'énergie ε_l fixe. Tandis que les $\overset{*}{U}_l^\alpha(r', \varepsilon_l)$ obéissent à l'équation obtenue par une simple différentiation de l'équation (III.43) par rapport à l'énergie :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr'^2} + \frac{l(l+1)}{r'^2} + V(r') - \varepsilon_l \right\} r'^* U_l(r', \varepsilon_l) = r U_l(r', \varepsilon_l) \quad (\text{III.47})$$

Les $B_{l,m}^{\alpha(k+G)}$ sont les coefficients de développement de la dérivée de la fonction $U_l(r', \varepsilon_l)$ par rapport à l'énergie ε_l , comme les coefficients $A_{l,m}^{\alpha(k+G)}$ pour la fonction radiale.

Dans le cas de l'approximation LAPW, la continuité de la double représentation de la fonction d'onde ($r \in I$, $r' < R_{MT}$) à la limite de la sphère R_{MT} est assurée par la détermination des coefficients $A_{l,m}^{\alpha(k+G)}$ et $B_{l,m}^{\alpha(k+G)}$, en imposant que les fonctions de base dans la sphère R_{MT} soit concordantes avec chaque onde plane correspondante dans la région interstitielle à la fois en valeur et en pente ($A_{l,m}^{\alpha(k+G)}$ & $B_{l,m}^{\alpha(k+G)}$). Par la même occasion nous pouvons déterminer les moments angulaires de coupure (cut_{off}) l_{MAX} des ondes dans R_{MT} , ainsi que le cut_{off} des ondes planes utilisées G_{MAX} dans la région interstitielle.

Grâce à la reformulation de la base dans la partie $r' < R_{MT}^\alpha$, il est très clair que la méthode LAPW devient plus flexible que dans le cas de la méthode APW. En effet, connaître la valeur exacte de ε_l comme dans la méthode APW n'est plus important. Pour une seule valeur fixe de ε_l , les fonctions de base radiale modifiées, offrent une flexibilité supplémentaire pour couvrir une grande région d'énergie autour de cette énergie de linéarisation. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. Ainsi, contrairement à la méthode APW, la base LAPW nous permettra d'obtenir toutes les fonctions et énergies propres aux points k à travers une seule diagonalisation. Ce qui réduira considérablement le temps de calcul par rapport à APW. Toutefois, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit, elle, les fonctions d'ondes très correctement, tandis que la méthode LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'ondes de l'ordre de $(\varepsilon - \varepsilon_l)^2$ (voir équation (III.45)) et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre $(\varepsilon - \varepsilon_l)^4$, seulement [56]. Toutefois, quand le ε_l de LAPW est proche de la valeur propre ε , les erreurs sur les fonctions et énergie propre sont négligeables.

De surcroit le problème de l'asymptote présent dans la méthode APW est éliminé dans la représentation LAPW. En effet dans la base LAPW, si $U_l(r', \varepsilon_l)$ est nulle pour une valeur de ε_l à la surface de la sphère R_{MT} , sa dérivée $U_l^*(r', \varepsilon_l)$ sera différente de zéro. Par conséquent, le non-découpage des ondes planes avec les fonctions radiales est assuré dans la méthode LAPW.

III.2.4 La non-restriction à l'approximation de forme du potentiel de notre méthode choisie LAPW avec potentiel complet (FP-LAPW) :

Dans les méthodes APW et LAPW, nous avons supposé que le potentiel est de symétrie sphérique dans les sphères atomiques de rayon R_{MT} , tandis qu'il est constant dans la région interstitielle (approximation MT (voir équation (III.41))). Cette approximation fonctionne assez bien dans les systèmes hautement coordonnés, tels que les métaux compacts, mais devient difficile à justifier pour les structures ouvertes, telles que les structures en couches et l'étude des surfaces. Par conséquent, un traitement où aucune approximation MT de forme n'est faite pour le potentiel est essentiel pour comprendre et prédire les propriétés électroniques et structurales des systèmes ouverts.

La méthode LAPW avec potentiel complet (FP-LAPW) élaboré par Hamann et Wimmer [69, 70], permet l'utilisation de la base LAPW seulement pour la construction des fonctions d'ondes, tout en traitant le potentiel et la densité de charge sans restriction d'approximations de forme quelconques, que ce soit dans la région interstitielle ou à l'intérieur des sphères R_{MT} . Ainsi, dire qu'une base est à potentiel complet, sous-entend que la restriction d'approximation de forme pour le potentiel et la densité de charge est éliminée.

En effet dans la méthode FP-LAPW, le potentiel et la densité de charge sont plutôt développés en des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère R_{MT} et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles, de la manière suivante :

$$V_{eff}(r) = \begin{cases} \sum_K^{|k| \leq k_{pot}} V_{eff}(k) e^{ik \cdot r} & r \in I \\ \sum_{lm}^{l_{max}} V_{eff}^{lm}(r') Y_{lm}(r') & r' \leq R_{MT} \end{cases} \quad (III.48)$$

Où K_{pot} détermine le vecteur de réseau réciproque le plus élevé inclus dans la somme et qui est utilisé pour décrire le potentiel dans la région interstitielle, tandis que l_{max} détermine la taille de la représentation (l, m) décrivant le potentiel à l'intérieur de la sphère atomique [71]. En augmentant ces valeurs, la qualité de la description avec potentiel complet peut être systématiquement améliorée. Ce sont des valeurs qui doivent être soigneusement testées afin de déterminer une base optimale pour un calcul.

La densité de charge ρ est représentée de manière analogue à l'équation (III.48) précédente, en échangeant simplement V par ρ .

Cette méthode est devenue possible avec le développement d'une technique permettant d'obtenir le potentiel de Coulomb pour une densité de charge générale périodique sans approximations de forme et avec l'inclusion des éléments de la matrice hamiltonienne en raison des termes de potentiel interstitiel et non sphérique déformés. Les détails pour la solution de l'équation de Poisson pour un potentiel périodique de forme arbitraire ont été décrits dans de nombreux travaux [72-74].

La puissance et la précision de la méthode FP-LAPW ont été largement démontrées à la communauté scientifique, principalement au moyen d'une série de calculs de surface et de structures électroniques adsorbées [75]. Ces démonstrations et d'autres ont établi la méthode FP-LAPW comme méthode de choix pour des calculs de structure électronique précis pour un large éventail d'applications.

Dans notre travail, nous avons étudié divers propriétés physico-chimiques des composés ternaires CuXTe_2 ($X = \text{Al, Ga, In}$), en utilisant la base FP-LAPW implémenté dans le code Wien2K.

Références :

- [1] Chahed Abbes, Etude Ab-initio des propriétés structurales, électroniques et optiques des semi-conducteurs chalcopyrites $AgXY_2$ ($X = Al, Ga, In$ et $Y=S, Se, Te$), Thèse doctoral, Université Djillali Liabes, Sidi Bel Abbes, 2006.
- [2] M. Born, and R. Oppenheimer, Zur Quantentheorie der Molekeln. Ann. Phys. 389, 457-484, 1927.
- [3] J.Hafner, Atomic-scale computational materials science, Acta Mater. 48 71-92, 2000.
- [4] D. R. Hartree, The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part iii. term values and intensities in series in optical spectra, Proc. Camb. Phil. Soc. 24, 426-437, 1928.
- [5] J. D. Fan, Y. Malozovsky, Pauli Exclusion Principle, INT J MOD PHYS B 27, 15, 62024.
- [6] J.C. Slater, A simplification of the Hartree-Fock method, Phys. Rev. 81, 385–390, 1951.
- [7] V. Fock, „Selfconsistent field “mit Austausch für Natrium, Z. Phys. 62, 795-805, 1930.
- [8] C. Fiolhais, F. Nogueira, and M. A. Marques, primer in density functional theory, vol. 620, (Springer-Verlag, Berlin, 2003), p. 258.
- [9] D. Joubert, Density functionals : theory and applications, (Springer-Verlag, Berlin,1998).
- [10] K. Burke *et al.*, The abc of dft, (Department of Chemistry, California, 2007).
- [11] Gritsenko, Oleg, Rubio, Angel and Balbás, Carlos and Alonso, Julio, Density approximation to the average Hartree-Fock exchange potential for atoms, J. Chem. Sci. 106, 91-102, 1994.
- [12] Paula Mori-Sánchez, Aron J. Cohen, and Weitao Yang, Many-electron self-interaction error in approximate density functionals, J. Chem. Phys. 125, 201102, 2006.
- [13] J. Kohanoff, Electronic structure calculations for solids and molecules : theory and computational methods, (Cambridge University Press, Belfast, 2006).
- [14] P.-O. Lowdin, Correlation Problem in Many Electron Quantum Mechanics I. Review of Different Approaches and Discussion of Some Current Ideas, Adv. Chem. Phys. 2, 207-322, 1959.
- [15] G. Ceder and N. Marzari, First Principles Energy Methods : Hartree-Fock and Density Functional Theory, lecture notes MITOPENCOURSEWARE. (Massachusetts Institute of Technology, Massachusetts, 2005).
- [16] Abolfath, Ramin M. and Hawrylak, Pawel, Real space Hartree-Fock configuration interaction method for complex lateral quantum dot molecules, J. Chem. Phys. 125, 034707, 2006.

- [17] L. H. Thomas, The calculation of atomic fields, Proc. Cambridge Philos. Soc. 23, 542-548, 1927.
- [18] E. Fermi, Theorie des periodischen Systems der Elemente, Z. Phys. 48, 73-79, 1928.
- [19] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, Phys.Rev. *B* 136, 864-871, 1964.
- [20] V.Sahni, The Hohenberg-Kohn Theorems and Kohn-Sham Density Functional Theory. In : Quantal Density Functional Theory, (Springer-Verlag, Berlin, 2004), P 256.
- [21] W. Kohn, L.J. Sham, Self-Consistent Equation including exchange and correlation effects, Phys. Rev. 140, 1133-1140, 1965.
- [22] R.O. Jones, O. Gunnarsson, The density functional formalism, its applications and prospects, Rev. Mod. Phys. 61, 689-746, 1989.
- [23] L.J. Sham et W. Kohn, One-particle properties of an inhomogeneous interacting electron gas, Phys. Rev. 145, 561-567, 1966.
- [24] E. Dumont, Density functional theory in a nutshell." Lecture note M2 RFCT, 1st week and ATOSIM, 2010.
- [25] J. P. Perdew and K. Schmidt, Jacobs ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy," in density functional theory and its application to materials, vol. 577, pp. 1-20, AIP Publishing, 2001.
- [26] Patton D.C., Pederson M.R., Porezag D.V, The Generalized-Gradient Approximation to Density Functional Theory and Bonding. In : Kumar V., Sengupta S., Raj B. (eds) Frontiers in Materials Modelling and Design, (Springer, Berlin, Heidelberg, 1998), pp 37-50.
- [27] D.M. Ceperley, B.J.Alder, Ground state of the electron gas by a stochastic method Phys. Rev. Lett. 45, 566, 1980.
- [28] P. A. Dirac, Note on exchange phenomena in the thomas atom," in Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, vol. 26, pp. 376-385, Cambridge Univ Press, 1930.
- [29] R. G. Parr and W. Yang, Density-functional theory of atoms and molecules, vol. 16. Oxford university press, 1989.
- [30] M. Weinert, Solution of Poisson's equation : Beyond Ewald-type methods, J. Math. Phys. 22, 2433, 1981.
- [31] J. P. Perdew, A. Zunger, Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, Phys. Rev. *B* 23, 5048, 1981.
- [32] Zhang, Yujuan and Wang, Baotian and Lu, Yong and Yang, Yu and Zhang, Ping Electronic,Electronic, mechanical and thermodynamic properties of α -UH₃: A comparative study by using the LDA and LDA+ *u* approaches, J. Nucl. Mater. 430, 137-141, 2012.

- [33] Dixit, H., Tandon, N., Cottenier, S., Saniz, R., Lamoen, D., Partoens, B., ... & Waroquier, M. . Electronic structure and band gap of zinc spinel oxides beyond LDA : ZnAl₂O₄, ZnGa₂O₄ and ZnIn₂O₄. *New J. Phys.*, 13(6), 63002-63013, 2011.
- [34] Furche, Filipp and Rappoport, Dmitriy, III. Density functional methods for excited States : Equilibrium structure and electronic spectra, *J. Theor. Comput. Chem.* 16, 93-128, 2005.
- [35] I.V. Solovyev, P.H. Dederichs, I. Mertig, Origin of orbital magnetization and magnetocrystalline anisotropy in TX ordered alloys (where T=Fe,Co and X =Pd,Pt, *Phys. Rev. B* **52**, 13419, 1995.
- [36] I.V. Solovyev, N. Hamada, K. Terakura, *t_{2g}* versus all 3d localization in LaMO₃ perovskites, (M₅Ti–Cu) : First-principles study, *Phys. Rev. B* **53**, 7158-7170, 1996.
- [37] J.P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865-3868, 1996.
- [38] A.P. Becke, Density-fnnctional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior *Phys. Rev. A* 38, 3098-3100, 1988.
- [39] J.P. Perdew, Y. Wang, Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas, *Phys.Rev. B* 33, 8822-8824, 1986.
- [40] C. Lee, W. Yang and R.G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Phys. Rev. B* 37, 785-789, 1988.
- [41] C. ADAMO, and V. BARONE : Exchange functionals with improved long-range behavior and adiabatic connection methods without adjustable parameters : The mpw and mpw1pw models. *Journam of Chemical Physics* 108, 664-675, 1998.
- [42] J.P. P Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K. A. Jackson, D.J. Singh, C. Fiolhais, Atoms, molecules, solids, and surfaces : Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation, *Phys. Rev. B* 46, 6671-6687, 1992.
- [43] J.P. P Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K. A. Jackson, D.J. Singh, C.Fiolhais, Erratum : Atoms, molecules, solids, and surfaces : Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation, *Phys. Rev. B* 48, 4978-4978, 1993.
- [44] P.Bagno, O. Jepsen, and O. Gunnarsson. *Phys. Rev. B*40, (1989) 1997.
- [45] D. J. Singh et L. Nordstrom, *Plane waves, Pseudopotentials and the LAPW method*, (Springer Verlag US + Business Media, Inc, 2006), P 134.
- [46] F. Bloch, About the quantum mechanics of electrons in crystal lattices, *Z. Phys.* 52, 555-600, 1928.
- [47] J.C. Slater, *Quantum Theory of Molecules and Solids* », V2, Ch. 8, (McGrawHill Book Co., Inc., New York, 1963), P 563.

- [48] C. Herring, A new method for calculating wave functions in crystals, *Phys. Rev.* 57, 1169-1177, 1940.
- [49] J.C. Slater, Wave Functions in a Periodic Potential, *Phys. Rev.* 51, 846-851, 1937.
- [50] J. Koringa, On the calculation of the energy of a Bloch wave in a metal, *Physica* 13, 392-400, 1947.
- [51] F.S. Ham, B. Segall, Energy Bands in Periodic Lattices Green's Function Method *Phys. Rev.* 124, 1786-1796, 1961.
- [52] O.K. Andersen, Linear methods in band theory, *Phys. Rev. B* 12, 3060-3083, 1975.
- [53] Wills, John and Alouani, Mebarek and Andersson, Per and Delin, Anna and Eriksson, Olle and Grechnev, Alexei, Full-potential electronic structure method. Energy and force calculations with density functional and dynamical mean field theory, (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010), P 200.
- [54] Salagaram, Trisha and Andrew, Richard and Chetty, Nithaya, Simplified pseudopotential problems for the classroom, *Comput Sci Eng*, 1-8, 2015.
- [55] Monachesi, A. Marini, G. Onida, M. Palummo, and R. Del Sole, All-Electron versus Pseudopotential Calculation of Optical Properties : The Case of GaAs P, *phys. stat. sol. (a)* 184, 101–104, 2001.
- [56] D. Koelling and G. Arbman, Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method : application to copper, *J. Phys. F : Met. Phys.* 5, p. 2041-2054, 1975.
- [57] J. Ihm, A. Zunger, and M. L. Cohen, Momentum-space formalism for the total energy of solids, *J. Phys. C : Solid State Phys.* 12, 4409-4422, 1979.
- [58] J. Ihm, Total energy calculations in solid state physics, *Rep. Prog. Phys.* 51, 105-142, 1988.
- [59] W. E. Pickett, Pseudopotential methods in condensed matter applications, *Comp. Phys. Rep.* 9, 115-197, 1989.
- [60] C. Kittel and P. McEuen, *Introduction to Solid State Physics*, (John Wiley & Sons, New York, 1976), p. 704.
- [61] Rongzhen Chen, *First-Principles Study on Electronic and Optical Properties of Copper-Based Chalcogenide Photovoltaic Materials*, Thèse de doctorat, Thèse doctoral, Institut Royal de Technologie, Suède, 2017.
- [62] J.C. Slater, Energy Band Calculations by the Augmented Plane Wave Method, *ADV QUANTUM CHEM* 1, 35-58, 1964.

- [63] J.M. Seminario, P. Politzer, “Modern Density Functional Theory- A Tool for Chemistry”, (Elsevier Science B.V, 1995).
- [64] H. Bennacer, contribution au développement des nouvelles cellules solaires a base de semi-conducteurs composés, Thèse de doctorat, Université Djillali Liabes, Sidi Bel Abbes, 2015.
- [65] D. S. Sholl, J. A. Steckel, Density Functional Theory, a practical introduction, (Wiley & Sons, New Jersey, 2009), p. 252.
- [66] N. Troullier, J. L. Martins, Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations, Phys. Rev. B.43., 1993-2006, 1991.
- [67] J. Slater, Wave Functions in a Periodic Potential, Phys. Rev. 51, 846-851, 1937.
- [68] T. L. Loucks, Augmented Plane Wave Method, (W.A. Benjamin, Inc., New York, 1967), p. 256, 1967.
- [69] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, and A.J. Freeman. Full-potential self consistent linearized-augmented-plane-wave method for calculating the electronic structure of molecules and surfaces : O₂ molecule. Phys. Rev. B, 24, 864-875, 1981.
- [70] D. R Hamann, Semiconductor charge densities with hard-core and soft-core pseudopotentials, Phys. Rev. Lett. 212, 662-665, 1979.
- [71] D. Singh, Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method, (Kluwer Academic Publishers, Boston/Dordrecht/London, 1994), p. 260.
- [72] Yoonsik Oh, E. Badraxe, P. Marksteiner, and A. J. Freeman, Poisson equation with periodic boundary conditions : Multipole-expansion solution, Phys. Rev. B 46, 4495-4501, 1992.
- [73] Ira B. Bernstein, John M. Greene, and Martin D. Kruskal, Exact Nonlinear Plasma Oscillations, Phys. Rev. 108, 546-550, 1957.
- [74] D. R. Chakraborty, P. S. Salvekar, An efficient accurate direct solution of Poisson’s equation for computation of meteorological parameters, Adv Atmos Sci. 6, 501-508, 1989.
- [75] E. Wimmer, H. Krakauer and A. J. Freeman, Theory of surface electronic structure, Adv. Electronics Electron Phys. 65, 357-434, 1985.

CHAPITRE IV : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS :

IV-1 Détails de calculs :

Dans ce travail, en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [1], nous avons déterminé les propriétés fondamentales des composés CuXTe_2 ($X = \text{Al, Ga, In}$). Le formalisme de la DFT est une approche universelle de la mécanique quantique, selon laquelle le problème à plusieurs corps des électrons et des noyaux en interaction peut être schématisé par un système d'équations à un électron nommé les équations de **Kohn-Sham** (KS). Les énergies totales ont été obtenues en résolvant les équations de KS par des cycles auto-cohérents (SCF) à l'aide de la représentation d'ondes planes augmentées et linéarisées à potentiel complet (FP-LAPW) [2,3] implémentée dans le code WIEN2k [4].

Dans la méthode FP-LAPW, la Cellule Unitaire (CU) est divisée en deux régions : (R1) sphères atomiques centrées sur les sites atomiques (sphères **Muffin-Tin** (MT)) de rayons R_{MT} (R2) région interstitielle située entre les sphères.

Les R_{MT} sont choisis de telle sorte que les sphères ne se chevauchent pas, et que les états de cœurs ne s'étendent pas en dehors des sphères MT. Pour le CuAlTe_2 , les R_{MT} sont fixés à 2,43 a.u. pour le Cu, 2,35 u.a. pour le Al, et 2,15 a.u. pour le Te, pour le CuGaTe_2 , ils sont fixés à 2,42 a.u. pour le Cu, 2,37 u.a. pour le Ga et 2,15 a.u. pour le Te et pour le CuInTe_2 , ils sont fixés à 2,5 a.u. pour le Cu, 2,5 u.a. pour le In, et 2,22 a.u. pour le Te.

La méthode FP-LAPW étend les orbitales de KS en orbitales de type atomique à l'intérieur des sphères atomiques R_{MT} et en ondes planes dans la région interstitielle. Dans la région interstitielle, nous avons utilisé des ondes planes où le potentiel et la densité de charge ont été étendues en série de Fourier jusqu'à $G_{max} = 12$ (Ryd)^{1/2}. A l'intérieur des sphères, les harmoniques sphériques sont développées avec un moment angulaire de coupure $l_{max} = 10$. Nous avons également utilisé lors de nos calculs LAPW, un seuil d'énergie de -6,0 (Ry) pour séparer les états de valence et de cœur. Aussi, le critère de convergence est satisfait lorsque le nombre de fonctions de base FP-LAPW atteint la condition $R_{MT} \times K_{max} = 8$, où R_{MT} est le plus petit rayon MT et K_{max} est la valeur maximale du vecteur d'onde utilisé dans le développement en ondes planes des fonctions propres.

Un maillage de 40 points spéciaux a été pris dans la partie irréductible de la Zone de Brillouin (ZB) pour le calcul de l'énergie totale. L'auto-cohérence est considérée comme satisfaite lorsque la différence d'énergie totale entre les itérations successives est inférieure à 10^{-6} (Ryd) par unité de formule.

Les propriétés structurales ont été optimisées par un processus de relaxation, et les paramètres structuraux d'équilibre résultants sont obtenues en résolvant l'équation de KS en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA) récemment développée par Wu-Cohen (WC-GGA) [5, 6] pour le potentiel d'échange-corrélation (XC). En effet cette approximation pour la première fois employée pour nos composés, est la plus précise pour l'optimisation structurale parmi toutes les formes GGA et méta-GGA existantes [7]. Bien que les propriétés structurales soient assez bien prédites à l'aide de l'approximation standard de la densité locale (LDA) ou encore celle de la GGA, il est bien établi que ces approximations sous-estiment souvent les bandes interdites. Nous avons donc plutôt effectué les calculs des propriétés électroniques et optiques en utilisant la version Modifiée du potentiel d'échange de Becke et Johnson par Tran et Blaha (TB-mBJ) [8] couplée à l'approximation WC-GGA (mBJ-GGA)[9].

L'approximation mBJ est un potentiel d'échange indépendant de l'orbite et méta-local et où la fonction de densité est modifiée de telle sorte que des valeurs de gaps précises sont prédites pour une grande quantité de Semi-Conducteurs (SC) sp, des isolants à large bande interdite, des oxydes de métaux de transition 3d fortement corrélés [9, 10], demi-métallicité [11, 12], des systèmes à SC dopés [13-15] et des alliages SC [16, 17]. Le potentiel mBJ-GGA proposé est aussi peu coûteux que les potentiels LDA ou GGA-simples [9, 18, 19]. En plus de ne nécessiter aucun paramètre dépendant de l'atome, les résultats des bandes interdites mBJ-GGA peuvent être comparés à des méthodes plus coûteuses telles que GW [20] ou des fonctions hybrides [21, 22].

IV.2 Étude des propriétés structurales :

IV.2.1 Introduction :

L'étape primordiale importante dans toute étude de premiers principes à entreprendre est la détermination des propriétés structurales à l'équilibre du matériau investigué. Effectivement, en plus de nous aider à comprendre les propriétés des matériaux du point de vue microscopique, l'obtention de ces paramètres est un préalable nécessaire, car ils seront introduits comme données d'entrée dans le fichier "struct" avant d'entamer le calcul d'autres propriétés physiques (électroniques, optiques, thermiques...).

IV.2.2 Fondement théorique :

Afin d'obtenir les paramètres structuraux à l'équilibre d'un matériau, la structure doit être dans un état optimisé [23]. Une structure optimisée correspond à l'état où l'énergie totale est

minimale et où tous les atomes sont relaxés [24]. Afin d'atteindre cet état, via le code Wien2K dans le cadre de la méthode FP-LAPW, un processus nommé cycle auto-cohérent "SCF" est effectué, celui-ci consiste à varier le volume cristallin pris au voisinage de la valeur expérimentale pour trouver l'énergie totale. La valeur minimale de l'énergie totale correspond au volume à l'équilibre qui à partir duquel nous pouvons déduire les paramètres cristallins de nos matériaux à l'équilibre.

IV.2.3 Approche de calcul adopté dans notre étude pour la minimisation structurale :

Pour le cas précis de nos composés étudiés CuXTe_2 ($X = \text{Al, Ga, In}$), qui cristallisent dans la structure chalcopyrite $\bar{1}\bar{4}2d$ [25] avec un rapport $c/a \neq 2$, l'obtention des paramètres structuraux à l'équilibre est différent dans son processus d'optimisation en raison de la non-centrosymétrie de la structure (anisotropie), due à la présence de deux liaisons différentes avec l'anion Te dans les tétraèdres (Cu-Te et X-Te) [26] (voir Figure (I.3.a)).

Effectivement, dans toutes les structures chalcopyrites I-III-VI₂ connues, les atomes anioniques de la colonne VI (Ici le Te), subissent un déplacement le long des axes cristallographiques Ox et Oy (voir Figure (I.3.b)) [26] symbolisé par « u », ce dernier est causé par le fait qu'un atome de Tellure est entouré de 4 atomes de deux types différents, deux cations de la colonne I (Cu) et deux autres cations de la colonne III (Al, Ga, In). Par conséquent, en raison de son électronégativité l'anion acquiert une position d'équilibre plus proche d'une paire de cations que de l'autre, ce qui se traduit par une différence de longueurs de liaisons entre $d_{\text{Cu-Te}}$ et $d_{\text{X-Te}}$, que nous avons défini dans les relations (I.2) et (I.3) [26].

Cette différence de longueurs de liaison implique que les forces agissantes sur l'atome de Tellure ne sont pas égaux, leur résultante sera ainsi non nulle. Par conséquent, le déplacement anionique u devra nécessairement être optimisé afin de minimiser les forces subies par le Te dans chaque composé, car une structure optimisée exige que la résultante des forces agissantes sur chaque atome soit nulle [24].

En résumé, afin d'obtenir les paramètres structuraux à l'équilibre (a , c , u) de nos composés CuXTe_2 ($X = \text{Al, Ga, In}$), nous avons suivi un procédé d'optimisation structural par le biais d'un calcul scalaire relativiste basé sur la méthode FP-LAPW [2, 3], implémenté dans le code Wien2K [4] et moyennant l'approximation WC-GGA [5, 6] pour l'énergie XC. Ce procédé consisté en quatre étapes :

Préalablement, nous avons créé un fichier ‘‘struct’’ contenant des données structurales de nos composés obtenues à partir des résultats expérimentaux de H. Hahn *et al* [27]. Dans la première étape, nous avons optimisé l'énergie totale en fonction du volume de la Cellule Unitaire (CU) ($E=f(V)$) en gardant le rapport c/a fixé. Le volume optimal (V_0) a été ensuite obtenu par l'interpolation des valeurs $E(V)$ à l'équation d'état de Murnaghan's (EOSs) (acronyme anglais : Equation Of States) [28].

Dans la seconde étape, avec un nouveau fichier ‘‘struct’’ créée avec les paramètres structuraux à l'équilibre (a, c) obtenus avec le volume V_0 de l'étape précédente, nous avons optimisé l'énergie totale en fonction du rapport c/a ($E=f(c/a)$) en gardant le volume fixe. Nous avons alors obtenu la valeur optimale de c/a en ajustant les valeurs obtenues de $E=f(c/a)$ à une équation polynomiale de degré cinq.

Troisièmement, avec un autre fichier ‘‘struct’’ créée avec les paramètres structuraux à l'équilibre (a, c), obtenus cette fois grâce aux valeurs minimales du volume et du rapport c/a de la deuxième étape, nous avons effectué l'optimisation de la géométrie interne. En effet, grâce à la procédure mini (la commande `min_lapw` ‘‘Minimization of internal parameters’’) qui fait partie du code Wien2K [4], le paramètre de déplacement anionique u est minimisé par la méthode Hellmann-Feynman [29]. Au cours de la tâche de la procédure mini, Wien2K minimise le calcul des forces internes agissantes sur les atomes au sein de la CU et déplace les atomes en conséquence. Le processus est répété jusqu'à ce que le changement des forces moyennes sera en dessous de 1 mRyd / Bohr. A cette valeur, le changement d'énergie est négligeable.

Enfin, avec la minimisation ($V, c/a, u$), la courbe optimale finale de l'énergie totale en fonction du volume de nos composés CuXTe_2 ($X = \text{Al, Ga, In}$) a été obtenue $E(V, c/a, u)_{\min} = E(V)_{\text{Fin}}$ (voir Fig. (IV.1)) et ajusté à l'EOS de Murnaghan qui est donné par la relation suivante [28] :

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

E_0 et V_0 sont l'énergie et le volume de l'état fondamental, B_0 et B'_0 sont le module de compressibilité et sa dérivée par rapport à la pression.

Les constantes du réseau (a, c) correspondantes à l'état d'équilibre sont déduites à partir du minimum de la courbe et le module de compressibilité B est déterminé par la relation :

$$B_0 = V \frac{\partial^2 E_T}{\partial V^2} \quad (\text{IV.2})$$

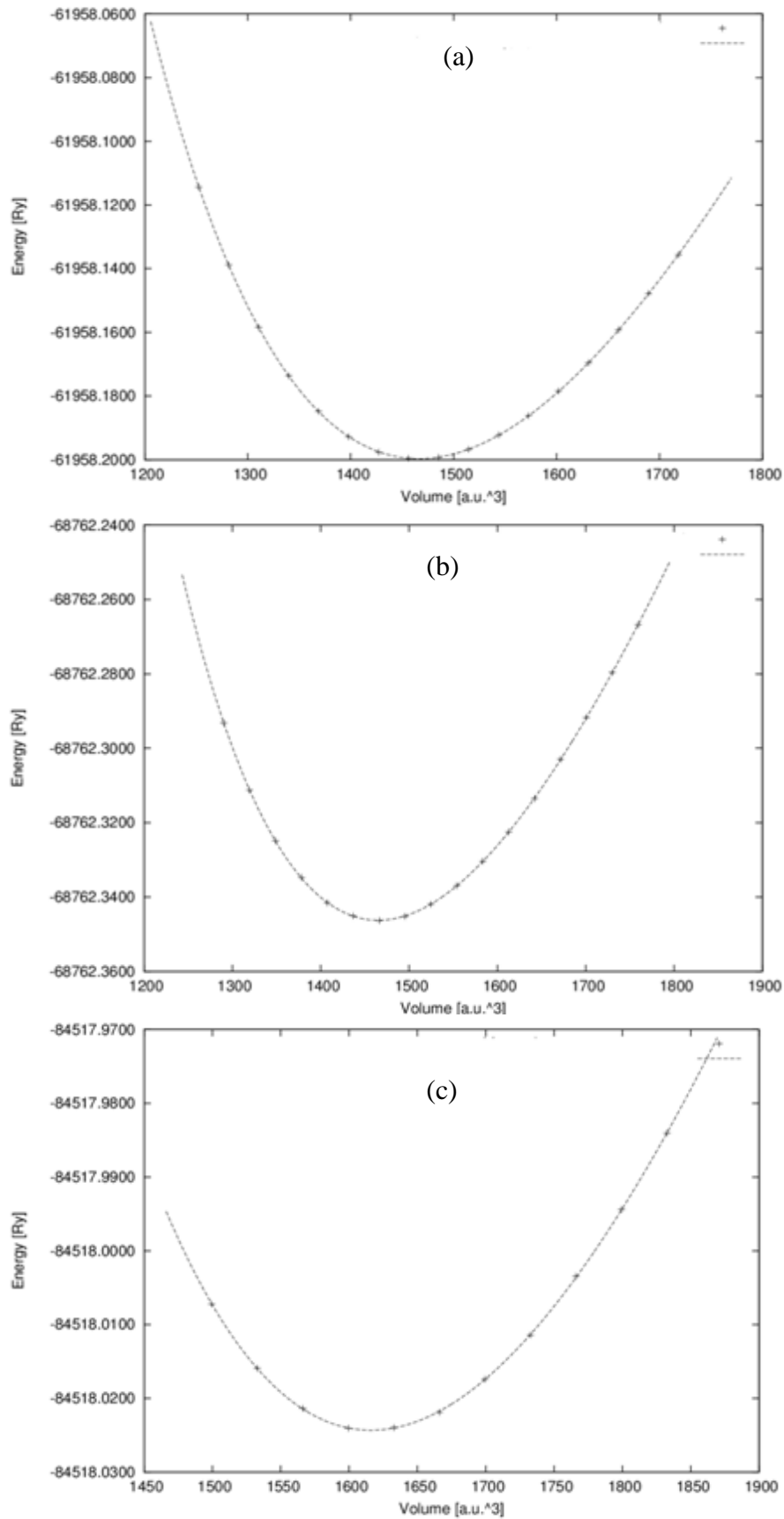


Figure (IV.1) : Courbe finale d'optimisation de l'énergie totale en fonction du volume $E(V)$ pour le (a) CuAlTe_2 , (b) CuGaTe_2 et (b) CuInTe_2 .

IV.2.4 Analyse comparative des résultats des paramètres structuraux à l'équilibre de nos composés CuXTe_2 ($X = \text{Al, Ga, In}$) :

Les résultats des paramètres structuraux à l'équilibre (a , c , V , u), des longueurs de liaison ($d_{\text{Cu-Te}}$, $d_{\text{X-Te}}$) ainsi que du module de compressibilité (B) et sa dérivée par rapport à la pression (B') de nos composés CuXTe_2 ($X = \text{Al, Ga, In}$), obtenus avec l'approximation WC-GGA sont rassemblés dans le Tableau 1. Nos résultats sont accompagnés d'autres travaux théoriques utilisant d'autres approximations d'XC ainsi que des résultats expérimentaux, afin de faire une confrontation avec nos résultats et ainsi les valoriser.

A partir du Tableau 1, concernant les paramètres cristallins à l'équilibre (a , c , V) tous les résultats théoriques [30-33], employant divers approximations d'XC ont donné lieu à une surestimation de ces paramètres par rapport aux données expérimentales [27, 32, 34]. De même pour nos résultats obtenus avec WC-GGA, qui donne lieu à un écart de 3.09 % pour le CuAlTe_2 , de 0.26 % pour le CuGaTe_2 et de 0.5% pour le CuInTe_2 par rapports aux résultats expérimentaux de Hai Xiao *et al* [32]. Cette discordance avec l'expérience est due aux manquements internes de la méthode DFT [43]. Cependant, nous pouvons aussi constater que nos données obtenues via l'approximation locale WC-GGA sont plus proches des résultats expérimentaux, que celles obtenues dans les références [30, 31] qui ont utilisé l'approximation (PBE-GGA) [44], ainsi que celles obtenues par Hai Xiao *et al* [32, 33] utilisant des approximations plus sophistiquées telle que l'approximation hybride régulière la plus ancienne historiquement nommée B3PW91 [45], l'hybride régulière modernisée B3LYP [46] et le potentiel hybride écrantée de Heyd, Scuseria et Ernzerhof HSE06 [47, 48], dont leurs calculs des paramètres cristallins effectués sur 18 composés I-III-VI₂ incluant les nôtres, donnent des écarts relatifs moyens de 2.2 %, 3.6 % et de 2 % respectivement [33].

S'agissant du paramètre interne u à l'équilibre, nos résultats sont toujours en dessous de la valeur idéale de 0.25 et sont en assez bon accord avec les données théoriques et expérimentales, cela en prenant en compte la difficulté des expérimentateurs à déterminer sa valeur précise.

Nos bons résultats des paramètres de structuraux à l'équilibre (a , c , u), prouvent la précision de notre méthode de calcul et nous confortent sur la fiabilité des autres propriétés physiques à étudier par la suite, car ces données structurales seront utilisées dans le fichier "struct" pour les prochains calculs optoélectroniques et les valeurs de $E = f(V)$ seront nécessaires comme données d'entrée pour le calcul des propriétés thermiques avec le programme Gibbs [48].

CHAPITRE IV : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Tableau 1: Résultats de calculs WC-GGA des paramètres structuraux à l'équilibre (a , c , V , u), des longueurs de liaisons (d_{Cu-Te} , d_{X-Te}), du module de compressibilité (B) ainsi que sa dérivée par rapport à la pression (B') des composés $CuXTe_2$ ($X = Al, Ga, In$), accompagnés de résultats théoriques et expérimentaux antérieurs.

	CuAlTe ₂			CuGaTe ₂			CuInTe ₂		
	Nos résultats	Cal	Exp	Nos résultats	Cal	Exp	Nos résultats	Cal	Exp
a (Å°)	6.016	6.077 ^a 6.100 ^b 6.158 ^c 6.239 ^d 6.149 ^e	5.964 ^f	6.044	5.661 ^a 6.109 ^b 6.150 ^c 6.241 ^d 6.140 ^e	5.994 ^f 6.023 ^c 6.024 ^g	6.230	6.300 ^a 6.315 ^b 6.340 ^c 6.433 ^d 6.325 ^e	6.167 ^f 6.194 ^c 6.184 ^g
c (Å°)	12.008	12.184 ^a 12.140 ^b 12.172 ^c 12.299 ^d 12.139 ^e	11.780 ^f 11.804 ^c 11.921 ^g	11.889	11.328 ^a 12.180 ^b 12.197 ^c 12.359 ^d 12.169 ^e	11.910 ^f 11.940 ^c 11.924 ^g	12.341	12.600 ^a 12.616 ^b 12.714 ^c 12.897 ^d 12.698 ^e	12.340 ^f 12.416 ^c 12.371 ^g
c/a	1.996	2.005 ^a 1.990 ^b 1.977 ^c 1.971 ^d 1.974 ^e	1.975 ^f 1.975 ^c 1.980 ^g	1.967	2.001 ^a 1.994 ^b 1.983 ^c 1.980 ^d 1.982 ^e	1.987 ^f 1.982 ^c 1.9803 ^g	1.981	2.000 ^a 1.998 ^b 2.005 ^c 2.005 ^d 2.008 ^e	2.001 ^f 2.005 ^c 2.0005 ^g
V (Å ³)	434.597	449.954 ^a 451.730 ^b 461.5740 ^c 478.740 ^d 458.978 ^e	419.006 ^f 421.551 ^c 432.309 ^g	434.304	363.028 ^a 454.556 ^b 461.321 ^c 481.384 ^d 458.766 ^e	427.903 ^f 433.142 ^c 432.705 ^g	478.990	500.094 ^a 503.116 ^b 511.047 ^c 533.723 ^d 507.991 ^e	469.314 ^f 476.348 ^c 473.090 ^g
u	0.2382	0.2392 ^a 0.2470 ^c 0.251 ^d 0.248 ^e	0.25 ^f 0.25 ^c	0.2369	0.2371 ^a 0.2450 ^c 0.247 ^d 0.245 ^e	0.256 ^c 0.2528 ^g	0.2156	0.2139 ^a 0.2230 ^c 0.226 ^d 0.223 ^e	0.222 ^c 0.2441 ^g
d_{Cu-Te} (Å°)	2.563	2.584 ^a 2.646 ^c	2.600 ^c	2.558	2.410 ^a 2.638 ^c	2.621 ^c 2.610 ^g	2.571	2.603 ^a 2.653 ^c	2.663 ^c 2.657 ^g
d_{X-Te} (Å°)	2.645	2.660 ^a 2.667 ^c	2.600 ^c	2.650	2.495 ^a 2.673 ^c	2.58 ^c 2.59 ^g	2.818	2.865 ^a 2.850 ^c	2.700 ^c 2.699 ^g
B_0 (Gpa)	59.00	57.08 ^a		56.92	52.48 ^a 48.50 ^b 22.00 ⁱ 64.30 ^j	55.40 ^k 44.00 ^l	51.77	47.37 ^a 45.00 ^h 39.00 ⁱ 52.70 ^j	36.00 ^k 45.40 ^m
B' (Gpa)	4.82	4.26 ⁿ		5.24			4.83	4.12 ^o	

^aRef [30] (PBE-GGA), ^bRef [31] (PBE-GGA), ^cRef [32] (B3PW91), ^dRef [32] (B3LYP), ^eRef [33] (HSE06), ^fRef [27] (exp), ^gRef [34] (exp), ^hRef [35] (Theory), ⁱRef[36](Theory), ^jRef[37](Theory), ^kRef[38, 39] (exp), ^lRef [40] (exp), ^mRef [41] (exp), ⁿ[25] (PW-LDA), ^o[42] (Theory).

En ce qui concerne le module de compressibilité B , nos résultats obtenus avec l'approximation WC-GGA sont en bonne concordance avec les résultats théoriques et expérimentaux [30, 35-41]. Toutefois, pour le CuAlTe_2 aucune donnée expérimentale pour le module de compressibilité n'a été disponible, ce qui fait de notre résultat une bonne référence bibliographique à exploiter.

Nos valeurs de la dérivée du module de compressibilité B' sont en bon accord avec celles calculées par A. Abdellaoui *et al* [25] via l'approximation LDA paramétrée par Perdew et Wang (PW91) [49] pour le CuAlTe_2 ainsi que celles obtenues par Sheetal Sharma *et al* [42] à l'aide du potentiel PBE-GGA pour le CuInTe_2 . Toutefois, lors de notre recherche bibliographique aucune mesure expérimentale n'a été retrouvée pour nos composés, ni même de résultats théoriques pour le CuGaTe_2 . Ainsi, nos résultats de B' pourront servir également de bonnes références bibliographiques à citer.

IV.2.5 Analyse de la tendance des paramètres structuraux à l'équilibre de $\text{CuAlTe}_2 \rightarrow \text{CuGaTe}_2 \rightarrow \text{CuInTe}_2$:

Avec le remplacement de l'élément X dans le CuXTe_2 selon l'ordre $\text{Al} \rightarrow \text{Ga} \rightarrow \text{In}$, nous constatons que les paramètres de maille (a , c) de nos composés augmentent du $\text{CuAlTe}_2 \rightarrow \text{CuGaTe}_2 \rightarrow \text{CuInTe}_2$. Cette augmentation peut être expliquée par le fait que dans un même groupe du tableau périodique, le rayon atomique augmente avec l'augmentation du nombre atomique. En effet, les éléments Al, Ga et In appartiennent au même groupe III; les rayons atomiques sont tels que (Rat_{In} (155 pm) $>$ Rat_{Ga} (130 pm) $>$ Rat_{Al} (125 pm)). Cet accroissement du rayon atomique provoque une élongation des liaisons entre l'élément chalcogène Te et l'élément anionique X (X = Al, Ga, In) dans les tétraèdres de notre structure chalcopyrite ($d_{\text{In-Te}} > d_{\text{Ga-Te}} > d_{\text{Al-Te}}$), comme en atteste nos résultats. La liaison du Te avec le Cu ne subit qu'une légère modification [34]. Par conséquent c'est cette élongation de liaisons ($d_{\text{In-Te}} > d_{\text{Ga-Te}} > d_{\text{Al-Te}}$) qui est à l'origine de l'augmentation des paramètres de maille (a , c) à partir du $\text{CuAlTe}_2 \rightarrow \text{CuGaTe}_2 \rightarrow \text{CuInTe}_2$. Il est aussi à noter que les longueurs de liaison $d_{\text{Cu-Te}}$ sont toujours inférieures aux $d_{\text{X-Te}}$ pour chaque composé, ce qui explique le fait que la valeur du rayon atomique de Cu est inférieure à ceux des éléments X (X = Al, Ga, In).

Comme nous l'avons indiqué lors de la description de la structure chalcopyrite, le déplacement anionique u est une conséquence de la différence de liaison entre $d_{\text{Cu-Te}}$ et $d_{\text{X-Te}}$, elles sont liées par la relation (I.1) [42] :

$$u = [(d_{\text{Cu-Te}})^2 - (d_{\text{X-Te}})^2/a^2] - 1/4 \quad (\text{I.1})$$

On peut conclure que l'élongation d_{X-Te} de $Al \rightarrow Ga \rightarrow In$ produit aussi une diminution de u selon la séquence $CuAlTe_2 \rightarrow CuGaTe_2 \rightarrow CuInTe_2$.

Si on part du principe mécanique qui stipule que lorsque la liaison tétraédrique covalente d_{X-Te} augmente, les forces de liaison d_{X-Te} s'affaiblissent de $CuAlTe_2 \rightarrow CuGaTe_2 \rightarrow CuInTe_2$ [50]. Cette règle est vérifiée par la tendance du module de compressibilité B , qui diminue de $CuAlTe_2 \rightarrow CuGaTe_2 \rightarrow CuInTe_2$. En effet, B est défini comme la résistance à la pression, en d'autres termes c'est une estimation de la force de liaison des plus proche voisins, en l'occurrence celle entre les éléments X et Te . Par ailleurs, nous pouvons aussi conclure que parmi nos composés $CuXTe_2$ ($X = Al, Ga, In$), le plus compacte est le $CuAlTe_2$ et le plus compressible est le $CuInTe_2$.

Nous exposerons lors de l'étude des propriétés optoélectroniques que ces modifications structurales de nos composés $CuXTe_2$ ($X = Al, Ga, In$), ont une influence directe sur la Structure de Bande (SB) de nos composés étudiés.

IV.3 Étude des propriétés électroniques:

IV.3.1 Introduction :

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elle nous permet d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments du matériau. Ces caractéristiques chimiques du matériau lui confèrent des propriétés physiques spécifiques pour d'éventuelles applications technologiques. L'étude des propriétés électroniques constitue ainsi un pont entre la chimie et les sciences de matériaux, favorisant des perspectives ambitieuses de compréhension accrue des propriétés physico-chimique des matériaux et de développement technologique [51, 52].

Le comportement microscopique des électrons dans un solide est le plus commodément schématisé en termes de Structure de Bande (SB) électronique. Pour les Semi-Conducteurs (SC), le profil de la SB est caractérisé par la présence de bandes de valence et de bandes de conduction, dont la plus haute et la plus basse de celles-ci respectivement sont séparées par une bande interdite ou gap énergétique.

A travers l'étude des propriétés électroniques nous souhaitons dans notre étude entre autres, démontrer le potentiel de nos composés $CuXTe_2$ ($X = Al, Ga, In$) pour la conversion Photovoltaïque (PV). Une question essentielle dans le développement de dispositifs SC pour le PV est de concevoir des matériaux avec des caractéristiques souhaitables de structures électroniques, allant des propriétés aussi simples que d'avoir des bandes interdites optimales ou

encore obtenir un positionnement approprié des niveaux de bande par rapport aux autres membres participants (dopants et matériaux d'interfaçage, etc.), jusqu'à des aspects plus compliqués comme avoir une courbature des bandes ainsi que des fonctions d'ondes adéquates pour le transport efficace d'espèces photoexcitées (excitons et porteurs de charge).

IV.3.2 Fondements théoriques :

Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde ($E=f(k)$).

Les solides cristallins réels contiennent environ 10^{24} électrons et ions par cm^3 et en principe tous ces éléments doivent être pris en compte pour construire le potentiel $V(r)$ de l'Hamiltonien. Ce qui est une tâche informatique impossible. Ainsi pour résoudre ce problème, la périodicité de la structure cristalline des solides doit être utilisée [53]. La symétrie périodique du réseau cristallin permet de réduire le problème aux seuls électrons et noyaux ioniques contenus dans la Cellule Unitaire (CU). Celle-ci constitue la plus petite unité de répétition. Ainsi, en résolvant l'hamiltonien de Kohn-Sham (KS) pour les atomes dans la CU, on peut calculer les états propres des électrons pour les solides. Le potentiel effectif, V_{eff} dans l'équation de KS sera maintenant périodique, c.-à-d.:

$$V_{\text{eff}}(r) = V_{\text{eff}}(r + R) \quad (\text{IV.3})$$

Cela pour tous les vecteurs du réseau R du cristal [54].

Le théorème de Bloch dit que les états propres d'un Hamiltonien à une particule, peuvent être écrits comme le produit d'une onde plane et d'une fonction du réseau-périodique [55, 56], de la manière suivante :

$$\Phi_{nk}(r) = e^{ik \cdot r} u_{nk}(r) \quad (\text{IV.4})$$

Où k est le vecteur d'onde indiquant la fonction d'onde et peut être choisi dans la première Zone de Brillouin (ZB) en raison de la symétrie de translation et n est l'indice de bande qui indique les différentes solutions pour un point k donné. Ici, u_{nk} est une fonction avec la périodicité de la maille [55], c'est-à-dire :

$$u_{nk}(r) = u_{nk}(r + R) \quad (\text{IV.5})$$

Si E_{nk} est une valeur propre d'énergie, alors $E_{nk + G}$ est également une valeur propre pour tous les vecteurs G du réseau réciproque [55], c.-à-d.:

$$E_n(k) = E_n(K + G) \quad (\text{IV.6})$$

Ainsi, les valeurs d'énergie sont périodiques dans l'espace réciproque [53].

En utilisant le théorème de Bloch, le problème des électrons infiniment nombreux a été transformé en un problème d'un nombre fini de points k dans la première ZB [56]. Puisque les fonctions d'ondes des points k localisés sont presque identiques, une petite région peut être échantillonnée par un seul point k et la partie électronique de l'énergie totale peut ainsi être calculée, avec une bonne approximation, en utilisant seulement un nombre discret de points k [57].

IV.3.3 Approche de calcul adoptée dans notre étude pour le calcul de la structure de bande :

Les techniques de calcul modernes de simulation telle que la DFT, permettent une description quantitative et qualitative précise des structures électroniques. Ainsi, elles constituent un outil puissant pour dévoiler la corrélation entre les fonctionnalités pertinentes d'un matériau donné avec ses caractéristiques chimiques et structurales sous-jacentes.

Avec les techniques de premiers principes, il existe différents schémas pour échantillonner de manière appropriée la ZB avec un ensemble de points k qui donnent la meilleure estimation de l'intégrale complète, tel que le plan d'échantillonnage à points k de Pack Monkhorst [58]. Dans nos calculs de type DFT, nous avons utilisé un maillage de 40 points k spéciaux dans la partie irréductible de la ZB (voir Figure (I.4)). Nos bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la 1^{ère} ZB sont considérées.

A partir d'un fichier "struct" construit avec nos résultats obtenus des paramètres structuraux à l'équilibre (a , c , u), nous avons obtenu la Structure de Bande (SB) des composés CuXTe_2 ($X = \text{Al, Ga, In}$), en utilisant pour la résolution auto-cohérente des équations de KS une base de fonctions d'ondes de type FP-LAPW [2, 3]. Pour le potentiel d'échange et de corrélation (XC), nous avons employé la version Modifiée du potentiel d'échange proposée par Becke et Johnson par Tran et Blaha (TB-mBJ) [9] couplée à l'approximation WC-GGA. Afin de nous permettre de faire des comparaisons et d'en sortir avec des déductions, nous avons aussi calculé les structures de bandes pour nos composés avec l'approximation semi-locale WC-GGA [5, 6].

Pour les calculs des structures de bandes, les configurations électroniques de valence considérées pour les atomes de nos composé CuXTe_2 ($X = \text{Al, Ga, In}$) ont été établies de la

manière suivante Cu : [Ar] 3d¹⁰ 4s¹, Al : [Ne] 3s² 3p¹, Ga : [Ar] 3d¹⁰ 4s² 4p¹, In : [Ar] 4d¹⁰ 4f¹⁴ 5s² 5p¹ et Te : [Kr] 4d¹⁰ 5s² 5p⁴. Par rapport à la configuration électronique de Cu (3d¹⁰ 4s¹), il convient de noter que les électrons de la couche d de l'élément Cu sont traités comme des électrons de valence, car ils ont une influence directe sur la nature de la bande interdite (direct ou indirect) [59].

Le nombre de bandes à calculer dépendra du comptage des électrons de valence, les approximations d'XC utilisées dans ce travail ((WC-GGA et mBJ-GGA)), comptent 6 électrons de valence par atome de Tellure (l'état 5s² 5p⁴), 11 électrons de valence (les états 3d¹⁰ 4s¹) par atome de Cuivre, et 3 électrons de valence pour l'Indium, le Gallium et l'Aluminium (les états (5s²5p¹) (4s²4p¹) et (3s²3p¹) respectivement). Puisqu'une maille élémentaire pour nos composés CuXTe₂ (X = Al, Ga, In) compte 2 atomes de Cu, 2 atomes de X ((d'Indium, de Gallium ou d'Aluminium)), et 4 atomes de Te, on compte alors pour les trois matériaux CuXTe₂ (X = Al, Ga, In), (22+6+24) = 52 électrons de valence par maille élémentaire qui nous donne 26 bandes de valence à l'état fondamental.

Bien qu'une description complète et précise des propriétés de la SB implique de prendre en compte l'interaction spin-orbite, dans nos calculs entrepris, elle a été négligée [60]. Ce manquement est justifié par la réduction considérable de l'interaction spin - orbite qui est due à la forte covalence des composés à base de Tellure ainsi que de la forte hybridation p-d [61], comme nous le constaterons ultérieurement lors de l'analyse des hybridations impliquées dans la SB.

IV.3.4 Description de la structure de bande obtenue de nos composés CuXTe₂ (X = Al, Ga, In) :

Les structures de bande de nos composés étudiés CuXTe₂ (X = Al, Ga, In) obtenus avec l'approximation mBJ-GGA sont représentées dans la Figure (IV.2), le long des directions de haute symétrie dans la ZB (voir Figure (I.4.b)), suivant le parcours : Z (1/2, 1/2, -1/2) → Γ (0, 0, 0) → X (0, 0, 1/2). Sur les Figures (IV.2.a, b et c) donnant nos structures de bande, le zéro de l'énergie est choisi pour coïncider avec la plus **H**aute **B**ande de **V**alence (HBV) qui se produit au point Γ .

Le profil global des structures de bandes calculées pour nos trois composés étudiés CuXTe₂ (X = Al, Ga, In) sont presque similaires. Pour les trois composés, la plus **H**aute **B**ande de **V**alence (HBV) et la plus **B**asse **B**ande de **C**onduction (BBC) sont situés au point Γ , ce qui montre que nos composés sont des SC à gap directs.

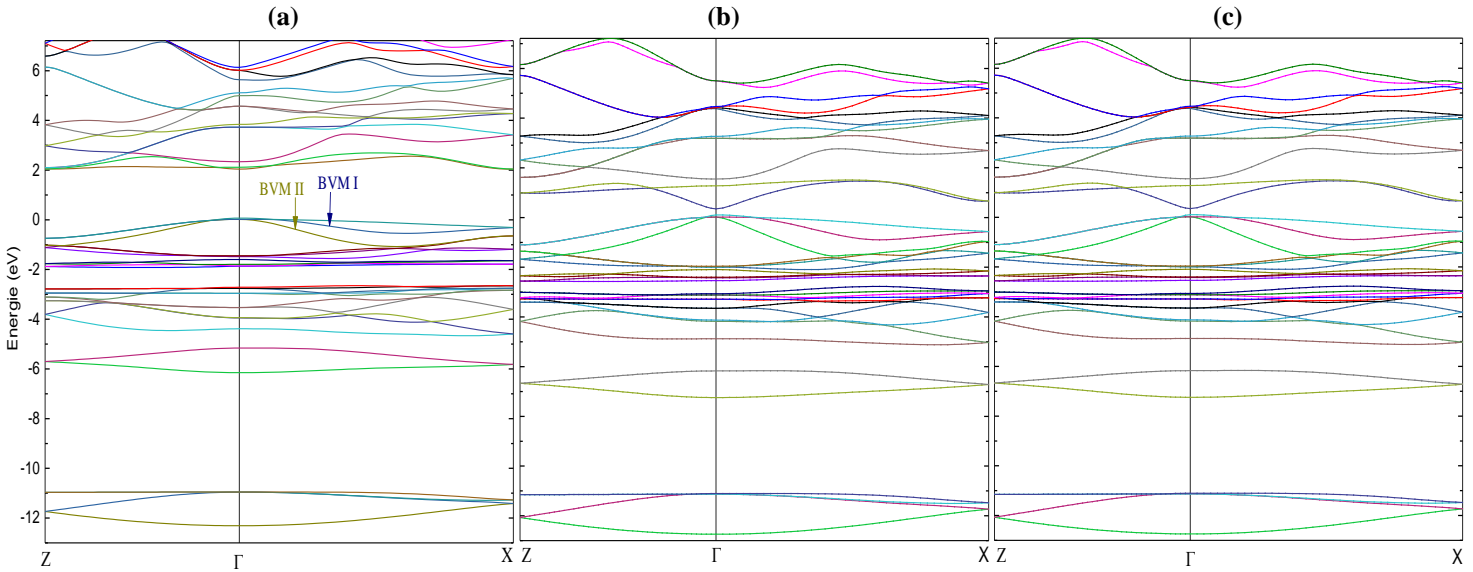


Figure (IV.2): Structure de bande obtenue par l'approximation mBJ-GGA a) CuAlTe₂, b) CuGaTe₂, c) CuInTe₂.

Le voisinage de la plus HBV est composé de bandes presque dégénérées (Nommées **B**ande de **V**alence **M**aximale (BVM) supérieure (I) et BVM inférieure (II), indiquées dans la Figure (IV.2.a)) avec des énergies différentes selon la direction de haute symétrie $\Gamma - X$, alors qu'elles sont dégénérées le long de la direction de haute symétrie $\Gamma - Z$. Dans le cas de la **B**ande de **C**onduction (BC), il n'y a pas de telles bandes dégénérées. Pour tous les composés, la courbure de la BC est beaucoup plus nette et présente une dispersion plus prononcée que celle de la **B**ande de **V**alence (BV), ce qui révèle que la mobilité des électrons est beaucoup plus importante que la mobilité des trous pour nos composés [62]. Pour le composé à base d'Indium, cette différence semble être sensiblement plus grande, elle est particulièrement évidente suivant la direction $\Gamma-X$ de la ZB, ce qui est certainement dû à la faiblesse de la masse effective des porteurs de charges pour le composé CuInTe₂ par rapport à celle des composés CuAlTe₂ et CuGaTe₂.

Par ailleurs, il est intéressant de noter que les structures de bande de nos composés sont constituées de bandes légères et lourdes. Les bandes lumineuses améliorent la mobilité, et les bandes lourdes augmentent souvent le coefficient de Seebeck. Nous pouvons alors conclure que nos composés devraient avoir des facteurs de puissance importants, ce qui est un critère prédéterminant pour de hautes performances dans la conversion thermoélectrique [61, 63].

IV.3.5 Analyse comparative des résultats du gap de nos composés CuXTe₂ (X = Al, Ga, In) :

La propriété la plus fondamentale d'un solide périodique est son énergie de gap fondamentale, qui s'annule pour un métal mais, qui est positive pour les SC comme nos composés ainsi que les divers isolants. En tant que limite non liée d'une série d'excitons, le gap est une énergie d'excitation du solide neutre, qui domine de nombreuses propriétés. Cependant, dans notre formalisme le gap est défini comme une différence des énergies de l'état fondamental. Aussi, comme nous l'avons évoqué auparavant, le gap énergétique est un critère prédéterminant des performances de conversion PV des SC.

Nos résultats de calculs du gap pour les composés CuXTe₂ (X = Al, Ga, In) obtenus par l'utilisation des potentiels mBJ-GGA et WC-GGA sont rassemblés dans le Tableau 2, accompagnés de résultats théoriques [30-32, 64-66] utilisant différents types d'approximations d'XC ainsi que des résultats expérimentaux de I. V. Bodnar *et al* [67, 68].

À partir du Tableau 2, on observe un décalage des gaps obtenus par les différentes approximations d'XC utilisées par rapport aux résultats expérimentaux, y compris ceux obtenus par Hai Xiao *et al* [32, 33], employant des approximations hybrides sophistiquées (B3PW91, B3LYP, HSE06) [45-48].

Tableau 2 : Nos résultats du gap obtenus par les approximations WC-GGA et mBJ-GGA pour nos composés CuXTe₂ (X = Al, Ga, In), accompagnés des résultats théoriques et expérimentaux de la littérature pour la comparaison.

Gap (eV)									
mBJ-GGA		WC-GGA	Autres calculs						Exp
			LDA	TB-mBJ	PBE-GGA	B3PW91	B3LYP	HSE06	
CuAlTe ₂	1.97	1.07	1.87 ^b	0.940 ^e 2.149 ^c	2.25 ^f 1.617 ^c	2.09 ^f	2.07 ^g		2.06 ^h
CuGaTe ₂	1.09	0.24	0.43 ^a	0.950 ^b 1.199 ^c 0.860 ^d	0.088 ^e 0.812 ^c	1.34 ^f	1.12 ^f	1.23 ^g	1.25 ^h
CuInTe ₂	0.77	0.02	0.18 ^a	0.600 ^b 1.043 ^c 0.56 ^d	0.00 ^e 0.71 ^c	1.14 ^f	0.99 ^f	1.01 ^g	0.97 ⁱ

^a [64], ^b Ref [65], ^c [30], ^d [66], ^e Ref [31], ^f Ref [32], ^g Ref [33], ^h Ref [67], ⁱ [68].

L'imprécision des résultats de premiers principes pour la détermination de la bande interdite, trouve son origine dans des limitations internes de la méthode DFT. Nous allons dans ce qui suit expliquer succinctement ces limitations propres à la méthode DFT qui sont la source en grande partie de cet écart.

IV.3.5.1 Les limitations internes de la méthode DFT pour la prédiction du gap :

IV.3.5.1.1 Négligence de la dispersion de phonons dans la DFT :

L'une des raisons principales, est que la DFT ne tient pas compte des effets de la dispersion des phonons dans la SB [69]. En effet, la température conduit à la génération de phonons. La population de phonons ainsi créée engendrera un couplage avec les états électroniques et ainsi conduira à la renormalisation de l'énergie électronique [70]. Dans les calculs DFT on considère généralement que la température est à 0° K, cependant la comparaison de ces calculs avec des données expérimentales nécessite toutefois de prendre en compte les amplitudes de vibration à température nulle ainsi que les effets de la température finie [71]. Malheureusement, l'inclusion de ces effets dans les calculs DFT est encombrante, en raison des complications de calculs liés à la taille de la CU ainsi qu'aux problèmes de convergence du point k [72]. Ainsi, le calcul des coefficients d'interactions électrons-phonons correspondant est difficile et rare, par conséquent, on suppose souvent à tort que la température nulle est équivalente à l'amplitude vibratoire au point zéro [70]. Ainsi, la sous-estimation de nos gaps et ceux de littérature obtenus par la DFT est due en partie à la non-considération des interactions phonon-électrons à 0° K.

IV.3.5.1.2 La DFT est limitée aux états fondamentaux :

Une autre défaillance qui contribue à la prédiction approximative du gap par les calculs ab-initio, est que la méthode conventionnelle DFT est strictement limitée à la description de la densité électronique des états fondamentaux [73]. En effet, les théorèmes de Hohenberg-Kohn (HK) sur lesquels la DFT est basée, sont limités à des états fondamentaux non dégénérés [1]. Lors d'échanges interélectroniques dans une SB, un électron peut être promu de la BV à la BC, laissant ainsi un trou. Dans le cas d'une interaction coulombienne entre cet électron excité et le trou restant, un état liant est formé que l'on nomme communément exciton. Les excitons formés causent des modifications au gap par des effets d'interactions qui consistent principalement en l'attraction entre l'électron et le trou et sa contrepartie d'échange [74].

Le schéma DFT le plus simple pour le calcul de ces énergies d'excitons serait l'évaluation de la différence d'énergie totale entre les états initiaux et finaux. Évidemment, cette méthode peut être appliquée lorsque l'état initial et l'état final sont à la portée de la DFT, c'est-à-dire lorsque les deux états ont l'énergie la plus basse possible pour une symétrie donnée ou un nombre donné d'électrons. Cependant, en général, les états excités sont quasiment impossibles à identifier avec la DFT [75]. En effet, la DFT est une théorie effective à une seule particule, de sorte que les effets multicorps associés à la liaison de l'électron et du trou à un exciton, ne sont pas capturés [76].

En pratique, il n'existe aucune fonction connue qui cartographie la densité de l'état fondamental aux états excités. Ainsi, les états excités et leurs propriétés sont pratiquement inaccessibles par la DFT. Cela constitue aussi une des raisons de l'inadéquation des gaps obtenus par la DFT à ceux obtenus par des méthodes expérimentales.

IV.3.5.2 Manquements des approximations d'XC (semi)-locales pour la prédiction du gap :

À partir du Tableau 2, nous constatons qu'en dépit des limitations de la DFT exprimées précédemment, nos résultats du gap obtenus via l'approximation méta-locale mBJ-GGA [65, 30] comme pour le cas des références [65, 30], ainsi que les gaps obtenus par les potentiels hybrides (B3PW91, B3LYP, HSE06) par Hai Xiao *et al* [32, 33], présentent un écart raisonnable avec les données expérimentales [67, 68]. Tandis que nos résultats du gap obtenus avec l'approximation semi-locale WC-GGA ainsi que ceux de la littérature [30-32, 64, 65] obtenus par les approximations semi-locale PBE-GGA [41, 78] et locale LDA [1, 77], sont largement sous-estimés par rapport aux mesures expérimentales.

Il s'impose maintenant de mettre en évidence les manquements des approximations (semi)-locales (GGA, LDA), qui conduisent à ces sous-estimations exagérées du gap. Ensuite nous expliquerons quelles sont les améliorations apportées aux approximations hybrides et méta-locale (mBJ) qui permettent de pallier à ces manquements, obtenant ainsi de meilleures estimations du gap.

IV.3.5.2.1 Négligence de la discontinuité dérivative :

Strictement parlant, l'énergie du gap est la différence entre l'énergie de la plus BBC et l'énergie de la plus HBV d'un système [79]. Dans notre modèle DFT, le gap est défini comme la

différence entre l'énergie d'excitation et de restitution d'un électron à partir de l'état fondamental neutre des particules N [79, 80] :

$$Eg = (E_{N+1} - E_N) - (E_N - E_{N-1}) \quad (IV.7)$$

Typiquement, l'énergie nécessaire pour exciter un électron d'un système neutre est l'énergie d'ionisation (I) et celle pour restituer un électron est l'affinité électronique (A). Le gap fondamental de l'équation (IV.7), peut donc être réécrit comme ceci : $Eg = I - A$. Ces énergies correspondent également aux orbitales moléculaires inoccupées les plus basses (LUMO) (acronyme anglais : **L**ower **U**noccupied **M**olecular **O**rbital) et aux orbitales moléculaires occupées les plus élevées (HOMO) (acronyme anglais : **H**igher **O**ccupied **M**olecular **O**rbital). Il s'ensuit que le gap fondamental est la différence d'énergie entre le $(N + 1)$ orbitale de Kohn-Sham (KS) d'un système à $(N + 1)$ particules ($\varepsilon_{N+1}^{KS}(N+1)$) et le $N^{ième}$ orbitale de KS d'un system à N particules ($\varepsilon_N^{KS}(N)$) [79, 81] :

$$Eg = \varepsilon_{N+1}^{KS}(N+1) - \varepsilon_N^{KS}(N) \quad (IV.8)$$

Cette expression est basée sur le fait que le A du système à N électrons est égale à la première énergie d' I d'un système à $(N + 1)$ particules ($A_N = I_{N+1}$). Cependant, comme nous l'avons décrit précédemment, la DFT est par construction, une théorie de l'état fondamental [75], quand la notion même de gap nécessite une excitation du système. Ainsi, pour le formalisme KS le système est réduit à N particules non-interagissantes où le gap est défini comme suite :

$$E_g^{KS} = \varepsilon_{N+1}^{KS}(N) - \varepsilon_N^{KS}(N) \quad (IV.9)$$

Où le $\varepsilon_{N+1}^{KS}(N)$ est l'énergie KS de l'orbitale $(N+1)$ d'un système à N particules. Il y a donc une discontinuité entre le gap réel et celui de la DFT lors du passage des nombres entiers de particules de $(N$ à $N+ 1)$, cette discontinuité se manifeste par un saut de l'énergie KS d'une constante positive nommée Δ_{xc} [82-84], comme l'illustre la Figure (IV.3). Effectivement, à partir de cette Figure, le gap correct fondamental est lié au gap KS par l'addition des deux equations (IV.8) et (IV.9), comme suite :

$$Eg = [\varepsilon_{N+1}^{KS}(N) - \varepsilon_N^{KS}(N)] + [\varepsilon_{N+1}^{KS}(N+1) - \varepsilon_N^{KS}(N)] = E_g^{KS} + \Delta_{xc}. \quad (IV.10)$$

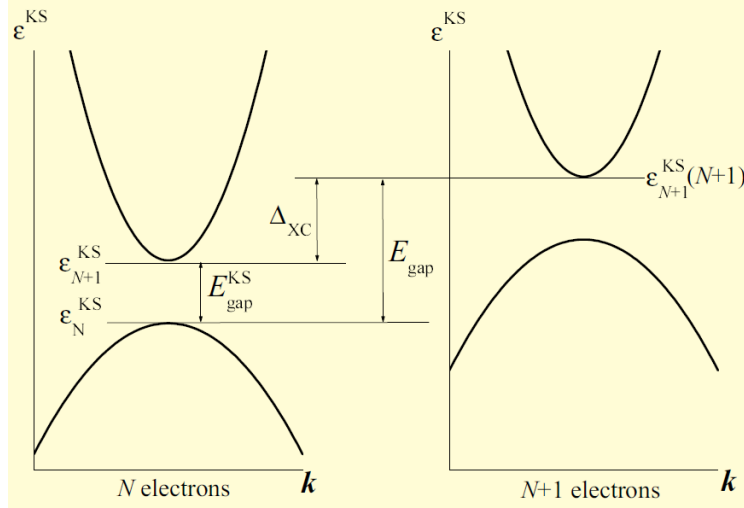


Figure (IV.3) : Illustration du saut énergétique Δ_{xc} lors du passage d'un système à N électrons (gap DFT) au système à $N+1$ électrons (gap réel).

Ainsi, dans la DFT appliquée au formalisme de KS, le gap est la différence des valeurs d'énergies propres de particules uniques et plus l'ajout de la contribution qui provient de la discontinuité Δ_{xc} du potentiel d'XC aux nombres entiers de particules, exprimés par la relation [83] :

$$\Delta_{xc} = E_g - E_g^{KS} = E_{XC}^{N+1}(r) - E_{XC}^N(r) \quad (IV.11) \quad \longleftrightarrow \quad \Delta_{xc} = V_{XC}^{N+1}(r) - V_{XC}^N(r) \quad (IV.12)$$

$$\Delta_{XC} = \lim_{\eta \rightarrow 0} \left(\left. \frac{\delta E_{XC}}{\delta n(r)} \right|_{N+\eta} - \left. \frac{\delta E_{XC}}{\delta n(r)} \right|_{N-\eta} \right) \quad (IV.13)$$

La mauvaise prédiction du gap des approximations standard locales et semi-locales de forme LDA et GGA-simples, telles que celles utilisées dans notre étude (WC-GGA) provient à une certaine mesure au manque de flexibilité de ces approximations pour reproduire correctement l'énergie d'échange et de corrélation (XC) et sa charge dérivative (Δ_{xc}) [85]. Alors que le Δ_{xc} pourrait être petit, des recherches numériques approfondies montrent qu'il est généralement important [86].

Nos gaps pour les composés $CuXTe_2$ ($X = Al, Ga, In$) obtenus par le biais du potentiel semi-local WC-GGA est donc très sous-estimé par rapport aux données expérimentales en partie à cause de la négligence des approximations standard (GGA-simple) pour la discontinuité du potentiel d'échange et de corrélation ($\Delta_{xc}=0$) [85, 87].

Effectivement, selon la Figure (IV.4) [88], qui représente la conséquence importante de l'extension du formalisme DFT aux systèmes avec des nombres de particules fractionnaires;

lorsque le nombre de particules augmente pour une approximation DFT exacte (en rouge) il y a un changement brusque de la pente de la courbe $E_T=f(N)$, dû à la discontinuité dans sa dérivée aux numéros entiers des orbitales occupées [83]. L'énergie totale par rapport au nombre des électrons devrait donc être une fonction linéaire par morceaux. En revanche, en ce qui concerne l'approximation semi-locale simple GGA représentée dans la Figure (IV.4) (en noir), en raison de la négligence de la discontinuité dérivative, la courbe présente un comportement lisse qui est presque quadratique. Cet écart à la condition de linéarité correcte pour les charges fractionnaires à pour origine la tendance des approximations (semi)-locales à délocaliser l'électron ou le trou ajouté [83], ne prenant ainsi pas en compte le saut énergétique du gap provoqué par la discontinuité dérivative ($\Delta\epsilon_c=0$).

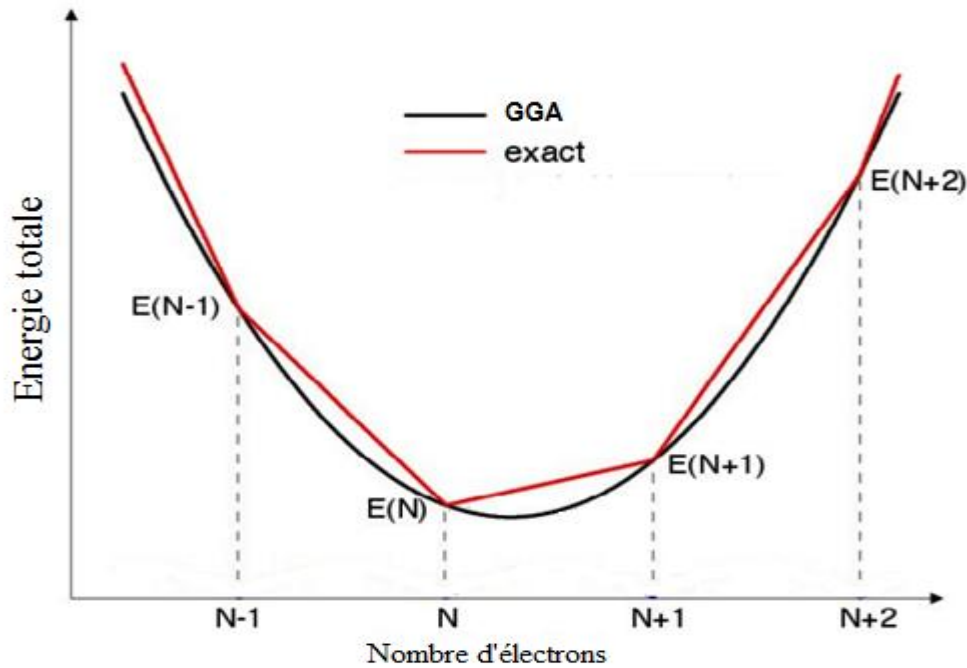


Figure (IV.4) : Schéma de l'énergie totale en fonction du nombre d'électrons N pour un potentiel exact (Rouge) ainsi que celui de la GGA (Noire).

IV.3.5.2.2 La non-suppression de l'erreur de l'auto-interaction

électronique :

La grande sous-estimation des gaps de nos composés CuXTe_2 ($X = \text{Al, Ga, In}$) obtenus dans notre étude avec le potentiel WC-GGA et ceux disponibles dans la littérature (LDA, PBE-GGA) [30, 31, 64] n'a que partiellement pour origine la non-prise en compte de la discontinuité dérivative. En effet concernant les approximations (semi)-locale, il subsiste un autre défaut qui contribue à la large sous-estimation du gap, qui est connue sous l'appellation de l'Erreur d'Auto-Interaction Électronique (EAIE).

a- L'EAIE dans un système à un électron :

Pour comprendre l'origine de cette EAIE, on considère l'exemple d'un système simple à un seul électron comme l'hydrogène. Dans un tel système, l'interaction totale électron-électron devrait être nulle. Cependant, dans la DFT la fonctionnelle de l'énergie totale, exprimé par la relation :

$$E[\rho(r)] = \int \rho(r) V_{\text{ext}}(r) dr + T_s[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad (\text{IV.14})$$

Il a déjà été prouvé aux débuts de la mécanique quantique [89, 90], que l'énergie de Hartree $E_H[\rho(r)]$ de l'équation (VI.14), ne disparaît pas même pour un système à un électron, en raison de l'auto-interaction parasite de l'électron avec lui-même [91], inhérente à celui-ci :

$$E_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (\text{IV.15})$$

L'élimination de cette EAIE exige que l'auto-échange de l'électron ($E_X[\rho(r)]$) doit s'annihiler exactement avec sa contre partie d'énergie de Hartree $E_H[\rho(r)]$ et que la corrélation soit nulle [92]. Ainsi, la condition pour qu'une fonction soit exempte d'auto-interaction à un électron peut être scindée en deux conditions distinctes concernant les composantes d'échange et de corrélation [91] :

$$E_X[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] = 0 \quad (\text{IV.16})$$

$$E_C[\rho(r)] = 0 \quad (\text{IV.17})$$

$E_H[\rho(r)]$ étant une fonction totalement non locale et comme dans la DFT la densité électronique locale est la variable de base [1], la partie diagonale du potentiel de Hartree ($V_H[\rho(r)]$) est nettement supérieure à celle du potentiel d'échange local ($V_X[\rho(r)]$) [93]. Par

conséquent, la plupart des approximations d'échange et de corrélation (XC) (semi)-locales n'annulent pas correctement l'EAIE contenue dans l'énergie $E_H[\rho(r)]$ [92].

C'est la partie non annulé de $E_H[\rho(r)]$ qui provoque le phénomène d'EAIE. On peut aussi énoncer que c'est la dépendance locale de la densité électronique à une seule particule des approximations d'XC (semi)-locale dans la DFT qui est responsable de l'EAIE. En effet, dans toute théorie où le terme d'échange est exact est non-local, comme celui de **H**artree-**F**ock (HF) [94], la partie d'auto-échange contrebalance parfaitement la contribution de Hartree, ne donnant ainsi lieu à aucun problème d'EAIE [93].

L'EAIE portera son influence sur les états occupés de la BV, car si un état n'est pas occupé il ne contribue pas à la densité et par conséquent il n'est pas concerné par l'EAIE. L'effet de l'EAIE consiste à délocaliser les états occupés fortement corrélés de la BV (les états 3d du Cu de nos composés CuXTe_2), provoquant l'augmentation de l'énergie de la BV et réduisant ainsi le gap [95].

b- L'EAIE dans un système à plusieurs électrons :

Si L'EAIE n'apparaissait que dans des systèmes à un électron, il serait facile de la corriger : on peut évaluer explicitement les termes d'auto-interaction parasites et les supprimer. Mais le problème se manifeste aussi dans les systèmes à plusieurs électrons [91]. Malheureusement, l'EAIE est beaucoup plus difficile à quantifier dans un système à plusieurs électrons. Ceci est dû à l'une des affirmations centrales de la mécanique quantique : dans un système à plusieurs particules en interaction, il n'est pas possible de distinguer entre les particules uniques [96]. Il n'y a pas de définition unique et générale de l'EAIE et aucun moyen unique de la corriger [97]. En revanche, l'étude de systèmes chargés de manière fractionnée permet d'avoir un aperçu des effets sur le gap de de l'EAIE sur la délocalisation des états occupés fortement corrélés présents avec l'utilisation des approximations d'XC (semi)-locale [98], ainsi que formuler des conditions pour la conception de fonctionnelles d'XC plus pertinente pour de meilleures prédictions des gaps.

Sachant que le gap fondamental $E_{gap}^{integer}$ d'un SC à N électrons est défini en tant que différences d'énergies à partir de points entiers :

$$E_{gap}^{integer} = (E_{N_0+1} - E_{N_0}) - (E_{N_0} - E_{N_0-1}) = I - A \quad (\text{IV.18})$$

Par ailleurs, pour un système avec un nombre fractionnaire d'électrons $N_0 + \delta N$, avec $0 < \delta N < 1$, il est bien connu que dans une théorie de la fonctionnelle exacte que l'énergie exacte de

l'atome en fonction du nombre de particules est une interpolation linéaire entre les entiers [83, 99], de la manière suivante:

$$E_v(N_0 + \delta N) = (1 - \delta N)E_v(N_0) + \delta NE_v(N_0 + 1) \quad (\text{IV.19})$$

On peut alors énoncer que dans une théorie de la fonctionnelle exacte, le gap fondamental $E_{gap}^{integer}$ est équivalent à l'expression du gap dérivative E_{gap}^{deriv} :

$$E_{gap}^{integer} = E_{gap}^{deriv} \quad (\text{IV.20}) \quad \& \quad E_{gap}^{deriv} = \lim_{\delta N \rightarrow 0} \left[\frac{\partial E_v}{\partial N} \Big|_{N_0 + \delta N} - \frac{\partial E_v}{\partial N} \Big|_{N_0 - \delta N} \right] = I - A \quad (\text{IV.21})$$

Ceci est vrai pour une fonctionnelle exacte telle que la fonctionnelle de HF où la variable de base est orbitalaire [87, 100], mais cela ne l'est pas pour la fonctionnelle KS de la DFT. En effet, les expressions pour les dérivés sur le côté droit de l'équation sont différentes pour différents types de fonctionnelles d'XC de la DFT [84]. Dans le cas où Exc est une fonctionnelle explicite et locale de ρ , telle que l'approximation LDA ou l'approximation GGA, alors E_{gap}^{deriv} s'écrit [101]:

$$E_{gap}^{deriv} = E_{gap}^{KS} + \left[\frac{\partial E_{XC}}{\partial N} \Big|_{N+\delta} - \frac{\partial E_{XC}}{\partial N} \Big|_{N-\delta} \right] \quad (\text{IV.22})$$

Comme nous l'avons indiqué précédemment le second terme de l'équation concerne la discontinuité dérivative de l'énergie d'XC (Δ_{XC}). Cependant, il a été démontré qu'il y'a une autre contribution qui est celle de l'écart à la linéarité ($\Delta_{Straight}$) même si $\Delta_{XC}=0$, où le terme $\Delta_{Straight}$ est lié au problème de délocalisations provoqué par l'EAIE [84].

Autrement dit, nous pouvons énoncer que:

$$E_{gap}^{deriv} = E_{gap}^{KS} + \Delta \quad (\text{IV.22}) \quad \& \quad \Delta = \Delta_{XC} + \Delta_{straight} \quad (\text{IV.23})$$

En effet, en étudiant le comportement de l'énergie totale en fonction du nombre d'électrons, nous pouvons démontrer la présence de la contribution $\Delta_{straight}$ provoquée par l'EAIE dans les approximations d'XC (semi)-locales de la DFT. Pour ce faire, nous considérons un système de référence d'états fondamentaux non interagissant, dans lequel nous autorisons l'occupation des orbitales, de manière à faire varier le nombre d'électrons en douceur [98]. Les résultats de calculs auto-cohérents de l'énergie à des nombres fractionnaires d'électrons obtenus avec l'utilisation d'une fonctionnelle exacte, ainsi qu'avec les deux fonctionnelles : d'XC semi-locale GGA et d'échange non-locale de HF, sont comparés sur la Figure (IV.5) [102, 103].

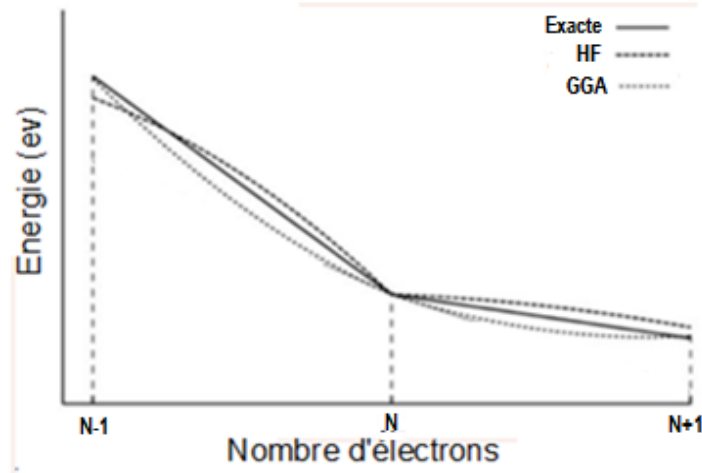


Figure (IV.5) : Comparaison de calculs auto cohérents de l'énergie de l'état fondamental à des nombres fractionnaires d'électrons pour les trois fonctionnelles : Exacte, GGA, d'échange de Hartree Fock.

Comme le montre la Figure (IV.5), avec une fonctionnelle exacte, le tracé de l'énergie de l'état fondamental E par rapport à N est linéaire entre deux entiers ($\Delta_{\text{straight}}=0$) [85, 87], ce qui signifie que les dérivées de l'énergie par rapport à la charge fractionnaire donnent l'énergie d'ionisation (I) et l'Affinité électronique (A) exacte, aboutissant à une estimation correcte du gap ($E_g=I-A$) [104]. Toutes fonctions présentant un écart à ce comportement linéaire exact, obtiennent ces dérivées incorrectes, ce qui conduit à une mauvaise prédiction du gap.

À partir de la Figure (IV.5), on observe que l'approximation semi-locale GGA donne de bonnes estimations des énergies de l'état fondamental aux nombres entiers de particules. Cependant, la GGA est incorrectement de forme convexe entre les entiers par rapport au comportement linéaire de la fonctionnelle exacte ($\Delta_{\text{straight}}<0$). On peut en conclure que les dérivées de l'énergie par rapport à la charge fractionnaire donneront une valeur sur-estimée de A, conduisant à la sous-estimation du gap. Cette déviation à la condition de linéarité de l'approximation d'XC semi-locale GGA ($\Delta_{\text{straight}}<0$), est due aux effets d'EAIE qui provoque un phénomène de délocalisation des états occupés fortement corrélés de la BV, forçant l'élévation de la plus HBV et réduisant ainsi le gap.

Aussi à partir de la Figure (IV.5), le cas de l'approximation d'échange non-locale de HF est très différente, car les valeurs d'énergies aux nombres entiers ne sont pas aussi précises en raison de l'absence de corrélation. D'autre part, la fonctionnelle de HF affiche une forme concave entre les entiers par rapport au comportement linéaire de la fonctionnelle exacte ($\Delta_{\text{straight}}>0$). Ces deux erreurs s'annulent dans une certaine mesure dans la prédiction de I mais s'ajoutent dans le calcul de A [98]. Ce qui révèle qu'avec la fonctionnelle de HF, la valeur de I sera à peu près

juste mais la prédiction de A est sous-estimé, conduisant à une surestimation du gap [107]. Le terme d'auto-échange négatif présent dans le Hamiltonien à une particule de la méthode HF annule complètement les effets de délocalisation provoqués par l'EAIE en ce qui concerne les états de la BV. Cependant, pour les systèmes à plus d'un électron, l'EAIE subsiste encore et porte son influence plutôt sur les états occupés de la BC, entraînant leurs localisations. Ce qui conduit à l'augmentation de la plus BBC, à l'origine de la surestimation du gap par l'approximation HF [108].

IV.3.5.3 Solutions aux manquements des approximations (semi)-locales pour la prédiction du gap :

IV.3.5.3.1 Solution des approximations d'XC hybrides :

A partir des constats émis précédemment, concernant les effets de localisation/délocalisation sur la SB et qui conduisent à de mauvaises estimations du gap par les approximations (semi)-locales (délocalisation) et HF (localisation). Il a été prouvé empiriquement que les approximations dites hybrides [21, 22, 109], obtenues par l'introduction d'un pourcentage du terme d'échange non-locale de HF dans les fonctionnelles d'XC semi-locales de la DFT, conduisent partiellement à l'annulation mutuelle entre les effets de délocalisation des états de la BV des approximations d'XC semi-locales et de localisation des états de la BC de l'approximation non-locale de HF [91]. En effet, l'ajout d'un pourcentage non-local d'HF donnera un terme d'échange plus exact pour les approximations d'XC semi-locales, permettant la quasi suppression des EAIE contenue dans le potentiel de Hartree [110, 111]. D'autre part, la contribution d'échange non-locale de HF prend en compte le saut énergétique provoqué par la discontinuité dérivative de l'énergie d'XC (Δ_{XC}) [112]. Grâce à la correction des manquements des approximations d'XC (semi)-locale, les approximations hybrides donnent des prédictions de gaps avec de meilleures précisions que les approximations standard (semi)-locale [113, 114].

Effectivement, le Tableau 2, montre de manière évidente que les approximations hybrides régulières utilisées par Hai Xaio *et al* [32] (B3PW91 [45], B3LYP [46]) aboutissent à des résultats de gap de bien meilleurs en précision que ceux obtenus dans d'autres travaux [30, 31, 64] via des approximations (semi)-locales (LDA, WC-GGA et PBE-GGA).

Aussi à partir du Tableau 2, il est intéressant de noter qu'entre les deux approximations hybrides régulières, la B3LYP (hybride modernisée) donne de meilleurs résultats du gap que la B3PW91 (hybride ancienne) pour nos composés étudiés. En effet, la B3LYP traite l'énergie de corrélation de manière différente. Tandis que dans la B3PW91, l'énergie de corrélation est

traitée comme une fonction locale, dans la B3LYP il y'a modification de l'énergie de corrélation de manière à avoir une meilleur prédiction du gap [115].

L'approximation hybride non-régulière de Heyd, Scuseria et Ernzerhof (HSE06) [47, 48] utilisée par Hai Xiao [33] donne les résultats du gap les plus proches des données expérimentales pour nos composés étudiés CuXTe₂ (X = Al, Ga, In). En effet, la fonctionnelle hybride écrantée HSE06 utilise un potentiel de Coulomb écranté, qui ne prend pas en compte les interactions d'échange à longue portée [47]. Par conséquent, seule la composante à courte portée de l'échange de HF est intégrée dans l'énergie d'XC [116]. Ainsi, le calcul de la bande interdite avec l'approximation HSE06 est plus précis et consomme moins de temps de calcul [117] que les fonctionnelles hybrides régulières (B3PW91, B3LYP) [118]. Cependant, contrairement aux approximations hybrides (B3PW91, B3LYP) et méta-locale mBJ, un effort supplémentaire est nécessaire pour obtenir le meilleur choix possible pour le paramètre d'écrantage [3] qui dépend de manière générale du système étudié [119].

IV.3.5.3.2 Solution de l'approximation méta-locale mBJ :

Dans notre étude nous avons aussi fait le choix d'utiliser l'approximation d'échange de Beck et Johnson modifié par Tran et Blaha (méta-locale mBJ) accouplée à l'approximation XC GGA. A partir du Tableau 2, nous pouvons voir que nos résultats du gap obtenus via l'approximation d'XC mBJ-GGA pour nos composés étudiés sont assez proches des résultats expérimentaux [67, 68], également aux résultats des approximations d'XC hybrides [32] et contrairement aux résultats des approximations d'XC (semi)-locale largement sous-estimés [30, 31, 64].

L'idée de base de Becke Johnson (BJ) [8], est de développer des fonctionnelles d'échange qui pourraient incorporer des informations méta-locales supplémentaires, en l'occurrence, la densité d'énergie cinétique (Laplacien de la densité t_{σ}) [120].

Tran et Blaha [9], ont par la suite présenté une modification de la fonctionnelle BJ par l'introduction d'un paramètre c , qui permet de changer les poids relatifs des différents termes dans le potentiel BJ. Le c dépend du volume de la cellule et de paramètres libres (α , β) dont les valeurs sont obtenues selon un ajustement aux données expérimentales [9]. Ainsi, le potentiel d'échange TB-mBJ s'écrit :

$$v_{x,\sigma}^{mBJ}(\vec{r}) = c v_{x,\sigma}^{BR}(\vec{r}) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{\tau_{\sigma}(\vec{r})}{\rho_{\sigma}(\vec{r})}} \quad (\text{IV.24})$$

Où $v_{x,\sigma}^{BR}(\vec{r})$ est le potentiel d'échange de Becke-Roussel (BR) [121], $\rho_{\sigma}(r)$ est la densité électronique et $t_{\sigma}(r)$ est la densité d'énergie cinétique méta-locale incorporé.

Il à été démontré par R. Armiento *et al.* [122], qu'en raison de la présence du terme $v_{x,\sigma}^{BR}(\vec{r})$, le potentiel d'échange mBJ permet de ne pas négliger la discontinuité dérivative ($\Delta x_c \neq 0$). Ce qui est un résultat important puisque seules des quantités semi-locales sont utilisées. De plus, le potentiel BR est pris égal au potentiel de Slater qui représente la moyenne du potentiel d'échange exacte de Hartree Fock (HF) [123], éliminant ainsi l'EAIE. Ainsi, la diagonalisation de l'Hamiltonien donnera des valeurs propres précises, de sorte que les gaps des matériaux calculés via le mBJ seront en bon accord avec les données expérimentales.

Cependant, il est important de noter que certes, l'approximation d'XC mBJ-GGA est très précise pour les calculs de structure électronique, mais contrairement aux approximations (semi)-locale (LDA et GGA-simple), ce potentiel ne peut pas être utilisé pour le calcul des forces qui agissent sur les noyaux et atomes comme requis pour l'optimisation de la géométrie [18]. En effet, dans le cas des approximations standards, la fonctionnelle d'énergie est d'abord approximée et le potentiel est ensuite déterminé comme une dérivée fonctionnelle énergétique [1, 5]:

$$V_{xc} = \left(\frac{\delta E_{xc} |n\rangle}{\delta n} \right) \quad (IV.25)$$

Mais, le potentiel d'échange mBJ a été construit à l'origine comme un potentiel approximatif et ne peut donc pas être obtenu comme dérivée d'une fonction d'énergie [124, 125].

En résumé, notre utilisation de l'approximation d'XC mBJ-GGA est le choix le plus judicieux, car cette approximation permet d'obtenir un gap très correct, tels que ceux obtenus par les approximations hybrides régulières (B3LYP, B3PW91), mais avec un temps de calcul comparable à celui consommé par les approximations standards (LDA, GGA) [18, 19, 117]. En résumé l'approximation d'XC mBJ-GGA est idéale pour le calcul du gap de nos composés CuXTe_2 ($X = \text{Al, Ga, In}$) car elle allie précision de calcul et rapidité d'exécution.

IV.3.6 Analyse de la tendance du gap du $\text{CuAlTe}_2 \rightarrow \text{CuGaTe}_2 \rightarrow \text{CuInTe}_2$:

D'après le Tableau 2, nous pouvons observer que le gap de nos composés étudiés diminue selon la séquence $\text{CuAlTe}_2 \rightarrow \text{CuGaTe}_2 \rightarrow \text{CuInTe}_2$, ce qui est en concordance avec les résultats

expérimentaux et théoriques rapportés dans la littérature [64-66, 30-33]. Nous allons mettre en évidence les raisons qui ont conduit à une telle réduction du gap.

Comme nous l'avons conclu dans la section qui discute les propriétés structurales, lors de l'analyse de la tendance des paramètres structuraux (a , c , u , d , B) à partir du $\text{CuAlTe}_2 \rightarrow \text{CuGaTe}_2 \rightarrow \text{CuInTe}_2$. À savoir, l'augmentation du rayon atomique X (Rat_{In} (155 pm) $>$ Rat_{Ga} (130 pm) $>$ Rat_{Al} (125 pm)), produit une élongation des longueurs de liaisons des plus proches voisins d_{X-Te} ($d_{In-Te} > d_{Ga-Te} > d_{Al-Te}$), dans les tétraèdres réguliers avec le remplacement de X suivant l'ordre $\text{Al} \rightarrow \text{Ga} \rightarrow \text{In}$ dans le CuXTe_2 . Cette élongation de d_{X-Te} implique une diminution des forces de liaisons entre les éléments X et Te. En effet, le module de compressibilité B qui est par définition une mesure de la force de liaisons entre proches voisins, présente une tendance décroissante ($B_{\text{CuAlTe}_2} > B_{\text{CuGaTe}_2} > B_{\text{CuInTe}_2}$).

Ainsi, nous pouvons expliquer la réduction du gap, en ce référant au principe de base reliant le comportement de B d'un matériau aux caractéristiques de sa SB électronique. Ce principe stipule que l'affaiblissement des liaisons des plus proches voisins (réduction de B), produit une plus petite séparation énergétique entre les états liants et anti liants de la SB [126]. Effectivement, grâce à la représentation de la distribution de la densité des états partielle (P-DOS) dominant dans nos composés CuXTe_2 ($X = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) affiché dans la Figure (IV.6), la relation entre B et le déplacement des états liants et anti liants dans la SB est vérifiée et permet d'expliquer sous un certain aspect la réduction du gap de nos composés suivant la séquence $\text{CuAlTe}_2 \rightarrow \text{CuGaTe}_2 \rightarrow \text{CuInTe}_2$.

Par ailleurs, comme nous pouvons le constater à partir de la Figure (IV.6), la partie la plus HBV est dominée par la participation de l'hybridation entre les états Cu-d et Te-p et les contributions des états de X ne sont que mineures. On peut conclure que la plus HBV ne subira pas une modification significative par le remplacement de l'élément X. Alors que, la partie de la plus BBC est principalement constitué de l'hybridation entre les états X-s ($X = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) et Te-p. Ainsi, la réduction du gap provient principalement des modifications subites dans la plus BBC lors du remplacement X dans le CuXTe_2 . En effet avec la substitution de X dans le CuXTe_2 ($\text{Al} \rightarrow \text{Ga} \rightarrow \text{In}$), on observe dans la plus BBC de la Figure (IV.6), que les P-DOS des états X-s et Te-p subissent un élargissement de $\text{Al} \rightarrow \text{Ga} \rightarrow \text{In}$, qui aura pour effet un abaissement considérable de la plus BBC vers l'énergie de Fermi, provoquant ainsi la réduction du gap. La plus HBV, participe aussi mais à une infime mesure à la réduction du gap, car elle subit une légère élévation vers l'énergie de Fermi, en raison de la compression des P-DOS Cu-d et Te-p, à partir du $\text{CuAlTe}_2 \rightarrow \text{CuGaTe}_2 \rightarrow \text{CuInTe}_2$.

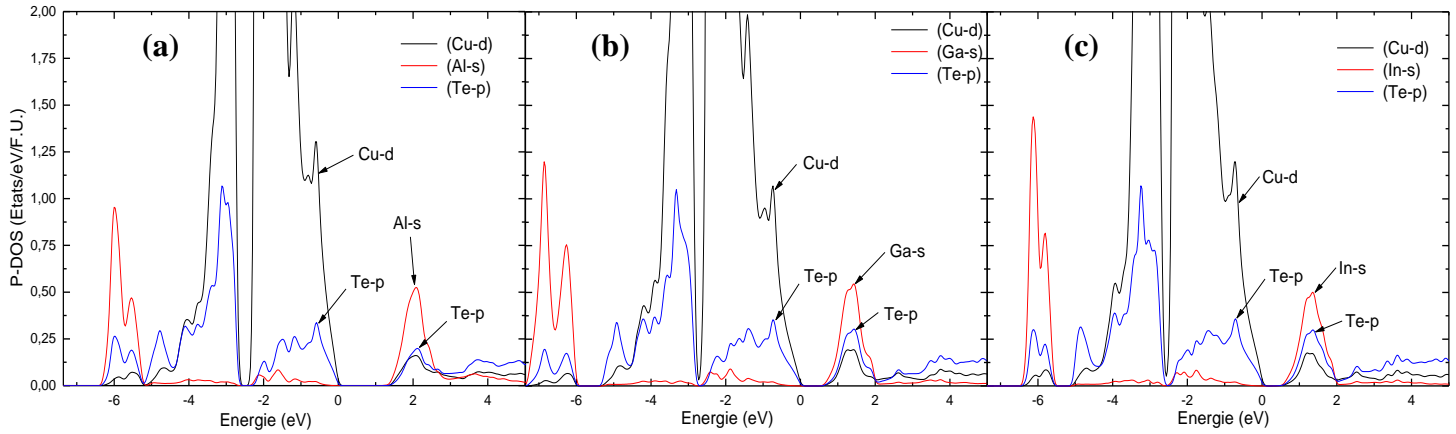


Figure (IV.6) : Distribution des densités partielles (P-DOS : Cu-d, X-s, Te-p) pour le (a) CuAlTe₂, (b) CuGaTe₂ et le (c) CuInTe₂.

L'analyse des modifications subies par les états X-s et Te-p de la plus BBC, conduisant à la réduction du gap est compatible avec la tendance de B , qui traduit un affaiblissement des forces des liaisons entre les états X-s et Te-p, avec la substitution de X selon l'ordre Al → Ga → In dans le CuXTe₂.

De surcroît, il est important d'indiquer que la différence d'électronégativité entre les éléments Al, Ga³⁺ et In³⁺, contribue également et a une certaine mesure à cette réduction du gap de nos composés CuXTe₂ (X = Al, Ga, In) [127].

IV.3.7 Étude de la distribution de la densité des états partielle:

La quantité qui représente le nombre d'états d'électrons ou de trous autorisés par unité de volume à une énergie donnée est appelée densité des états (DOS). Autrement dit, le DOS d'un système peut être défini comme le nombre d'états par intervalle d'énergie. Pour un système donné, une DOS élevée à un niveau d'énergie spécifique signifie qu'il y a beaucoup d'états disponibles pour l'occupation (BC, BV) et zéro DOS signifie qu'aucun état ne peut être occupé à ce niveau d'énergie (Bande interdite).

Les contributions qualifiées de densité d'états partielle (P-DOS) caractérisent l'apport à la densité d'états totale des différentes orbitales atomiques. Le P-DOS est obtenue par le biais de la décomposition de la densité d'états totale en orbitales atomique (s, p, d, f). Pour cela, on définit pour chaque atome une sphère de rayon à l'intérieur de laquelle on projette la densité électronique sur des harmoniques sphériques de type s, p, d, ou f. Les projections des densités des états totaux dépendent des rayons des sphères sur lesquelles sont projetées les densités d'états partielles et ne donnent donc accès qu'à une information qualitative [128].

L'analyse de la densité des états partielle nous permettra d'identifier les différentes liaisons chimiques entre les états atomiques de notre système étudié, qui sont à l'origine de chaque bande présente dans les différents intervalles énergétiques de la SB électronique. En plus de nous donner une meilleure idée de la distribution des états de notre système, le P-DOS résultant est important pour l'étude des caractéristiques de transport optoélectronique [129], comme le calcul des probabilités de transitions optiques entre les états [130] et / ou des taux de transition lors de l'absorption et de l'émission de lumière [131]. D'autres propriétés des matériaux comme la susceptibilité paramagnétique [132] ainsi que la chaleur spécifique [133] dépendent des caractéristiques de la densité des états partielle (P-DOS). Il est aussi important d'indiquer que le P-DOS est une quantité qui est d'une grande utilité en physique expérimentale [134], étant donné qu'elle est directement mesurable, contrairement à la fonction d'onde qui elle n'est pas mesurable ou calculable pour des structures de grosse taille.

Avec la base formée FP-LAPW adoptée dans notre étude, la densité d'état totale peut être décomposée en deux parties : la partie interstitielle ($N_I(\varepsilon)$) et la partie des harmoniques sphériques ($N_{MT}(\varepsilon)$). Si on part de l'équation maitresse de la densité totale [135] :

$$N(\varepsilon) = \sum_{\vec{i}\vec{k}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\vec{i}\vec{k}}) \quad (\text{IV.26})$$

L'expression de la densité partielle est obtenue à partir de l'équation (IV.26) par insertion de l'identité ($1 = \langle \Psi_{\vec{i}\vec{k}} | \Psi_{\vec{i}\vec{k}} \rangle$). En divisant cette intégrale en deux : une sur le domaine Muffin-Tin (MT) (harmonique sphérique) et une autre sur le domaine Interstitielle I (Ondes planes). Notamment à l'intérieur de la sphère MT l'équation des orbitales Khon-Sham peut être élargie de la manière suivante [136] :

$$|\Psi_{\vec{i}\vec{k}}\rangle = \sum_{lm} \phi_{lm}^{\alpha\vec{i}\vec{k}}(r) Y_{lm}(\vec{K}) \quad (\text{IV.27})$$

L'équation (IV.26) devient :

$$\begin{aligned} N(\varepsilon) &= \sum_{\vec{i}\vec{k}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\vec{i}\vec{k}}) \langle \Psi_{\vec{i}\vec{k}} | \Psi_{\vec{i}\vec{k}} \rangle = \sum_{\vec{i}\vec{k}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\vec{i}\vec{k}}) \left(\langle \Psi_{\vec{i}\vec{k}} | \Psi_{\vec{i}\vec{k}} \rangle_{MT} + \langle \Psi_{\vec{i}\vec{k}} | \Psi_{\vec{i}\vec{k}} \rangle_I \right) \\ &= N_{MT}(\varepsilon) + N_I(\varepsilon) \end{aligned} \quad (\text{IV.28})$$

En utilisant l'expansion (IV.27) la partie MT de l'équation (IV.28) est exprimée comme suit :

$$N_{MT}(\varepsilon) = \sum_{\vec{i}\vec{k}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\vec{i}\vec{k}}) \sum_{\alpha} \sum_{lm} \int_0^{R_{\alpha}} \left| \phi_{lm}^{\alpha\vec{i}\vec{k}}(r) \right|^2 r^2 dr = \sum_{\alpha} \sum_{lm} N_{MT}^{\alpha lm}(\varepsilon) \quad (\text{IV.29})$$

$$\text{Où } N_{MT}^{alm}(\varepsilon) = \sum_{i\vec{k}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{i\vec{k}}) C_{lm}^{ai\vec{k}} \quad \text{et} \quad C_{lm}^{ai\vec{k}} = \int_0^{R_\alpha} \left| \phi_{lm}^{ai\vec{k}}(r) \right|^2 r^2 dr$$

$C_{lm}^{ai\vec{k}}$ est dite « La bande des caractères avec R_α est le rayon MT. $N_{MT}(\varepsilon)$ est appelé le nombre d'états disponibles par unité d'énergie dans une CU à l'énergie ε relative à la sphère MT présentant des harmoniques sphériques de nombre quantique azimutal (l).

De la même façon, $NI(\varepsilon)$ est la densité d'état dans la région interstitielle où les ondes sont de nature plane et ne font pas intervenir le nombre quantique azimutal.

Les résultats des calculs obtenus de la densité des états totale et partielle (T-DOS et P-DOS) pour nos composés CuXTe_2 ($X = \text{Al, Ga, In}$), sont illustrés sur la Figure (IV.7).

Les caractéristiques qualitatives et quantitatives des contributions des P-DOS des différents orbitales atomiques sont les mêmes pour chaque intervalle énergétique pour nos trois composés étudiés CuXTe_2 ($X = \text{Al, Ga, In}$). De ce fait, pour représenter globalement les composés CuXTe_2 ($X = \text{Al, Ga, In}$), nous analyserons la participation des hybridations uniquement pour le composé CuAlTe_2 .

Nous pouvons constater à partir de la Figure (IV.7), que la densité d'états et à fortiori la SB, est composée énergétiquement de trois parties principales distinctes où le DOS n'est pas nulle. La partie P1 est la région de cœur qui concerne les états de cœur, la partie P2 est la région de valence qui concerne les états de valence et ainsi que la partie P3 qui est la région de conduction qui concerne les états de conduction. Ces régions sont séparées par des intervalles où le DOS est nul. La région de cœur est celle qui est située énergétiquement au plus bas de la BV, occupant l'intervalle d'énergie de -12,61 à -10,93 eV. Cette région est constituée principalement de l'hybridation entre les éléments Te et Al, avec une forte contribution des états Te-s et une participation relativement faible des états s et p de Al.

La région de valence qui s'étale à partir de l'énergie -6,44 eV jusqu'à l'énergie de Fermi est subdivisé en trois parties, que nous avons nommé; (i) la bande basse, (ii) la bande intermédiaire et (iii) la bande haute de la région de valence.

La bande basse de la région de valence est située dans la gamme énergétique s'étalant de -6,44 jusqu'à -5,21 eV, cette bande trouve son origine de l'hybridation entre les deux éléments Al et Te, avec une forte participation des états Al-s et à une moindre mesure celle des états Te-p.

CHAPITRE IV : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

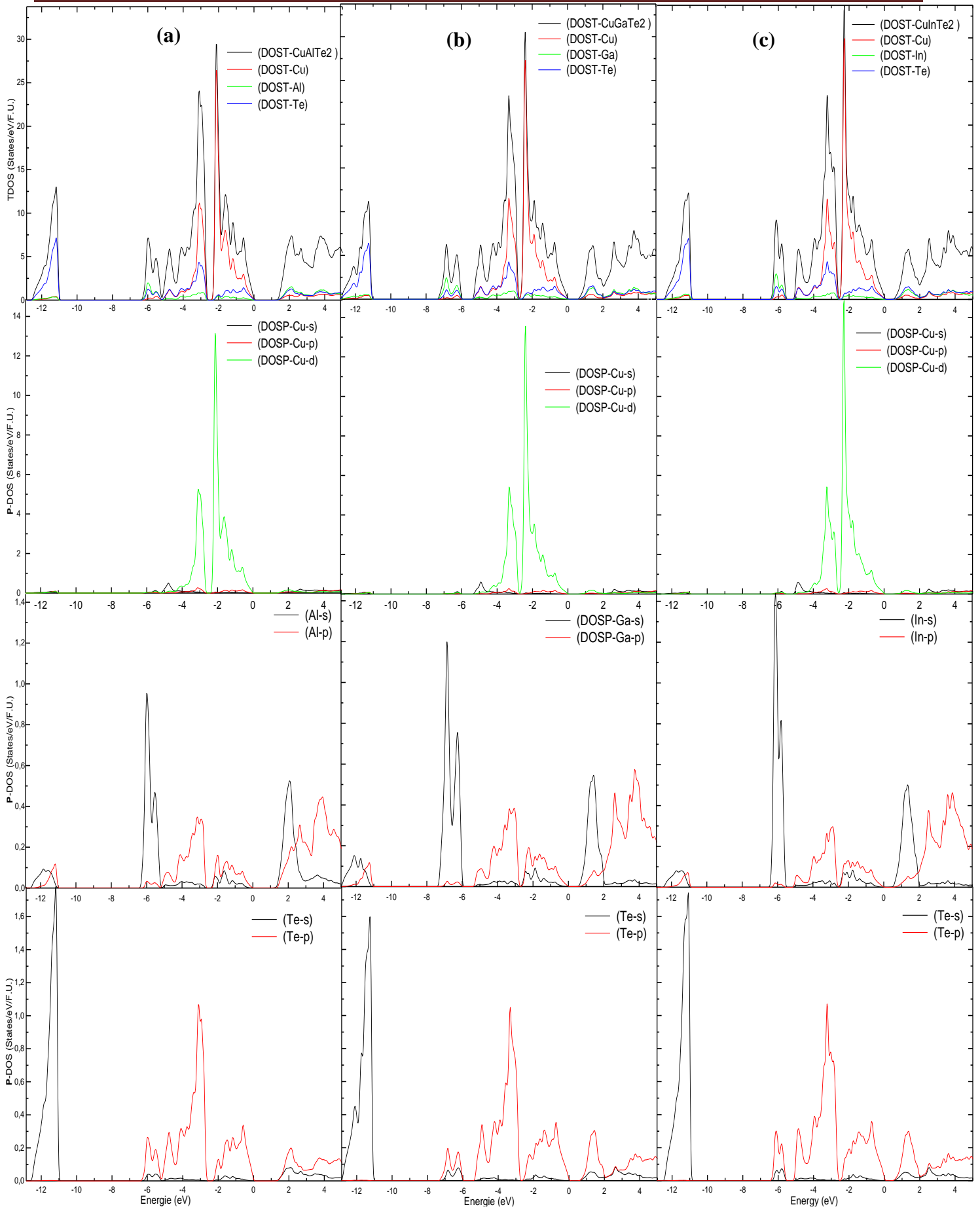


Figure. (IV.7) : Contributions de la densité des états : totale et partielle (T-DOS, P-DOS) avec la WC-GGA pour le a) CuAlTe₂, b) CuGaTe₂ et le c) CuInTe₂.

La bande intermédiaire de la région de valence occupe la gamme énergétique qui débute de -5.21 jusqu'à -2.54 eV, elle est formée par l'hybridation des éléments Cu et du chalcogène Te, avec une dominante implication des états Cu-d et une faible participation des états p de Te.

La bande haute de la région de valence localisée dans la gamme énergétique s'étalant de -2,43 eV jusqu'à l'énergie de Fermi, est aussi constituée par l'hybridation entre les éléments Cu et Te, avec toujours un fort apport des états Cu-d par rapport aux états Te-p. Cette partie est la bande anti liante de hybridation Cu-Te, sa contre partie liante est présente dans la bande intermédiaire de la région de valence.

Il est surprenant de constater qu'il existe une discontinuité entre la bande intermédiaire et la bande haute de la région de valence où le P-DOS est nulle. Ce gap de valence résulte de l'hybridation des états Cu-d et Te-P, comme le montre la Figure (IV.8). En effet, l'orbitale Cu-d se situe à un niveau énergétique bien plus supérieur à celui de l'état Te-p, ce qui crée une bande interdite quand ces deux éléments se lient. Il a été rapporté par O. Rubel *et al* [137], que si la largeur de la bande haute de la région de valence n'excède pas la valeur du gap optique de nos SC CuXTe_2 (X = Al, Ga, In), alors nos composés pourraient manifester le phénomène de multiplication exclusive d'avalanche électronique. Cette caractéristique placerait nos composés comme potentiels candidats en vue de leurs utilisations dans les dispositifs photorécepteurs à haute sensibilité [138-140].

En ce qui concerne la BC, elle est constituée de deux parties, la première partie s'étalant de 1.18 jusqu'à 2.41 eV, est caractérisée par une hybridation entre les atomes Al et Te, avec une prédominance des états Al-s par rapport aux états p de Te. Cette première partie représente la partie anti liante de la liaison entre Al et Te, sa contre partie liante est située dans la bande basse de la région de valence. La deuxième partie de la bande conduction situé depuis l'énergie 2,41 eV, reflète aussi l'hybridation entre les éléments Al et Te, mais celle-ci présente une participation importante des états Al-p et à moindre ampleur celle des états Te-p. Cette hybridation est la partie anti liante de l'hybridation liante qui se trouve dans la bande intermédiaire de la région de valence.

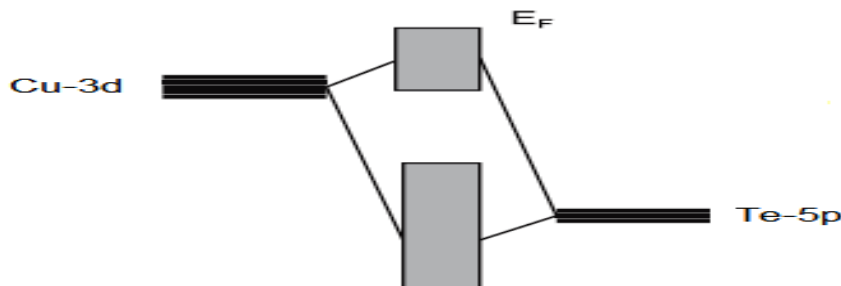


Figure. (IV.8) : Illustration de l'hybridation Cu-d et Te-p à l'origine de l'apparence du gap dans la bande de valence.

IV.4 Étude des propriétés optiques :

IV.4.1 Introduction :

Cette partie traite de l'interaction de la lumière avec la matière à l'état solide. Cette interaction est responsable de la réflexion des métaux mais aussi de la transparence du verre ou de la couleur des pierres précieuses. D'autres matériaux peuvent paraître blancs à l'état de poudre à cause de la diffusion de la lumière et être transparents en volume.

Lors des interactions rayonnement-matière et plus particulièrement lorsqu'il y'a échange d'énergie, comme c'est le cas dans les composants optoélectroniques, la représentation corpusculaire du rayonnement est mieux adaptée. Einstein en 1909 [141], a suggéré que l'énergie du rayonnement n'était pas étalée dans tout l'espace mais concentrée dans certaines régions se propageant comme des particules qu'il a appelées des photons d'énergies $h \nu$ [142] où h est la constante de Planck et ν la fréquence de l'onde associée.

L'étude des propriétés optiques des solides a été prouvée pour être un outil puissant pour la compréhension de la structure électronique et atomique des matériaux. En effet, dans des structures particulières, la dépendance énergétique des propriétés optiques à la SB est très grande. Par conséquent, l'obtention d'information sur les valeurs propres et les fonctions propres d'un système est nécessaire pour calculer la dépendance des propriétés optiques aux fréquence/énergie [143].

IV.4.2 Fondement théorique :

A l'échelle microscopique, l'interaction d'une onde électromagnétique avec les électrons et les ions d'un solide induisent des effets de polarisation, c'est-à dire que les barycentres des charges positives et négatives vont être décalés et ce décalage induit un moment dipolaire \vec{P} [144]. Dans le cas d'un solide, on peut définir la polarisation macroscopique en un point r , $\vec{P}(r)$ comme étant la densité du moment dipolaire :

$$\vec{P}(r) = \frac{1}{V} \vec{p}(r) \quad (\text{IV.30})$$

Où \vec{p} est le moment dipolaire d'un volume unitaire et V le volume unitaire centré sur r . Cette formule n'est vraie que si le volume unitaire est petit par rapport à l'échelle de variation du moment d'un volume unitaire. Dans le cas d'un diélectrique isotrope, homogène et non magnétique, \vec{P} est relié au champ électrique \vec{E} par l'équation :

$$\vec{P} = \epsilon_0 \tilde{\chi} \cdot \vec{E} \quad (\text{IV.31})$$

ϵ_0 étant la permittivité du vide et $\tilde{\chi}$ le tenseur de la susceptibilité électrique [145]. $\tilde{\chi}$ représente donc la capacité du diélectrique à être polarisé par un champ électrique. L'induction électrique dans le solide, \vec{D} , est donnée par la relation suivante :

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \epsilon_0 (1 + \tilde{\chi}) \vec{E} = \epsilon_0 \epsilon_r \vec{E} \quad (\text{IV.32})$$

où $\epsilon_r = 1 + \tilde{\chi}$ est la constante diélectrique (ou permittivité diélectrique) relative. ϵ_r relie le champ total au sein du solide au champ extérieur appliqué à la polarisation. De même que $\tilde{\chi}$, il dépend de la facilité du solide à être polarisé. Même si rigoureusement, $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$, nous utiliserons la notation habituelle ϵ en omettant par la suite l'indice r et le terme constante diélectrique sera employée pour signifier la constante diélectrique relative.

Ainsi, la fonction diélectrique $\epsilon(k, \omega)$ permet de décrire et d'expliquer de façon microscopique l'interaction d'une onde électromagnétique avec les électrons et les ions d'un solide et d'en tirer de façon macroscopique une description quantitative des phénomènes optiques mis en jeu [145].

La fonction diélectrique $\epsilon(k, \omega)$ peut être considérée comme une grandeur locale qui dépend seulement de la fréquence du photon ω , soit ($\epsilon(\omega)$), car pour la plupart des phénomènes optiques la dispersion dans l'espace (variation avec k) qui dépend des dimensions du système, est négligée par rapport à la longueur d'onde de la lumière.

Aussi, dans le cas d'un champ statique ($\omega=0$), la fonction diélectrique est une grandeur réelle, alors que dans le cas d'un champ dynamique, $\epsilon(\omega)$ est une fonction complexe qui représente la somme de deux composantes : $\epsilon_1(\omega)$ composante ou partie réelle liée à la polarisation et $\epsilon_2(\omega)$ (ω) composante ou partie imaginaire qui dépend de la transition électronique à l'origine de l'absorption comme cela est indiqué dans les références [146-149] :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i \epsilon_2(\omega) \quad (\text{IV.33})$$

Les relations reliant les parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique sont appelées relations de Kramers-Kronig [150, 151].

Il est important de souligner que ce qui est stipulé dans la relation scalaire de $\epsilon(\omega)$ n'est strictement valable que pour les matériaux isotropes (cristal de symétrie cubique).

La partie imaginaire de la fonction diélectrique ($\varepsilon_2(\omega)$) pour une fréquence ω est proportionnelle à la probabilité de transitions entre états occupés et états vides séparés en énergie par $\hbar\omega$ [152-156] :

$$\varepsilon_2(\omega) = \left(\frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \right) \sum_{i,j} \int |\langle i|M|j \rangle|^2 f_i(1-f_j) \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) d^3k \quad (\text{IV.34})$$

Où l'intégrale est sur la première zone Brillouin et les $\langle i|M|j \rangle$ représentent les composantes de la matrice du moment dipolaire, i et j sont les états initial et final respectivement, f_i est la fonction de distribution de Fermi du $i^{\text{ème}}$ état et E_i est son énergie. Le produit $|\langle i|M|j \rangle|^2 f_i(1-f_j) = P_{vc}$ est l'élément de matrice représentant la probabilité de transition entre les états i de la BV et les états j de la BC. La conservation de l'énergie au cours des transitions est représentée par la fonction de Dirac $\delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$.

La partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique peut être obtenue à partir de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ en utilisant la relation de Kramers-Kroning [150, 151] :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{(\omega'^2 - \omega^2)} d\omega' \quad (\text{IV.35})$$

Où ω est la fréquence de l'onde et P la partie principale de l'intégrale de Cauchy.

IV.4.3 Approche de calcul adopté dans notre étude pour la prédiction de la fonction diélectrique ($\varepsilon(\omega)$) :

Les réponses optiques de nos composés ont été obtenues par le package Wien2K en suivant le procédé suivant :

Après avoir effectué un calcul FP-LAPW auto-cohérent (SCF) via l'approximation d'XC mBJ-GGA, à partir d'un fichier "struct" crée avec nos paramètres de maille à l'équilibre (a, c, u), nous avons obtenu les valeurs propres E_i et des vecteurs propres correspondants $|\psi_{ik}\rangle$, pour un très grand nombre de points k ($Kgen$). Effectivement, afin d'obtenir les meilleurs spectres optiques possibles pour nos composés CuXTe_2 ($X = \text{Al, Ga, In}$), il est nécessaire d'utiliser un échantillonnage le plus fin possible de la Zone de Brillouin (ZB). Par la suite, les composantes de la fonction diélectrique ($\varepsilon_1(\omega), \varepsilon_2(\omega)$) ont été calculées à l'aide de routines incorporées dans le package Wien2K [4], qui sont décrites ici en détail et illustrées dans la Figure (IV.9).

CHAPITRE IV : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

- La routine « optic » a permis de calculer pour chaque point k et pour chaque combinaison de bandes occupées / bandes vides, les composantes de la matrice du moment dipolaire $\langle \varphi_{jk} | e_h \mathbf{P} | \varphi_{ik} \rangle$.

- Le calcul des composantes $\varepsilon_2(\omega)$ et l'intégration sur la ZB sont effectués par la routine « joint », pour une énergie de transition comprise entre 0 et 25 eV. Notons qu'il est possible de choisir les bandes pour lesquelles nous calculons les transitions possibles. En effet, après la détermination du caractère orbitalaire de chaque bande, il est possible de séparer les différentes composantes du spectre de $\varepsilon_2(\omega)$. Ceci n'est valable que dans le cas où les caractères des bandes sont bien séparés.

- L'application de la formule de Kramers-Kronig pour le calcul des composantes $\varepsilon_1(\omega)$ est effectuée par la routine « kram ». C'est à ce niveau que l'on donne la valeur de « l'opérateur ciseau » Δc [157]. Cette valeur est déterminée par la différence du gap optique mesuré (expérimentale) et du gap optique calculé, nous n'avons cependant pas eu à l'utiliser, car nos résultats du gap avec l'approximation d'XC mBJ-GGA sont assez précis. Lors de l'utilisation de la transformation Kramers-Kronig dans le calcul de la fonction diélectrique des Semi-Conducteurs (SC), il est souvent nécessaire de prendre en compte la différence entre la partie absorbante et la partie dissipative (diffusion) de $\varepsilon(\omega)$. Pour cela, nous devons utiliser un Élargissement Lorentzien (en anglais broadening) [158], qui rend compte de l'élargissement expérimental avec le logiciel Wien2k, afin d'obtenir des résultats comparables à l'expérience. Faute de quoi, son omission peut conduire à des pics parasites aux basses énergies, par exemple, dans le calcul de la réflectivité.

Note sur la figure suivante : les différentes routines du programme sont encadrées et à droite la formule utilisée.

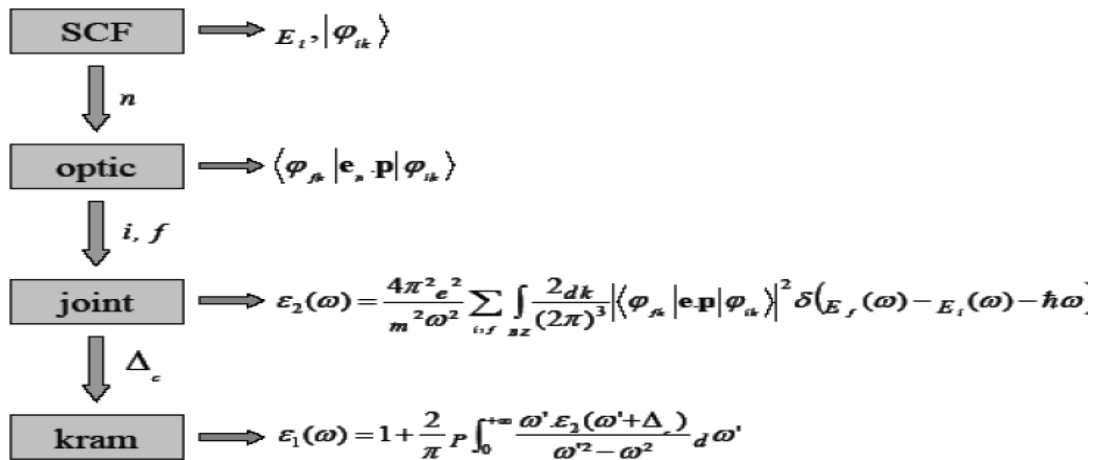


Figure (IV.9) : Les routines utilisées dans le package Wien2K pour le calcul des composantes : réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique.

IV.4.4 Analyse des paramètres optiques obtenus ($\epsilon_1(\omega)$, $\epsilon_2(\omega)$, $n(\omega)$, $\alpha(\omega)$, $\sigma_1(\omega)$) :

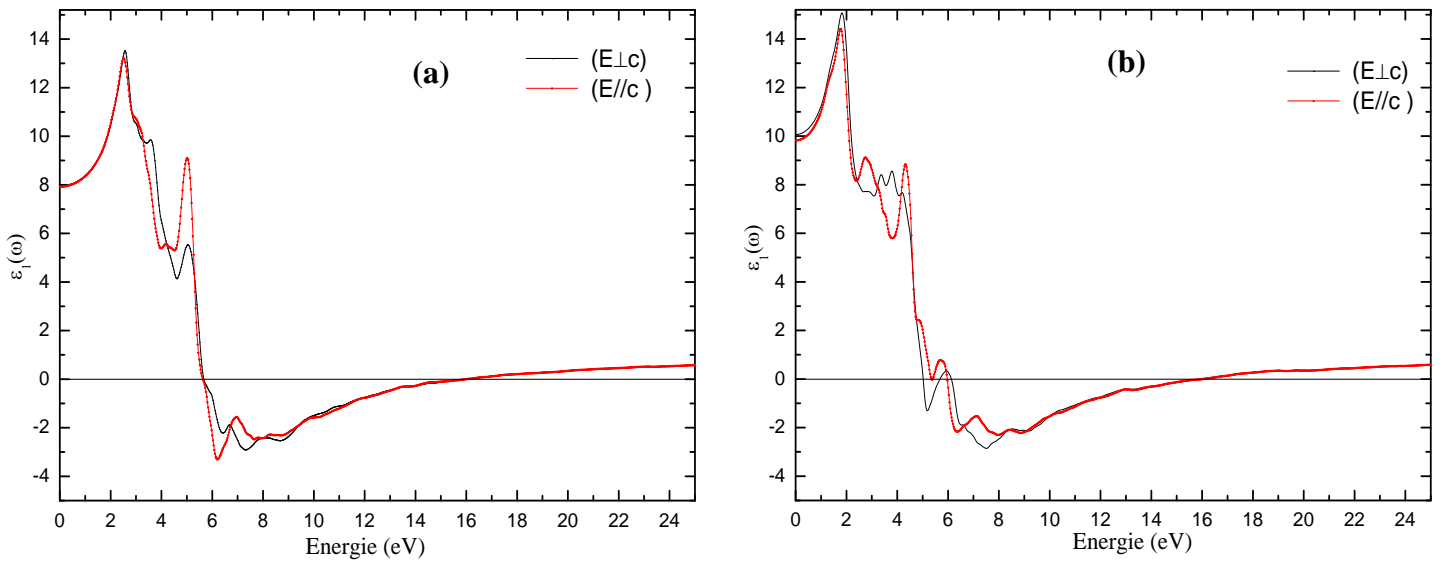
En raison de leur structure quadratique (non-centrosymétrique : $c/2a \neq 1$), nos composés chalcopyrites CuXTe₂ (X Al, Ga, In) étudiés sont anisotropes [15]. Par conséquent, dans notre cas la fonction diélectrique présente une réponse optique anisotrope, composé de deux types de composantes de tenseurs diélectriques. L'un dont l'origine provient du champ électrique perpendiculaire à l'axe Oz ($\epsilon_{xy}(\omega) \perp c$), qui est la moyenne des spectres des polarisations suivant les directions x et y, et l'autre parallèle à l'axe Oz ($\epsilon_z(\omega) \parallel c$). La valeur moyenne entre les composantes diélectriques ($\epsilon(\omega) \perp c$) et ($\epsilon(\omega) \parallel c$) est donnée par la relation suivante :

$$\epsilon(\omega) = (2\epsilon(\omega) \perp c + \epsilon(\omega) \parallel c) / 3 \tag{IV.36}$$

La relation précédente est également valable pour obtenir la moyenne des autres paramètres optiques ($N(\omega)$, $R(\omega)$, $T(\omega)$, $\alpha(\omega)$, $\bar{\sigma}(\omega)$). En effet, la connaissance des deux parties : réelle et imaginaire de la fonction diélectrique permet de calculer d'autres constantes optiques comme l'indice de réfraction ($n(\omega)$), le coefficient d'absorption ($\alpha(\omega)$), la photoconductivité ($\sigma_1(\omega)$) ainsi que la réflectivité ($R(\omega)$) en utilisant des relations qui seront présentées lors de chaque discussion de ces paramètres optiques.

a- Partie réelle de la fonction diélectrique $\epsilon_1(\omega)$:

La Figure (IV.10) affiche la variation de la partie réelle de la fonction diélectrique ($\epsilon_1(\omega)$) pour nos composés CuXTe₂ (X = Al, Ga, In), pour une gamme d'énergie de 0 à 25 eV.



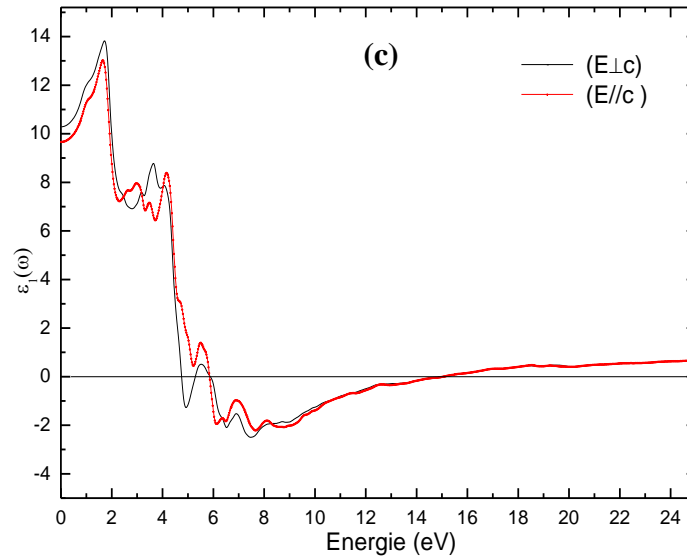


Figure (IV.10) : Partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(\omega)$ ($E//c$, $E\perp c$) versus l'énergie du photon (eV) pour le a) CuAlTe₂, b) CuGaTe₂ et le c) CuInTe₂.

Les profils de $\varepsilon_1(\omega)$ pour nos composés sont presque similaires dans la forme. Cependant, ils présentent des différences du point de vue du caractère d'isotropie ($\varepsilon_1(\omega) // c = \varepsilon_1(\omega) // c$) et d'anisotropie ($\varepsilon_1(\omega) // c \neq \varepsilon_1(\omega) // c$) selon la gamme d'énergie. Effectivement, le composé CuAlTe₂ démontre un comportement quasi-isotrope pour les basses et hautes énergies, tandis que les composés CuGaTe₂ et CuInTe₂ affichent un comportement quasi-isotrope que pour les hautes énergies.

A partir de la Figure (IV.10), on peut constater que le pic principal du spectre $\varepsilon_1(\omega)$ présent dans la gamme du Spectre Visible (SV), décroît énergétiquement à partir du composé CuAlTe₂ d'une valeur de 2.55 eV, au CuGaTe₂ d'une valeur de 1.80 eV, jusqu'au CuInTe₂ d'une valeur de 1.69 eV. Ce décroissement énergétique du pic principal est certainement lié à différence des Structures de Bandes (SB) entre nos composés, car comme nous l'avons indiqué précédemment la fonction diélectrique dépend sensiblement des caractéristiques de la SB électronique [143]. Similairement, en raison de la différence des SB entre nos composés, nous observons aussi une décroissance de l'énergie à laquelle s'annule le $\varepsilon_1(\omega)$ dans le spectre ultraviolet, à partir du CuAlTe₂ d'une valeur de 5,64 eV, au CuGaTe₂ d'une valeur de 5,14 eV, jusqu'au CuInTe₂ d'une valeur 5,12 eV. Ces énergies correspondent à l'absence de dispersion [26], ce qui à fortiori signifie qu'à ces énergies l'absorption est maximale, ce qui est vérifiable à partir du spectre de la partie imaginaire de la fonction diélectrique ($\varepsilon_2(\omega)$), qui reflète l'absorption affichée dans la Figure (IV.12).

Au-dessus de ces énergies, le spectre de $\varepsilon_1(\omega)$ de nos composés évolue en dessous de l'unité ($\varepsilon_1(\omega) < 0$) dans la gamme de l'ultraviolet, jusqu'à ce qu'il surmonte l'unité ($\varepsilon_1(\omega) > 0$) aux énergies 16,04 eV pour le CuAlTe₂, 15,96 eV pour le CuGaTe₂ et à 14,99 eV pour le CuInTe₂.

CHAPITRE IV : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Les fréquences correspondantes à ces énergies représentent les fréquences plasma ω_p , à ces fréquences plasma ω_p on peut vérifier que le spectre de Perte d'énergie affiché dans la Figure (IV.11.b), qui décrit la perte d'énergie d'un électron rapide lorsqu'il traverse le matériau, est à son pic maximal [159].

Pour la gamme d'énergie où $\varepsilon_1(\omega)$ évolue en dessous de l'unité ($\varepsilon_1(\omega) < 0$) pour nos composés, les ondes électromagnétiques ne se propagent pas [160], car dans cette gamme énergétique la réflexion des ondes est très importante, ce qui est vérifiable dans le spectre de la réflectivité affichée dans la Figure (IV.11.a). Ainsi, pour cette gamme d'énergie nos composés se comportent comme des métaux, suggérant qu'ils pourraient être adaptés pour des dispositifs de protection contre les hautes ondes électromagnétiques [161].

Les valeurs des constantes diélectriques statiques ($\varepsilon_1(0)_{\perp c}$) et ($\varepsilon_1(0)_{//c}$) ainsi que leur moyenne ($\varepsilon_1(0)$) pour nos composés CuXTe_2 ($X = \text{Al, Ga, In}$), sont affichées dans le Tableau 3 où il y a également des données théoriques [30,31, 126, 162-165] et expérimentales [166-168] tirées de la littérature.

Tableau 3: Valeurs statiques obtenues de la composante réelle de la fonction diélectrique ($\varepsilon_1(0)_{\perp c}$, $\varepsilon_1(0)_{//c}$, $\varepsilon_1(0)$) pour nos composés CuXTe_2 ($X: \text{Al, Ga, In}$).

	$\varepsilon_1(0)_{\perp c}$	$\varepsilon_1(0)_{//c}$	$\varepsilon_1(0)$
CuAlTe_2	7.95, (11.0) ^e	7.93, (10.8) ^e	7.94, (7.25) ^a , (6.9) ^b (8.26) ^c , (7.68) ^d , (10.93) ^e (6.79) ^f
CuGaTe_2	10.07, (12.60) ^e	9.82, (12.60) ^e	9.99, (9.98) ^a , (9.77) ^b (12.93) ^c , (7.76) ^d , (12.7) ^e (7.09) ^f
CuInTe_2	10.29, (15.40) ^e (10.5) ⁱ , (13.50) ^j	9.66, (15.20) ^e , (12.9) ⁱ , (13.80) ^j	10.08, (9.97) ^a , (9.10) ^b (13.30) ^c , (8.03) ^d , (15.33) ^e (7.40) ^f , (10.5) ^{gexp} , (9.30) ^{hexp} (11.30) ^{ixp} , (13.60) ^j

^a Ref [30], ^b Ref [31], ^c Ref [162], ^d Ref [163], ^e Ref [164], ^f Ref [165], ^g Ref [166]exp, ^h Ref [167]exp, ⁱ Ref [168]exp, ^j Ref [126].

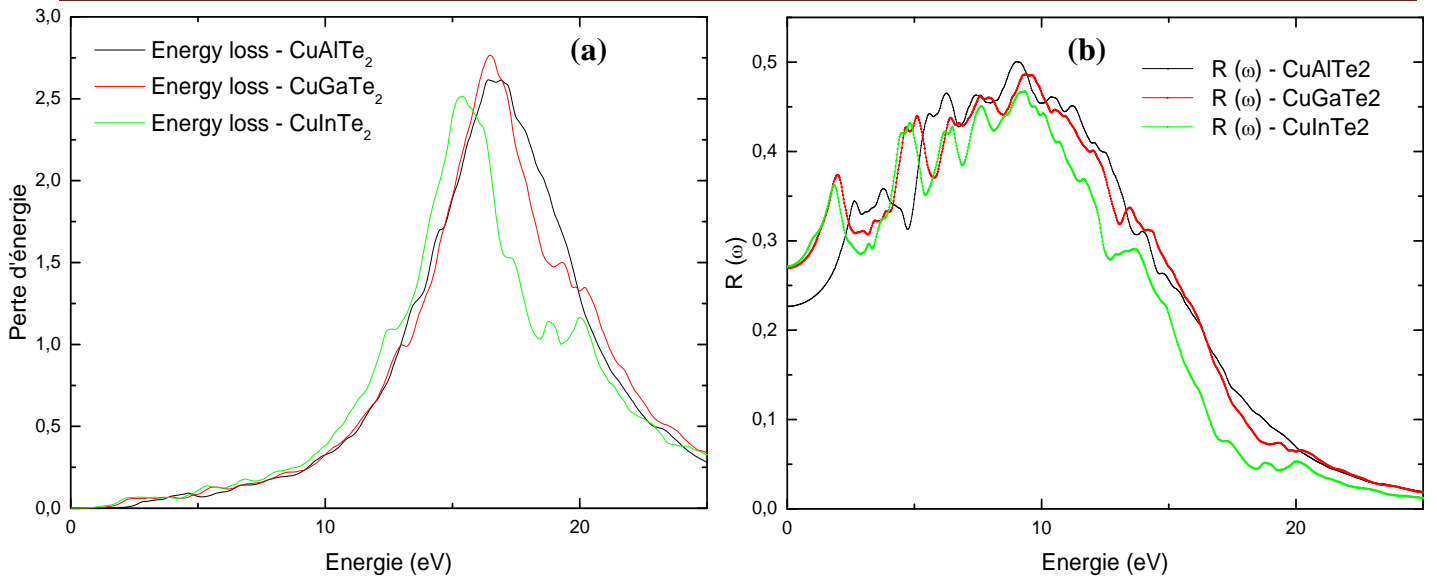


Figure (IV.11) : (a) La Réflectivité $R(\omega)$ et (b) Perte d'énergie de nos composés CuXTe_2 ($X = \text{Al, Ga, In}$)

Nos valeurs de la constante diélectrique statique pour nos composés CuXTe_2 ($X = \text{Al, Ga, In}$) sont en bon accord avec les données théoriques de la littérature [30,31, 126, 162-165]. Cependant, il n'existe pas de données expérimentales pour les composés étudiés, hormis pour le CuInTe_2 où notre valeur moyenne de la constante diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ est plus proche des résultats expérimentaux rapportés par S. M. Wasim *et al* [166] et de V. Riede *et al* [168], que les résultats théoriques antérieurs [30, 31, 162-165]. Ce qui est rassurant concernant la fiabilité de nos calculs des propriétés optiques.

$\epsilon_1(0)$ représente la partie électronique de la fonction diélectrique statique et peut être considérée comme une mesure de la force d'interaction entre les états électroniques occupés de la BV et inoccupés de la BC en présence d'un champ électrique externe. Par conséquent, la valeur de $\epsilon_1(0)$ est dépendante de la valeur d'énergie de la bande interdite de nos composés CuXTe_2 ($X = \text{Al, Ga, In}$) [169]. En effet, à partir du Tableau 3, on peut voir que la constante diélectrique statique moyenne $\epsilon_1(0)$ augmente selon la séquence CuAlTe_2 (7.94) \rightarrow CuGaTe_2 (9.99) \rightarrow CuInTe_2 (10.08). La tendance croissante de $\epsilon_1(0)$ est due au décroissement du gap du CuXTe_2 avec la substitution du cation X du $\text{Al} \rightarrow \text{Ga} \rightarrow \text{In}$, ce qui est en accord avec la relation de Penn qui stipule que [169] :

$$\epsilon_1(0) \approx 1 + (\hbar\omega_p/E_g)^2 \quad (\text{IV.37})$$

Où ω_p est la fréquence plasma de l'électron de valence.

b- Partie imaginaire de la fonction diélectrique $\varepsilon_2(\omega)$:

La partie imaginaire de la fonction diélectrique $\varepsilon_2(\omega)$ qui traduit l'absorption est représentée pour nos composés CuXTe_2 ($X = \text{Al, Ga, In}$) dans la Figure (IV.12) et cela pour une énergie de photons allant jusqu'à 25 eV.

Il est important d'indiquer que dans notre calcul des propriétés optiques, nous n'avons pas considéré les transitions inter-bandes indirectes, puisque cela implique l'inclusion de la contribution de la diffusion de phonons dans le criblage diélectrique ; ce qui n'a pas une grande influence sur la $\varepsilon_2(\omega)$ [170].

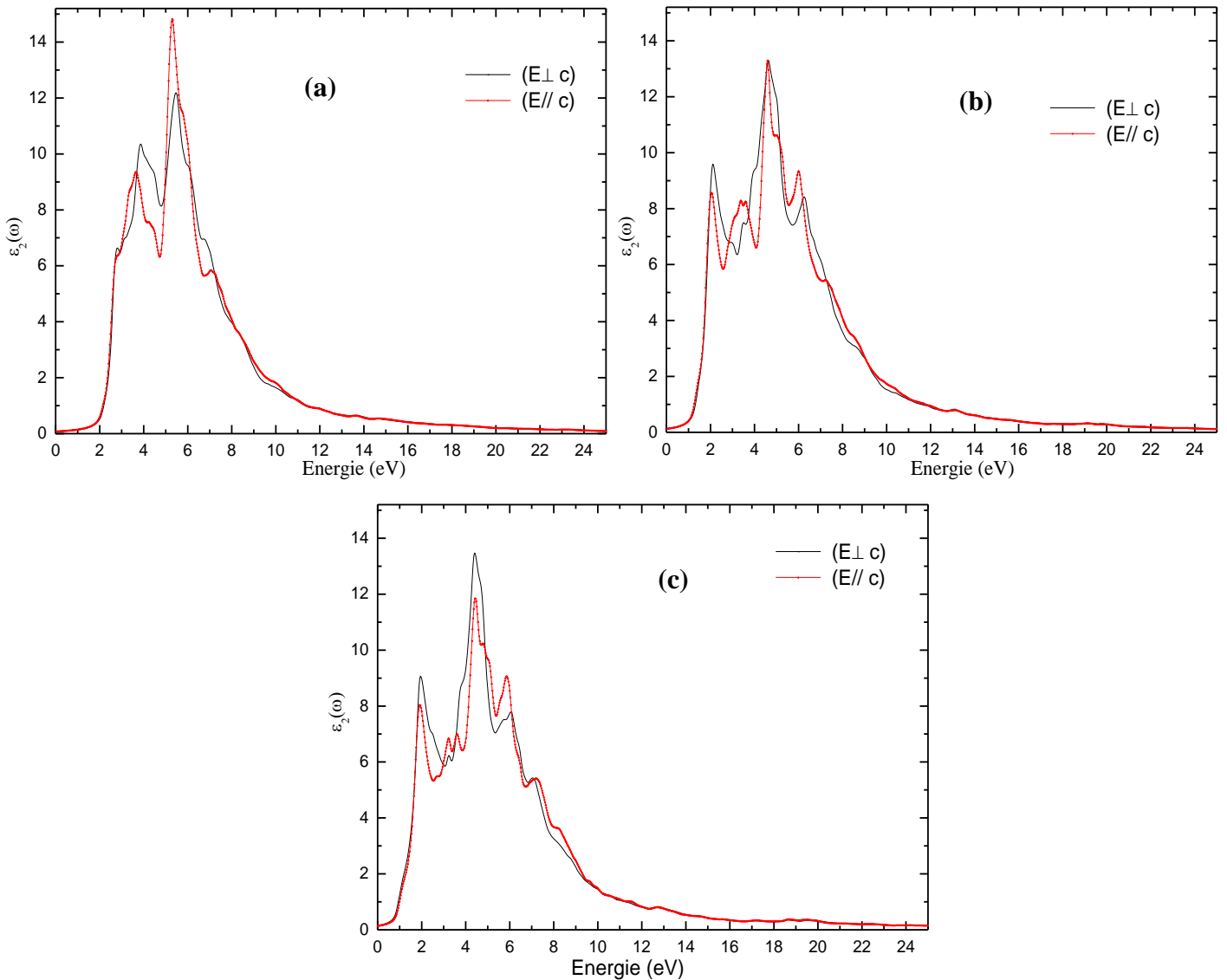


Figure (IV.12) : Partie imaginaire de la fonction diélectrique $\varepsilon_2(\omega)$ ($E//c$, $E \perp c$) versus l'énergie du photon (eV) pour le a) CuAlTe_2 , b) CuGaTe_2 et le c) CuInTe_2 .

D'après la Figure (IV.12), nous pouvons remarquer que le spectre de $\varepsilon_2(\omega)$ n'affiche un caractère anisotrope que pour la gamme d'énergie intermédiaire et cela pour nos trois composés CuXTe_2 ($X = \text{Al, Ga, In}$).

Le premier point énergétique critique où $\varepsilon_2(\omega)$ ne présente pas une valeur nulle, reflète le seuil énergétique d'absorption fondamental pour nos composés. Il se produit aux énergies 1,09 eV, 1,03 eV et 0,72 eV pour les composés CuAlTe_2 , CuGaTe_2 , et CuInTe_2 , respectivement. L'origine de cette limite énergétique correspond par identification à la SB, au seuil énergétique pour une transition optique directe entre l'état électronique occupé de la plus HBV et l'état électronique inoccupé de la plus BBC au point de haute symétrie Γ . Ainsi, ces limites énergétiques de $\varepsilon_2(\omega)$ sont intimement liées au gap de nos composés, déterminés lors de nos calculs de la SB électronique avec l'approximation d'XC mBJ-GGA.

Au-dessus du seuil d'absorption, le spectre de $\varepsilon_2(\omega)$ pour nos composés augmente de manière rapide, ce qui est dû à la présence d'autres transitions inter-bandes. Aussi, on remarque que le spectre de $\varepsilon_2(\omega)$ de nos deux composés CuGaTe_2 et CuInTe_2 affichent deux pics principaux abruptes ainsi qu'un pseudo-pic, alors que pour le composé CuAlTe_2 le spectre de $\varepsilon_2(\omega)$ n'affiche que deux pics abruptes. En fait, ces pics proviennent de différentes transitions directes inter-bandes entre les différents niveaux de la BV et de la BC. Les énergies correspondant à ces pics, sont déplacées vers les valeurs de basses énergies à partir du $\text{CuAlTe}_2 \rightarrow \text{CuGaTe}_2 \rightarrow \text{CuInTe}_2$, ce qui est dû à la différence de la SB sous-jacente.

c- Le Coefficient de Réfraction $n(\omega)$:

Lorsque l'onde électromagnétique qui est composée d'un champ magnétique et d'un champ électrique oscillants à une certaine fréquence, arrive à l'interface d'un matériau, les champs qui composent l'onde vont interagir de manière microscopique avec les champs caractéristiques du milieu : forces d'interaction, liaisons chimiques, vitesse et vibrations des molécules, etc. La principale action microscopique qu'exerce la lumière est celle du champ électrique sur les charges électriques du milieu qui se polarisent et oscilleront à leur tour à la même fréquence, produisant un nouveau champ électromagnétique [171]. Celui-ci, possède la même fréquence mais pas la même phase que l'onde incidente : les deux ondes s'additionnent et vont interférer, générant une nouvelle onde déphasée par rapport à l'onde d'origine. Cette nouvelle onde produite microscopiquement est ainsi le résultat du phénomène de réfraction, et son estimation peut être traduite macroscopiquement par l'indice de réfraction. L'onde réfractée se propage à une vitesse de propagation donnée, tandis que sa phase est proportionnelle au produit de l'épaisseur de matériau parcourue à cette vitesse de propagation : la vitesse de

CHAPITRE IV : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

phase a changé et se différencie de la célérité de la lumière [172]. De ce fait, l'indice de réfraction ne dépend pas que de la mesure de la longueur d'onde incidente, mais aussi des caractéristiques des composés.

En résumé, l'indice de réfraction noté $n(\omega)$ à unité arbitraire peut être défini comme la manifestation macroscopique de la réponse microscopique de la matière à une onde électromagnétique incidente. Plus précisément, on peut dire que $n(\omega)$ résulte d'un phénomène microscopique de polarisation des atomes du fait de l'onde électromagnétique incidente.

Concernant les matériaux absorbant tels que ceux proposés dans notre étude CuXTe_2 ($X = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$), l'indice de réfraction est un nombre complexe :

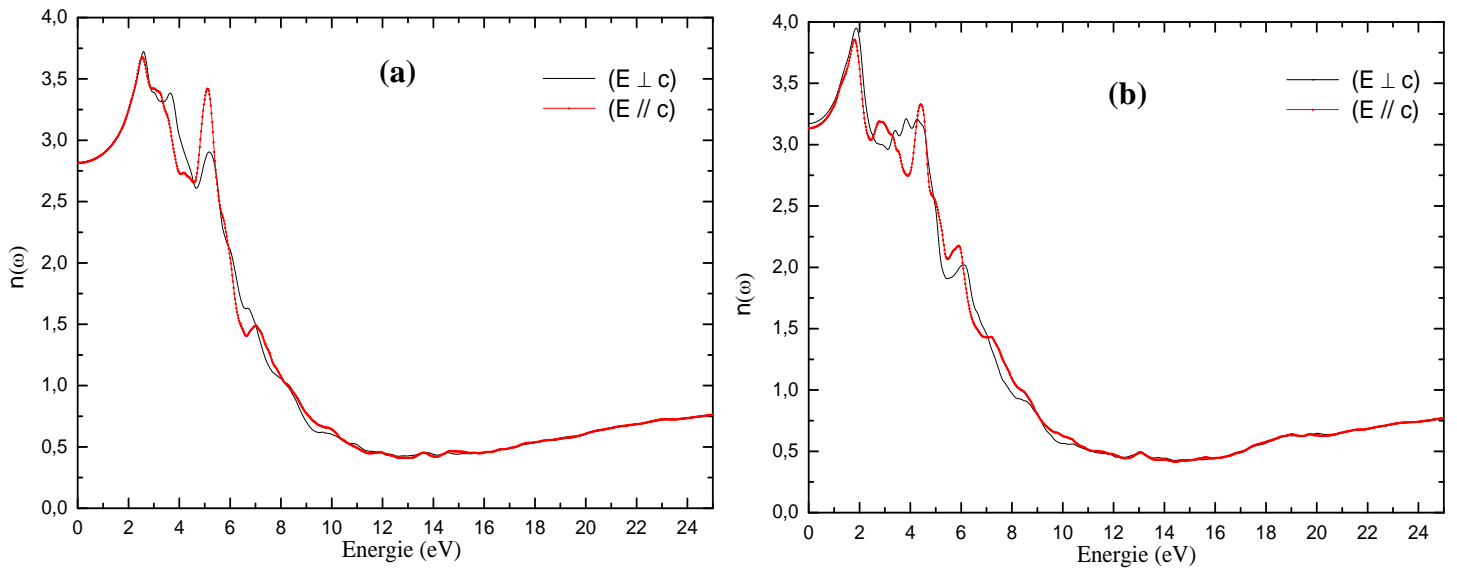
$$N(\omega) = n(\omega) - i k(\omega) \quad (\text{IV.38})$$

Dont la partie imaginaire prend en considération l'atténuation de l'onde $k(\omega)$ [173].

$n(\omega)$ peut être obtenu à partir de la partie réelle et imaginaire de la constante diélectrique suivant la relation [174] :

$$n(\omega) = \left\{ \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \sqrt{\frac{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}{2}} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (\text{IV.39})$$

Les spectres de $n(\omega)$ pour nos composés CuXTe_2 ($X = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) sont mis en évidence sur la Figure (IV.13), pour une énergie de photons incidents s'étendant jusqu'à 25 eV.



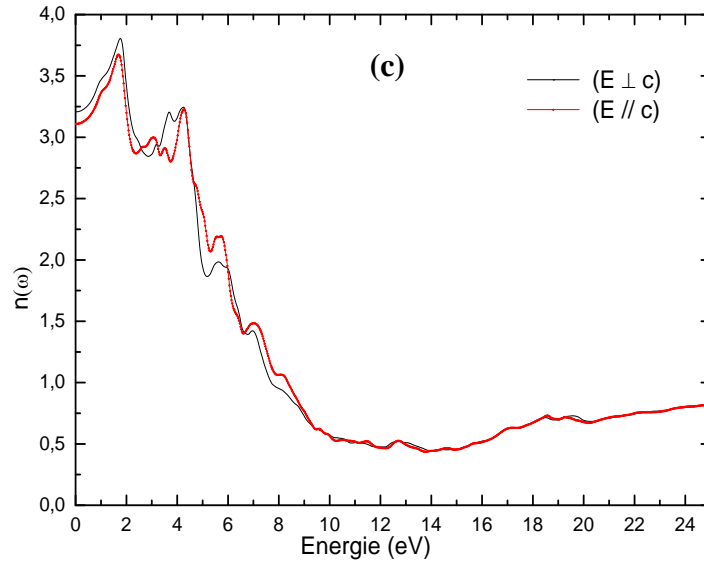


Figure (IV.13) : Indice de réfraction $n(\omega)$ ($E \parallel c$, $E \perp c$) versus l'énergie du photon (eV) pour le a) CuAlTe_2 , b) CuGaTe_2 et le c) CuInTe_2 .

À partir de la Figure (IV.13), nous pouvons voir de manière évidente que $n(\omega)$ présente un même comportement anisotrope et isotrope que le $\varepsilon_1(\omega)$ dans les basses, moyenne et hautes énergies pour chacun de nos trois composés CuXTe_2 ($X = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$).

La relation qui lie la fonction diélectrique à la fonction de réfraction complexe est définie par

$$\varepsilon(\omega) = [N(\omega)]^2 \quad (\text{IV.40}) \iff \varepsilon_1(\omega) = n^2(\omega) - k(\omega)^2 \quad (\text{IV.41})$$

A la limite de la fréquence nulle, le coefficient d'extinction est nulle $k(0)=0$. Nous pouvons donc, estimé l'indice de réfraction statique $n(0)$ à partir de $\varepsilon_1(0)$ par le biais de la relation $n(0)=\sqrt{\varepsilon_1(0)}$. Effectivement, par l'application de cette relation, nous avons déterminé les valeurs de $n(0)$ pour nos composés : (CuAlTe_2 : 2.82, CuGaTe_2 : 3.16, CuInTe_2 : 3.17). En effet, ces valeurs calculées sont identiques à celles obtenues directement à partir du spectre de $n(\omega)$, qui sont rapportées dans le Tableau 4.

A partir du Tableau 4, il nous incombe de noter que pareillement à $\varepsilon_1(\omega)$, les valeurs de la constante statique de l'indice de réfraction $n(0) \perp c$ et $n(0) \parallel c$ ainsi que leurs valeurs moyennes $n(0)$ augmentent à partir du composé CuAlTe_2 (2,82) \rightarrow CuGaTe_2 (3,16) \rightarrow CuInTe_2 (3,18). Cette accroissement de $n(0)$ est aussi dû à l'affaiblissement du gap qui est contre proportionnel à $\varepsilon_1(0)$ et à fortiori à $n(0)$, en accord avec la relation de Penn [169].

A partir du Tableau 4, la proximité de nos résultats obtenus des valeurs statiques de ($n(0) \perp c$, $n(0) \parallel c$, $n(0)$) avec les résultats théoriques précédents, est évidente.

CHAPITRE IV : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Tableau 4: Valeurs statiques obtenues de l'indice de réfraction ($n(0) \perp c$, $n(0) // c$, $n(0)$) ainsi que le degré de biréfringence $\Delta n(0)$ de nos composés CuXTe_2 (X: Al, Ga, In).

	$n(0) \perp c$	$n(0) // c$	$n(0)$	$\Delta n(0)$
CuAlTe_2	2.82, 3.32 ^e	2.81, (3.29) ^e	2.82, (3.625) ^a , (2.62) ^b (2.874) ^c , (2.77) ^d , (3.31) ^e (2.606) ^f	-0.01, (-0.03) ^e
CuGaTe_2	3.17, (3.55) ^e	3.13, (3.55) ^e	3.16, (4.99) ^a , (3.13) ^b (3.59) ^c , (2.79) ^d , (3.56) ^e (2.663) ^f	-0.04, (0) ^e
CuInTe_2	3.21, (3.92) ^e , (3.24) ⁱ (3.67) ^j	3.11, (3.90) ^e , (3.59) ⁱ (3.71) ^j	3.18, (4.985) ^a , (3.02) ^b (3.64) ^c , (2.83) ^d , (3.91) ^e 2.720 ^f , (3.24) ^g , (3.05) ^h (3.36) ⁱ , (2.91) ^j	-0.1, (-0.02) ^e (0.35) ⁱ , (0.002) ^j

^a Ref [30], ^b Ref [31], ^c Ref [162], ^d Ref [163], ^e Ref [164], ^f Ref [165], ^g Ref [166]exp, ^h Ref [167]exp, ⁱ Ref [168]exp, ^j Ref [126].

Malheureusement, excepté pour le CuInTe_2 , il n'existe pas dans la littérature de résultats expérimentaux concernant le $n(0)$ pour les composés CuXTe_2 (X = Ga, In). Pour le CuInTe_2 , nos résultats de $n(0)$ sont plus proches des données expérimentales rapportées par Wassim *et al* [166] et de V. Riede [166] que les autres résultats théoriques antérieurs ; ce qui nous rassure encore une fois, sur la justesse de notre procédé de calcul.

L'avantage distinct de nos composés est l'anisotropie de leurs propriétés optiques ($\epsilon(0) \perp c \neq \epsilon(0) // c$); ce qui lui confère un comportement que l'on nomme biréfringent. Cette biréfringence, permet à nos composés d'accomplir un accord de phase par accord angulaire ; cela s'obtient simplement en adaptant l'orientation géométrique de nos composés par rapport au faisceau incident [64, 175, 176]. Grâce à la biréfringence, nos composés CuXTe_2 (X = Al, Ga, In) pourront être utilisés dans des applications de l'Optique Non-Linéaire (ONL), comme la Génération de Seconde Harmonique (GSH) ou encore en tant que matériaux non linéaires dans les dispositifs nommés Oscillateurs Paramétrique Optique (OPO) [177-179].

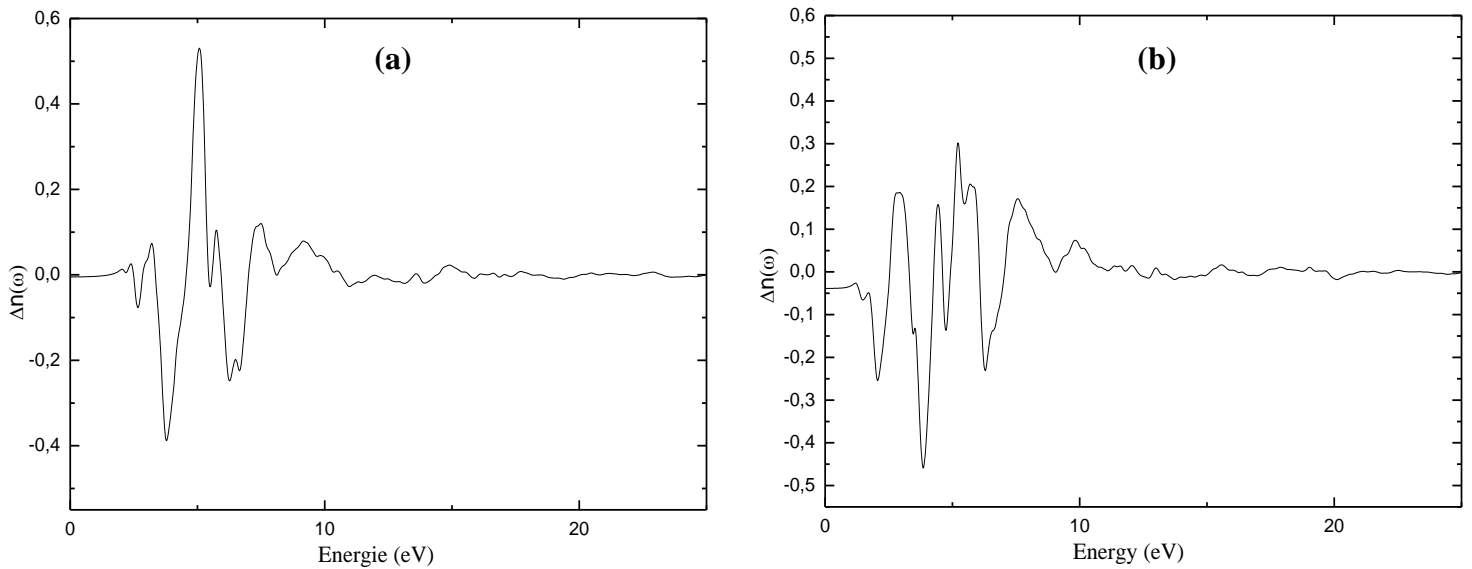
Le degré de biréfringence présenté par nos composés, sera prédictif des performances que pourront avoir les systèmes laser comme celui du CO_2 , élaboré à base de nos composés [180-182]. Le degré de biréfringence ($\Delta n(0)$) de nos composés CuXTe_2 (X = Al, Ga, In) peut être évalué par la différence entre les valeurs statiques de l'indice de réfraction extraordinaire ($N_e = n(0) // c$) et ordinaire ($N_o = n(0) \perp c$) [183] :

$$(\Delta n = n_e - n_o) \quad (IV.42)$$

Nos résultats de $\Delta n(0)$ accompagnés de ceux de la littérature théorique [164, 126] et expérimentale [168] pour nos composés CuXTe_2 ($X = \text{Al, Ga, In}$) sont affichés dans le Tableau 4.

Le degré de biréfringence ($\Delta n(0)$) pour nos trois composés investigués, est négatif ; ce qui est très favorable pour satisfaire le critère d'Accord de Phase Non-Critique (APNC), qui est un facteur favorable pour la réalisation de hautes performances de systèmes lasers conçus à base de nos composés [160, 177, 184]. En plus, nous pouvons voir à partir du Tableau 4, que le ($\Delta n(0)$) subit une expansion à partir du CuAlTe_2 (0.01) \rightarrow CuGaTe_2 (0.04) \rightarrow CuInTe_2 (0.1). De ce fait, nous pouvons conclure que parmi nos trois composés, le CuInTe_2 se présente comme étant le meilleur candidat pour son application dans des systèmes laser pour de hautes performances.

La variation de degré de biréfringence $\Delta n(\omega)$ de nos composés CuXTe_2 ($X = \text{Al, Ga, In}$), pour la gamme d'énergie de 0 à 25 eV est affichée sur la Figure (IV.14). Avant tout, il est important de souligner que le $\Delta n(\omega)$ n'est significatif pour les applications en ONL que pour la partie énergétique non absorbante, c'est-à-dire en dessous du gap [126].



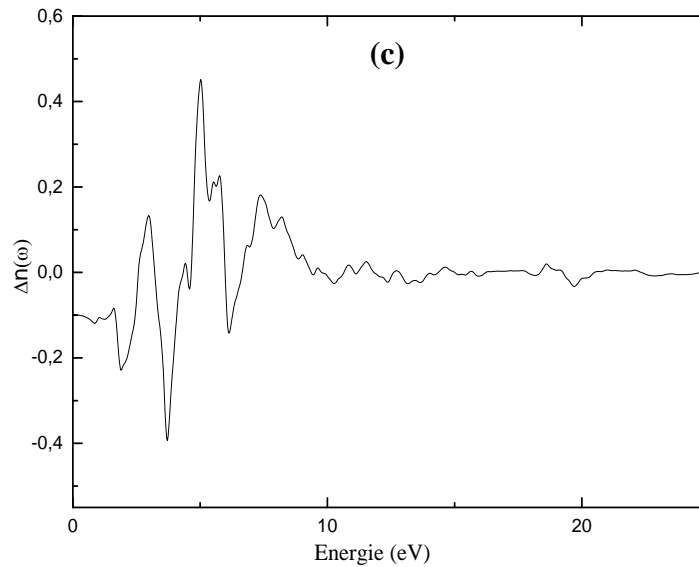


Figure (IV.14) : Degré de Biréfringence $\Delta n(\omega)$ ($E//c$, $E \perp c$) versus l'énergie du photon (eV) pour le a) CuAlTe₂, b) CuGaTe₂ et le c) CuInTe₂.

En raison de la proximité des caractéristiques de la SB entre nos composés, nous pouvons voir à partir de la Figure (IV.14) que nos trois composés présentent des spectres de biréfringence assez similaires dans la forme. En effet, l'allure de $\Delta n(\omega)$ pour nos trois composés est stable concernant la partie non absorbante. Au dessus du gap et jusqu'à environ 11 eV, le $\Delta n(\omega)$ pour nos trois composés démontre une forte oscillation autour du zéro, ensuite il redevient stable. Nos spectres obtenus de $\Delta n(\omega)$ pour nos composés CuXTe₂ (X = Al, Ga) et leurs analyses présentées, n'ont été publiés dans aucune étude théorique antérieure et à ce titre, ils peuvent servir de bonne référence bibliographique.

A partir de la valeur statique de $n(0)$ concernant le spectre de $n(\omega)$ pour nos composés représenté sur la Figure (IV.13), nous pouvons aussi voir qu'en augmentant l'énergie, le spectre de $n(\omega)$ augmente dans la région transparente, jusqu'à atteindre un pic maximal dans la région du SV. L'énergie de ce pic tend à diminuer à partir du composé CuAlTe₂ correspondant à la valeur 2,58 eV, vers le CuGaTe₂ où l'énergie est de 1,85 eV jusqu'au CuInTe₂ qui se trouve à l'énergie 1,75 eV. En augmentant encore l'énergie des photons incidents, le $n(\omega)$ se voit décroître graduellement avec quelques oscillations, jusqu'à évoluer en dessous de la valeur unitaire ($n(\omega) < 1$) dans la gamme de l'ultraviolet. Dans cette région la vitesse de phase du photon excédera celle de la lumière, cependant cela n'affecte en rien les relations de relativité car la vitesse de groupe est obligatoirement en dessous de C [184-186].

d- Coefficient d'absorption et de photoconductivité ($\alpha(\omega)$, $\sigma_1(\omega)$) :

Le principe physique régissant l'effet Photovoltaïque (PV) afin qu'il puisse produire une tension et un courant continue à partir d'un dispositif à SC éclairé, consiste à exploiter la photoconductivité ($\sigma_1(\omega)$) (ou la conversion photoélectrique), c'est à dire la quantité de charge produite par le phénomène d'absorption des radiations électromagnétique provenant des rayonnements d'une source lumineuse [31]. Ainsi, pour évaluer la capacité d'un SC donné en terme d'efficacité en conversion photovoltaïque, l'indice d'absorption $\alpha(\omega)$ qui détermine la fraction de lumière perdue par l'onde électromagnétique incidente lorsqu'elle traverse une unité d'épaisseur donné d'un SC [187], ainsi que la photoconductivité $\sigma_1(\omega)$ sont des critères prédéterminant.

Pour les SC, le spectre de $\alpha(\omega)$ trouve son origine dans les différentes transitions inter-bandes. En outre, le spectre de $\alpha(\omega)$ nous permet de déceler les différentes transitions directes entre les bandes au-delà de la bande interdite [188]. Le spectre de $\alpha(\omega)$ de nos SC ternaires étudiés peut être obtenu via les composantes réelles et imaginaires de la fonction diélectrique selon la relation suivante [174] :

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2\omega} \left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{IV.43})$$

Tandis que la partie réelle de la conductivité optique $\sigma_1(\omega)$ incarne la réponse linéaire optique de nos SC, qui traduit les interactions électroniques entre les états occupés de la HBV avec les états inoccupés de la BBC [30]. Ainsi, l'origine spectrale de $\sigma_1(\omega)$ est de nature similaire que la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\varepsilon_2(\omega)$; le spectre $\sigma_1(\omega)$ pourra donc être déduit à partir de sa relation de proportionnalité avec le $\varepsilon_2(\omega)$ ($\sigma_1 \propto \omega \varepsilon_2$) [174, 30].

Dans le but de distinguer le potentiel de conversion PV le long du SV [1,7 à 3,2 (eV)] entre nos trois SC étudiés CuXTe₂ (X = Al, Ga, In), nous avons représenté leur spectre de $\alpha(\omega)$ ainsi que leur spectre de $\sigma_1(\omega)$ pour une gamme d'énergie allant jusqu'à 5 eV dans les Figures (IV.15.a) et (IV.15.b), respectivement.

A partir du spectre de $\alpha(\omega)$ de nos composés affichés dans la Figure (IV.15.a), le seuil d'absorption qui reflète le gap optique direct pour nos composés est de 2,20 eV, 1,54 eV et 1.13 eV pour le CuAlTe₂, CuGaTe₂ et le CuInTe₂, respectivement. Pour qu'un SC exploite au mieux les rayonnements solaires du SV en termes d'absorption, son gap énergétique doit être le plus proche possible de la valeur optimal de 1,4 eV [189]. A partir de ce critère on peut conclure que

les composés CuGaTe_2 et CuInTe_2 seront en mesure d'être plus productifs pour la conversion PV de la lumière du SV que le composé CuAlTe_2 .

En dessous du seuil d'absorption, le $\alpha(\omega)$ est nul pour nos composés et la réflectivité présentée dans la Figure (IV.12) pour cette gamme d'énergie est très faible. Par conséquent, nos composés se comportent comme des matériaux transparents dans cette gamme d'énergie. Au-dessus du seuil d'absorption, le $\alpha(\omega)$ augmente pour nos trois composés pour atteindre à la limite du SV, les valeurs de $12.13 \cdot 10^4 / \text{cm}$ pour CuAlTe_2 , $48.67 \cdot 10^4 / \text{cm}$ pour CuGaTe_2 et $34.00 \cdot 10^4 / \text{cm}$ pour le CuInTe_2 .

Une analyse quantitative dans le SV de $\sigma_1(\omega)$ affichée sur la Figure (IV.15.a), pourrait nous permettre de mieux dévoiler le meilleur SC parmi nos composés pour la conversion PV.

Dans le SV et jusqu'à 2,7 eV, les composés CuGaTe_2 et CuInTe_2 ont de meilleures valeurs de $\sigma_1(\omega)$ que le CuAlTe_2 , où les composés CuInTe_2 et CuGaTe_2 atteignent leurs pics maximaux de $2,24 \cdot 10^3 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ et $2,62 \cdot 10^3 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ aux énergies de 1,92 eV et 2,14 eV, respectivement. Ensuite et à partir de 2,7 eV jusqu'à la limite du SV, nos trois composés présentent le même comportement de $\sigma_1(\omega)$, avec de légères différences en détails.

Nous pouvons ainsi conclure que grâce à leur gap optique adéquat et leurs bonnes valeurs du $\alpha(\omega)$ et de $\sigma_1(\omega)$, les composés CuGaTe_2 et CuInTe_2 formeront de meilleures CS que le CuAlTe_2 . Cependant, l'In étant un élément polluant et coûteux, le CuGaTe_2 se place au premier rang.

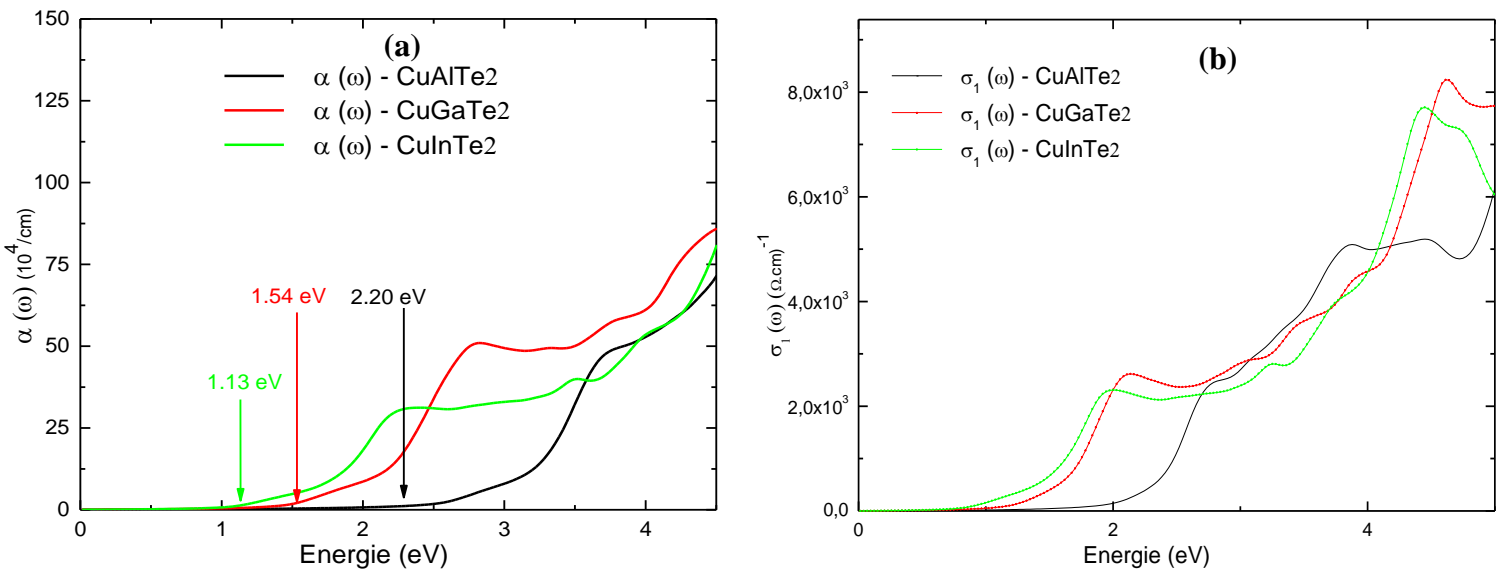


Figure (IV.15) : (a) Coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ et (b) photoconductivité $\sigma_1(\omega)$ de nos composés CuXTe_2 (X = Al, Ga, In).

IV.5 Étude des propriétés thermiques :

IV.5.1 Introduction :

L'un des avantages des méthodes de simulation est qu'elles nous permettent de déduire certaines caractéristiques des matériaux impossibles à envisager par les expérimentateurs. Notamment, en ce qui concerne les propriétés thermiques. En effet, la simulation nous permet de prédire et d'étendre nos connaissances sur les comportements et propriétés spécifiques des matériaux dans des régions de pression et de température inatteignables en expérience. Ce qui fournira aux expérimentateurs les conditions thermodynamiques optimales, afin d'initier et de maintenir une meilleure qualité de croissance des cristaux [190].

Les propriétés thermiques des matériaux sont la base de la physique du solide et des applications technologiques. Effectivement, les propriétés thermiques des matériaux cristallins sont très importantes dans de nombreuses applications impliquant de hautes pressions et des hautes températures [191]. Les applications technologiques qui exigent la connaissance des propriétés thermiques des matériaux, couvrent la quasi-totalité de l'activité industrielle. Parmi ces activités nous pouvons citer, le domaine du génie des procédés des matériaux qui s'intéresse à la modification des structures et des formes, la filière de la mécanique qui se résume à l'investigation de la résistance des matériaux quand ils sont soumis à des variations de gradients de température ou encore dans le domaine du contrôle non destructif des produits dans l'imagerie **Infra-Rouge** (IR).

Etant donné que dans notre travail exposé, nous avons par ailleurs mis en avant l'investissement de nos matériaux CuXTe_2 ($X = \text{Al, Ga, In}$) pour l'application **Photovoltaïque** (PV), l'étude de leurs propriétés thermiques est d'un grand intérêt pour évaluer la performance des CS fabriquées à base de nos composés. En effet, la conversion PV est aussi un domaine fortement dépendant des effets thermiques [192]. Dans les applications terrestres, les CS sont généralement exposées aux températures du fonctionnement variant de 10 à 50 °C. Notamment, les paramètres caractéristiques des CS, à savoir le courant de court-circuit (I_{cc}), la tension en circuit ouvert (V_{co}), le facteur de forme (F_F) et le rendement de conversion PV (η) sont influencés par les conditions thermiques [193].

Cependant, à travers notre étude des propriétés thermiques, nous souhaitons évaluer l'influence que pourrait avoir les changements de températures et de pression sur les caractéristiques mécaniques des CS à base de nos composés CuXTe_2 ($X = \text{Al, Ga, In}$).

IV.5.2 Fondement théorique :

Les atomes dans un solide exécutent des oscillations autour de leurs positions d'équilibre. Ces fluctuations proviennent de la chaleur ou de l'énergie thermique dans le réseau et deviennent plus prononcées à des températures plus élevées. Puisque les atomes sont liés ensemble par des liaisons chimiques, le mouvement d'un atome autour de son site fait réagir les atomes voisins à ce mouvement. Les liaisons chimiques agissent comme des ressorts qui s'étirent et se compriment de façon répétée pendant un mouvement oscillatoire. Le résultat est que de nombreux atomes vibrent à l'unisson et ce mouvement collectif se propage dans le cristal. Chaque type de réseau possède ses propres modes caractéristiques ou fréquences de vibration, appelée en physique classique modes normaux de vibrations et le mouvement vibratoire collectif global du réseau est une combinaison ou une superposition de nombreux modes normaux de vibrations.

Bien que les modes de vibration soient des entités de type ondulatoire, ils peuvent acquérir en partie un comportement de type particulière quand le réseau est étudié au travers des lois de la mécanique quantique (dualité onde-corpuscule). Les modes de vibration sont alors assimilés à des quasi-particules nommées phonons d'énergie $E = \hbar\omega$. Les phonons quantifient l'ensemble des modes vibratoires qui sont de spin 0 (bosons) qui obéissent donc à la statistique de Bose-Einstein) [194]. Ainsi, les phonons gouvernent les propriétés caractéristiques thermiques de la matière et leur étude permet de remonter à de nombreuses propriétés thermiques telles que la chaleur spécifique, l'expansion thermique, les phénomènes de changement de phase, la conductivité thermique, le mécanisme de diffusion, etc.

Ce type de considérations a mené au modèle de Peter Debye développé en 1912 [195], décrivant le comportement de la capacité thermique des solides cristallins grâce aux phonons qu'ils contiennent. Ce modèle présente un meilleur accord avec les résultats expérimentaux que les modèles précédents (la loi de Dulong et Petit et le modèle d'Einstein).

Cependant, dans le modèle de Debye, les vibrations atomiques de la maille sont purement des oscillateurs harmoniques ; de ce fait, ce modèle présente un manquement par rapport à l'une des plus importantes caractéristiques expérimentales des cristaux, qui est la dilatation thermique. En effet, étant donné que dans ce modèle harmonique de Debye, la température n'influe seulement que sur la fonction de Helmholtz à travers le terme vibrationnel et ceci dépend à son tour des constantes de la force (ou les constantes élastiques). Ainsi, il n'existe aucune dépendance entre la température et la géométrie du système [196]. Dans ce cas, la

fréquence des phonons est la même dans tout le volume du système et la dilatation thermique ne peut avoir lieu.

Pour résoudre ce problème, il est nécessaire d'améliorer le modèle harmonique de Debye en introduisant une interdépendance entre la température et le volume qui conduit au fondement de l'Approximation Quasi-Harmonique de Debye (QHD) [196]. Cette dernière garde la simplicité du comportement harmonique tout en introduisant des effets anharmoniques [197]. Pour cela on incorpore un décalage de fréquence de phonons, comme suite [198] :

$$\omega_i(q, V, T) = \omega_i^{(harm)}(q, V) + \Delta\omega_i(q, V, T) - i\Gamma_i(q, V, T) \quad (IV.44)$$

Où le $\Delta\omega_i(q)$ est le décalage de fréquence engendrant la dilatation thermique. Les interactions phonons-phonons et phonons-électrons sont présentes dans le terme d'atténuation $i\Gamma_i(q)$; ce terme est responsable de la conductivité thermique finie dans un solide réel. Comme nous nous intéressons seulement à l'état d'équilibre thermique, nous supposons que les durées de vie des phonons sont infinies et nous fixons $i\Gamma_i(q)$ à zéro.

Si l'on considère une série de dilatation d'ordre quatre par rapport au déplacement atomique u , on peut formuler le potentiel comme suit :

$$V^{(anh)}(u) = \frac{m\omega_i^2}{2}u^2 + V^{(3)}u^3 + V^{(4)}u^4 \quad (IV.45)$$

Où m est la masse des noyaux et $V^{(3)} \gg V^{(4)}$. Une expansion perturbatrice conduit alors à une différence d'énergie entre la contribution anharmonique explicite et la contribution quasi-harmonique :

$$\Delta E_n = \underbrace{\langle n | V^{(3)} u^3 | n \rangle}_{=0} + \langle n | V^{(4)} u^4 | n \rangle - \sum_{n' \neq n} \frac{|\langle n | V^{(3)} u^3 + V^{(4)} u^4 | n' \rangle|^2}{E_{n'} - E_n} \quad (VI.46)$$

Où le premier terme est nul ($V^{(3)} = \text{const}$). Ensuite, nous pouvons décomposer le décalage de fréquence $\Delta\omega_i$ en conséquence, ce qui résulte que l'équation (IV.44) devient :

$$\omega_i(q, V, T) = \omega_i^{(harm)}(q, V) + \Delta\omega_i^{(2)}(q, V, T) + \Delta\omega_i^{(3)}(q, V, T) + \Delta\omega_i^{(4)}(q, V, T)$$

Où $\Delta\omega_i^{(2)}(q, V, T)$ est la contribution quasi-harmonique et $\Delta\omega_i^{(3)}(q, V, T)$ et $\Delta\omega_i^{(4)}(q, V, T)$ sont des contributions anharmoniques d'ordre supérieur provenant des interactions phonons-phonons et électrons-phonons.

Dans l'AQHD, seul le terme de second ordre du décalage de fréquence de l'équation (IV.44) qui provoque la dilatation thermique est considéré. Cela conduit à une dépendance du volume à la fréquence de phonon et donc à une dépendance implicite du volume à la température [199].

CHAPITRE IV : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Si l'on veut évaluer la contribution des phonons à l'énergie à température finie, on devrait utiliser l'énergie libre de Helmholtz. Pour un solide dans l'approximation harmonique, l'énergie libre de Helmholtz peut être exprimée comme la somme de termes électroniques et vibrationnels consécutifs aux effets de volume et de la température, tel que :

$$F(T, V) = E_0(V) + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_i \hbar \omega_i(V) + K_B T \sum_i \ln \left(1 - e^{-\frac{\hbar \omega_i}{K_B T}}(T, V) \right)}_{\text{approximation harmonique}} \quad (\text{IV.47})$$

Où le premier terme est la contribution énergétique interne, le second terme est l'énergie vibratoire du point zéro et le dernier terme est l'énergie vibratoire à température finie. La fréquence des phonons ω_i , est évaluée à un volume donné pour chaque mode vibrationnel harmonique i . En utilisant l'AQHD, nous pouvons obtenir la dépendance de la fréquence des phonons au volume, on peut déterminer le volume d'équilibre en minimisant l'énergie libre de Helmholtz [200]. En conclusion l'AQHD suppose que les vibrations du réseau sont harmoniques, mais incluent des effets anharmoniques en permettant aux fréquences harmoniques de dépendre au volume.

La Figure (IV.16) montre le comportement typique de l'énergie en fonction du volume. Dans l'AQHD, la contribution de l'énergie libre vibrationnelle est approximativement linéaire par rapport aux changements de volume et la pente des droites change avec les trois températures ($T_1 < T_2 < T_3$) (Voir Figure (IV.16.b)). Cela induit une dépendance entre le changement de température et le minimum de la courbe d'énergie libre, conduisant finalement à une dilatation thermique (Voir Figure (IV.16.c)) [199].

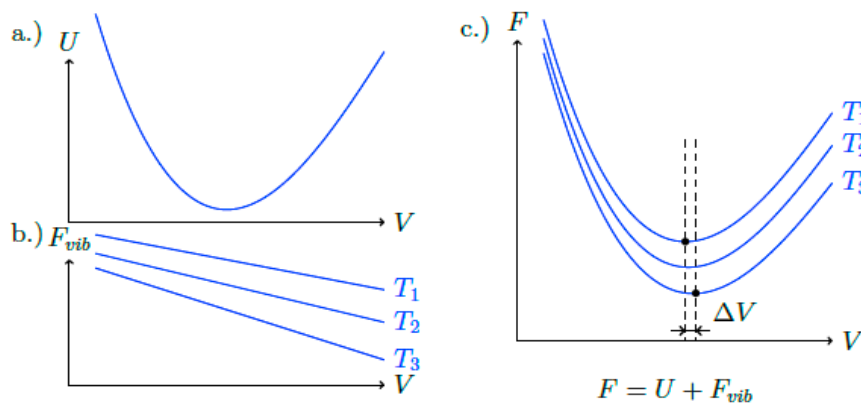


Figure (IV.16) : Courbes d'énergie libre versus. volume dans l'approximation quasi-harmonique: Les panneaux a.) et b.) Représentent la variation de l'énergie interne et de la partie vibrationnelle de l'énergie libre pour trois températures ($T_1 < T_2 < T_3$), respectivement. Panneau c.) Représente l'énergie libre qui est la somme des deux contributions.

IV.5.3 Approche de calcul adopté dans notre étude pour la prédiction des propriétés thermiques :

La détermination des propriétés thermiques est basée sur la connaissance de l'équation d'état (EOS) et du potentiel chimique (μ). L'EOS d'une phase cristalline décrit le comportement de celle-ci en fonction du changement des paramètres macroscopiques tels que la pression et la température. Le potentiel chimique est une grandeur qui gouverne plutôt le changement et la stabilité de phases (équivalent à la fonction molaire de Gibbs G_m). Expérimentalement, la mesure de μ est loin d'être triviale et les paramètres de l'EOS sont déterminés en ajustant les valeurs expérimentales de volume et pression à une équation empirique. Du point de vue théorique, le calcul de ces grandeurs par des approches de premiers principes, représente un des objectifs principaux de la physique et chimie du solide. Les obtenir nécessite de prendre en considération le concept de l'état d'équilibre thermodynamique. Lorsqu'un système est amené à une température (T), et subit une pression hydrostatique constante (P), l'état d'équilibre est celui qui réduit au minimum l'énergie de Gibbs de cette phase [201].

Autant que nous sachions, d'après la littérature théorique, à l'exception du travail effectué par Sheetal Sharma *et al* sur le CuInTe_2 [42], il n'existe aucune étude de premiers principes qui s'est intéressée à l'étude des propriétés thermiques des composés CuXTe_2 ($X = \text{Al, Ga}$).

Ainsi dans notre étude, en utilisant le cadre théorique de l'AQHD [65] tel que mis en œuvre dans le code de Gibbs [48], nous avons obtenu les propriétés thermiques de nos composés CuXTe_2 ($X = \text{Al, Ga}$), sous des contraintes de changement de températures et de pressions. Pour ce faire, nous avons seulement eu besoin d'introduire dans le code Gibbs, l'ensemble des valeurs de l'énergie totale par rapport aux variations de volumes ($E = f(V)$) des Cellules Unitaires (CU) de nos composés, calculées lors de la minimisation structurale avec l'approximation d'XC WC-GGA [5, 6].

Toutefois, comme nous l'avons expliqué dans le fondement théorique, l'AQHD ne peut être applicable que dans le cas où il y a dépendance entre la fréquence des phonons et le Volume (V) du système étudié (dilatation thermique). Ce qui revient à énoncer que dans l'AQHD, la température de Debye (θ_D) qui traduit la réponse vibratoire, doit être dépendante au volume du système étudié ($\theta_D = f(V)$) [202]. Cette condition est vérifiée d'après le comportement de l'énergie fondamental du système face aux variations de son volume ($E = f(V)$), obtenu lors l'optimisation géométrique de nos composés. En effet, si on prend l'exemple du $E(V)$ du CuAlTe_2 exposé dans la Figure (IV.1.a)), lorsque le volume du système est comprimé (application pression) l'énergie augmente de manière brusque et rapide, tandis que si le volume

subit une détente (application température) l'énergie augmente de manière beaucoup plus lente et douce. Cette asymétrie de la courbure de $E(V)$ à gauche et à droite du volume d'équilibre (V_0) démontre implicitement une dépendance du volume à la température de Debye $\theta_D = f(V)$, et permet ainsi à l'AQHD de prédire le comportement thermique de nos composés pour différentes conditions thermodynamiques [202].

En résumé, en injectant les valeurs de $E(V)$, le programme Gibbs utilise le modèle de l'AQHD pour générer la température de Debye $\theta_D(V)$, afin d'obtenir la fonction hors équilibre de Gibbs $G^*(V, P, T)$ et la minimise par rapport au volume pour obtenir l'EOS.

Dans le modèle de l'AQHD, l'énergie de Gibbs (Énergie de Gibbs non équilibrée) $G^*(V; P, T)$ peut être écrite sous la forme :

$$G^*(V;P,T) = E(V) + PV + A_{vib} [\theta_D(V);T] \quad (IV.48)$$

Où $E(V)$ sont les valeurs d'optimisation de la CU à introduire dans le code Gibbs, PV correspond à la condition de la pression hydrostatique constante. Un matériau gagne ou perd de la chaleur en gagnant ou perdant des phonons. Leur contribution est incluse dans le terme de l'énergie libre de Helmholtz A_{vib} , qui dépend de la géométrie du système via la température de Debye $\theta_D(V)$.

A_{vib} peut être écrit en utilisant le modèle de Debye de la densité d'état des phonons comme suit [203, 204] :

$$A_{vib}[\theta_D(V);T] = nKT \left[\frac{9\theta_D}{8T} + 3 \text{Ln} (1 - e^{-\theta_D/T}) - D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) \right] \quad (IV.49)$$

Où n est le nombre d'atomes par CU, $D(\theta_D(V)/T)$ représente l'intégrale de Debye et dans l'AQHD, $\theta_D(V)$ est donné par la relation suivante [203] :

$$\theta_D(V) = \frac{\hbar}{K_B} [6\pi^2 V^{1/2} n]^{1/3} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_S}{M}} \quad (IV.50)$$

M étant la masse moléculaire par CU et B_S le module de compressibilité adiabatique, mais il suffit généralement d'utiliser le module statique donné par la courbure de la fonction $E(V)$ [48]

:

$$B_S \approx B(V) = V \frac{d^2E(V)}{dV^2} \quad (IV.51)$$

$f(\sigma)$ est tirée à partir des références [202, 205, 206] où le σ est le facteur de Poisson.

CHAPITRE IV : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Par conséquent, la fonction de Gibbs $G^*(V;P, T)$ de l'équation (IV.48) peut être minimisée par rapport au volume V :

$$\left(\frac{\partial G^*(V;P,T)}{\partial V}\right)_{P,T} = 0 \quad (\text{IV.52})$$

En résolvant l'équation (IV.52), on peut obtenir l'EOS thermique $V(P, T)$ qui permet de déterminer les différents paramètres en fonction de la pression et de la température à partir de relations standard de la thermodynamique [48], illustrées ici :

La chaleur spécifique à volume constant C_V est donnée par : [71] :

$$C_V = 3nK \left[4D \left(\frac{\theta_D}{T}\right) - \frac{3\theta_D/T}{e^{\theta_D/T} - 1} \right] \quad (\text{IV.53})$$

Les chaleurs spécifiques à pression constante et à volume constant sont liées les unes aux autres par :

$$C_{P,Vib} = C_{V,Vib} (1 + \alpha\gamma T) \quad (\text{IV.54})$$

Le coefficient de dilatation thermique, par la relation

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{B_T V} \quad (\text{IV.55})$$

Où le γ dans (IV.54 et 55) représente le paramètre Grûneisen, qui est défini par la relation :

$$\gamma = - \frac{d \ln \theta_D(V)}{d \ln V} \quad (\text{IV.56})$$

L'entropie S est donnée par :

$$S = nK \left[4D \left(\frac{\theta_D}{T}\right) - 3 \ln (1 - e^{-\theta_D/T}) \right] \quad (\text{IV.57})$$

IV.5.4 Analyse des paramètres thermiques obtenus ($V, B, \theta_D, \gamma, \alpha, C, S$) :

Par le biais du modèle de l'AQHD, les propriétés thermiques de nos composés CuXTe_2 ($X = \text{Al, Ga, In}$) tels que, le volume de la CU (V), le module de compressibilité (B), la température de Debye (θ_D), le paramètre Grûneisen (γ), le coefficient de dilatation thermique (α), la chaleur

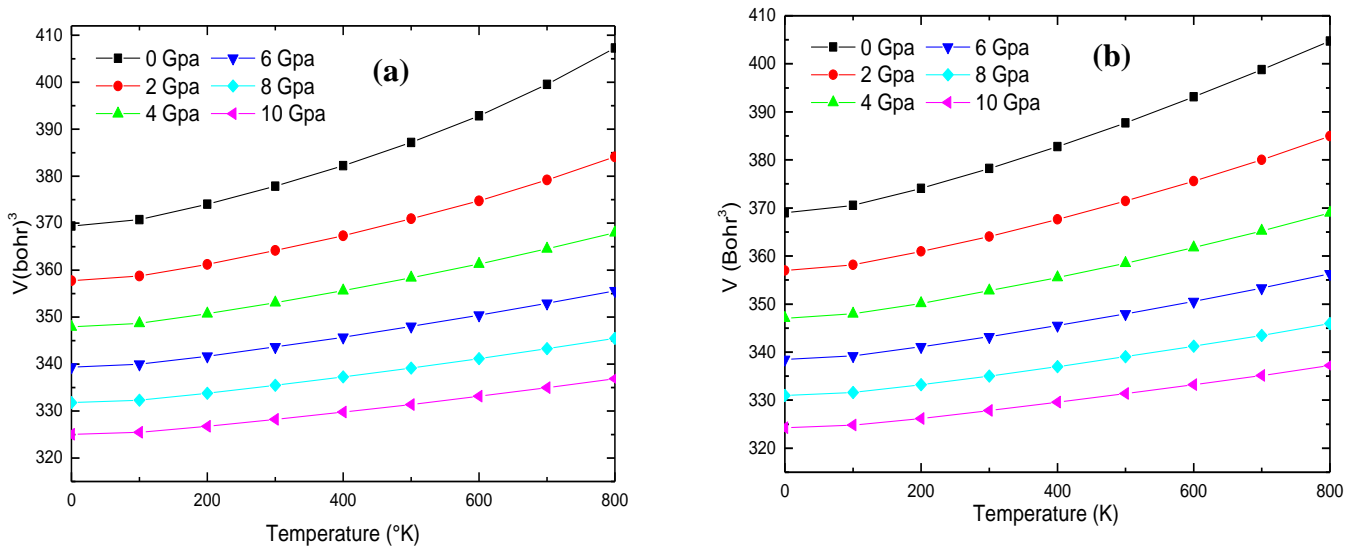
spécifique à volume et à pression constante ainsi que l'entropie (S) sont déterminés dans la gamme de Température (T) de 0 à 800° K ainsi que sous les effets de Pression (P) s'étalant de 0 à 10 GPa.

Il est important d'indiquer que la tendance de la variation des différents paramètres thermiques présentés avec les effets thermodynamiques sont qualitativement les mêmes pour nos trois composés CuXTe_2 ($X = \text{Al, Ga, In}$).

Une sélection de ces paramètres thermiques sous certaines conditions thermodynamiques ($(T = 0^\circ \text{ K}, P = 0 \text{ GPa})$ & $(T = 300^\circ \text{ K}, P = 0 \text{ GPa})$) est recueillie dans le Tableau. 5, accompagnée de résultats théoriques [208, 209, 42] et expérimentaux [67, 68] antérieurs.

a- Variation du volume (V) :

La Figure (IV.17) illustre la dépendance du volume (V (bohr^3)) à la température (T) pour différentes pressions (P) pour nos composés CuXTe_2 ($X = \text{Al, Ga, In}$). Nous pouvons observer qu'aux basses T , en dessous de 100° K, le changement du V avec la T n'est pas significatif. Tandis que pour des T au-dessus de 100° K, le V augmente de façon beaucoup plus significative et de manière linéaire avec l'augmentation de la T . Alors que quand la P augmente pour une T donnée, le V de la maille diminue de façon drastique. D'après ce constat nous pouvons conclure que les composés CuXTe_2 ($X = \text{Al, Ga, In}$) sont plus compressibles avec l'augmentation de la P que pour la diminution de la T .



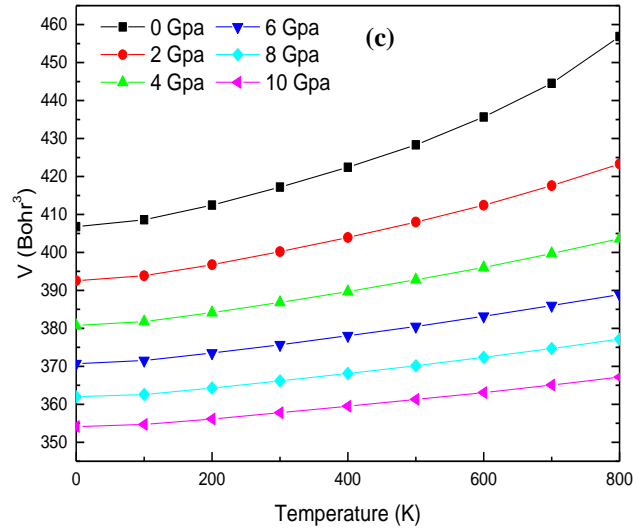
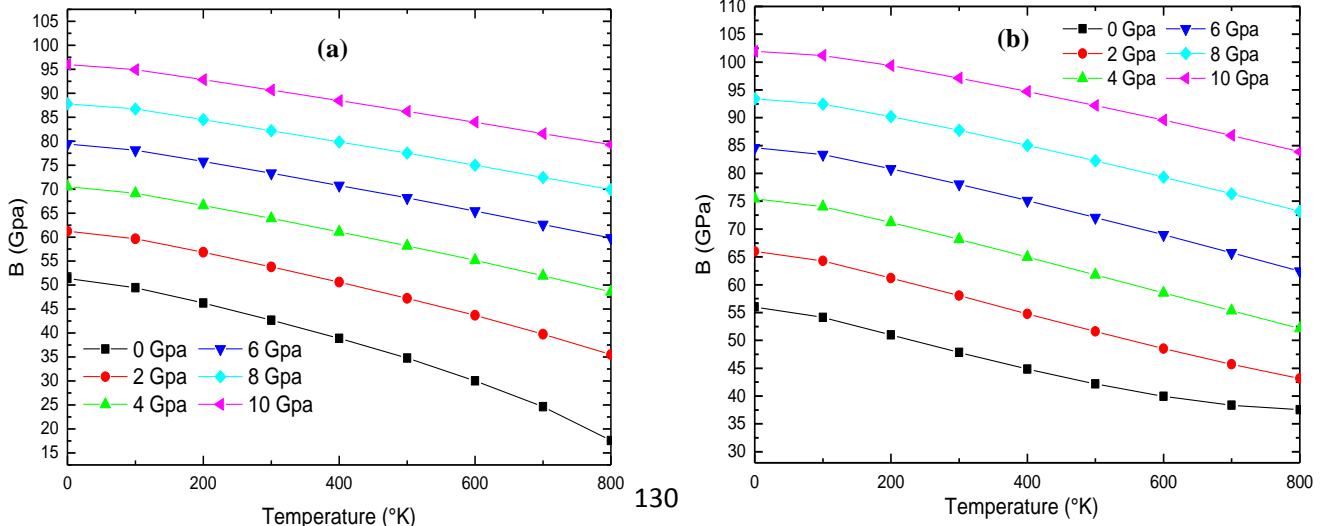


Figure (IV.17) : Variation du Volume (V) avec la température pour différentes pressions des composés (a) CuAlTe_2 , (b) CuGaTe_2 et (c) le CuInTe_2 .

b- Variation du module de compressibilité (B) :

Le module de compressibilité (B (GPa)) définit la capacité d'un matériau à résister aux déformations. Par ailleurs, le module de compressibilité peut aussi être défini comme une estimation de la force de liaisons des atomes plus proches voisins d'un matériau, en l'occurrence pour nos composés CuXTe_2 ($X = \text{Al, Ga, In}$), ce sont les liaisons entre les éléments X et Te . A partir de la Figure (IV.18), qui met en évidence la variation de B avec la T à différentes P pour nos composés CuXTe_2 ($X = \text{Al, Ga, In}$), on peut voir que B diminue légèrement avec l'augmentation de la T , pour $T < 100^\circ \text{K}$. Tandis que pour $T > 100^\circ \text{K}$, le B diminue plus fortement avec la T . Pour une température donnée, le B augmente de manière radical avec l'augmentation de la P . Ce comportement de B avec la variation de la T et de la P est similaire à celui du volume (V). Ce qui renforce notre conclusion émise lors de l'analyse de la tendance du V , c'est-à-dire que nos composés étudiés CuXTe_2 ($X = \text{Al, Ga, In}$) soumis à des charges deviennent plus sensible à la déformation avec la variation de la P que pour la variation de la T .



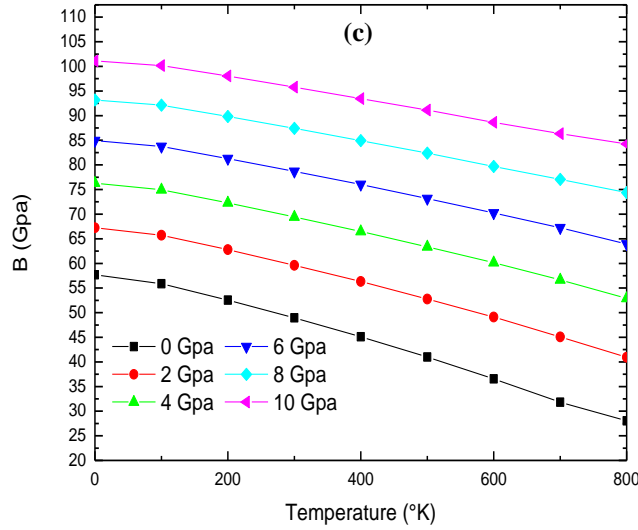


Figure (IV.18) : Variation du module de compressibilité (B) avec la température pour différentes pressions (a) CuAlTe_2 , (b) CuGaTe_2 et (c) le CuInTe_2 .

Tableau 5 : Sélection de paramètres thermiques pour nos composés CuXTe_2 ($X = \text{Al Ga, In}$) aux conditions thermodynamiques; ($T = 0^\circ \text{ K}$, $P = 0 \text{ GPa}$) et ($T = 300^\circ \text{ K}$, $P = 0 \text{ GPa}$).

Composés	$P = 0 \text{ GPa}$ and $T = 0^\circ \text{ K}$			$P = 0 \text{ GPa}$ and $T = 300^\circ \text{ K}$							
	$B(\text{GPa})$	$\theta_D(^{\circ}\text{K})$	γ	$B(\text{GPa})$	$\theta_D(^{\circ}\text{K})$	γ	$S(\text{J/mol.}^{\circ}\text{K})$	$C_V(\text{J/mol.}^{\circ}\text{K})$	$C_P(\text{J/mol.}^{\circ}\text{K})$		
CuAlTe_2	57.69	227.11	2.332	48.96	215.08	2.456	125.629	72.942	78.773		
		215.29 ^a			204 ^d						
		213 ^b			204 ^e						
CuGaTe_2	56.02	210.54	2.434	47.82	197.97	2.529	131.686	73.226	79.602		
		202.88 ^a			184 ^d						
		202 ^b									
CuInTe_2	51.37	194.47	2.415	42.68	182.62	2.555	137.607	73.462	80.114		
		184.52 ^a			46 ^c					230 ^c	1.866 ^c
		185 ^b								163 ^e	

^a Ref [208], ^b Ref [209], ^c Ref [42], ^d Ref [67]exp, ^e Ref [68]exp.

c- Variation de la température de Debye (θ_D) :

La température de Debye (θ_D (°K)) est essentiellement une mesure de la réponse vibratoire du matériau et par conséquent elle est intimement liée à des propriétés telles que la chaleur spécifique (C), la dilatation thermique (α) ainsi que l'entropie vibrationnelle (S) [198].

La variation de θ_D en fonction de la P pour différentes T est exposée sur la Figure (IV.19), à partir de laquelle on peut observer qu'à une T donnée, θ_D croît presque de manière linéaire avec l'augmentation de la P . Pour une P donnée, la température de Debye décroît légèrement avec la T pour $T < 100^\circ$ K et cette décroissance devient beaucoup plus prononcée pour les T au-dessus de 100° K. Cette tendance a été aussi observée pour le module de compressibilité (B), ce qui démontre que le θ_D et le B définissent un comportement homologues ; en fait, il est bien connu que les matériaux durs et compacts présentent un θ_D élevée.

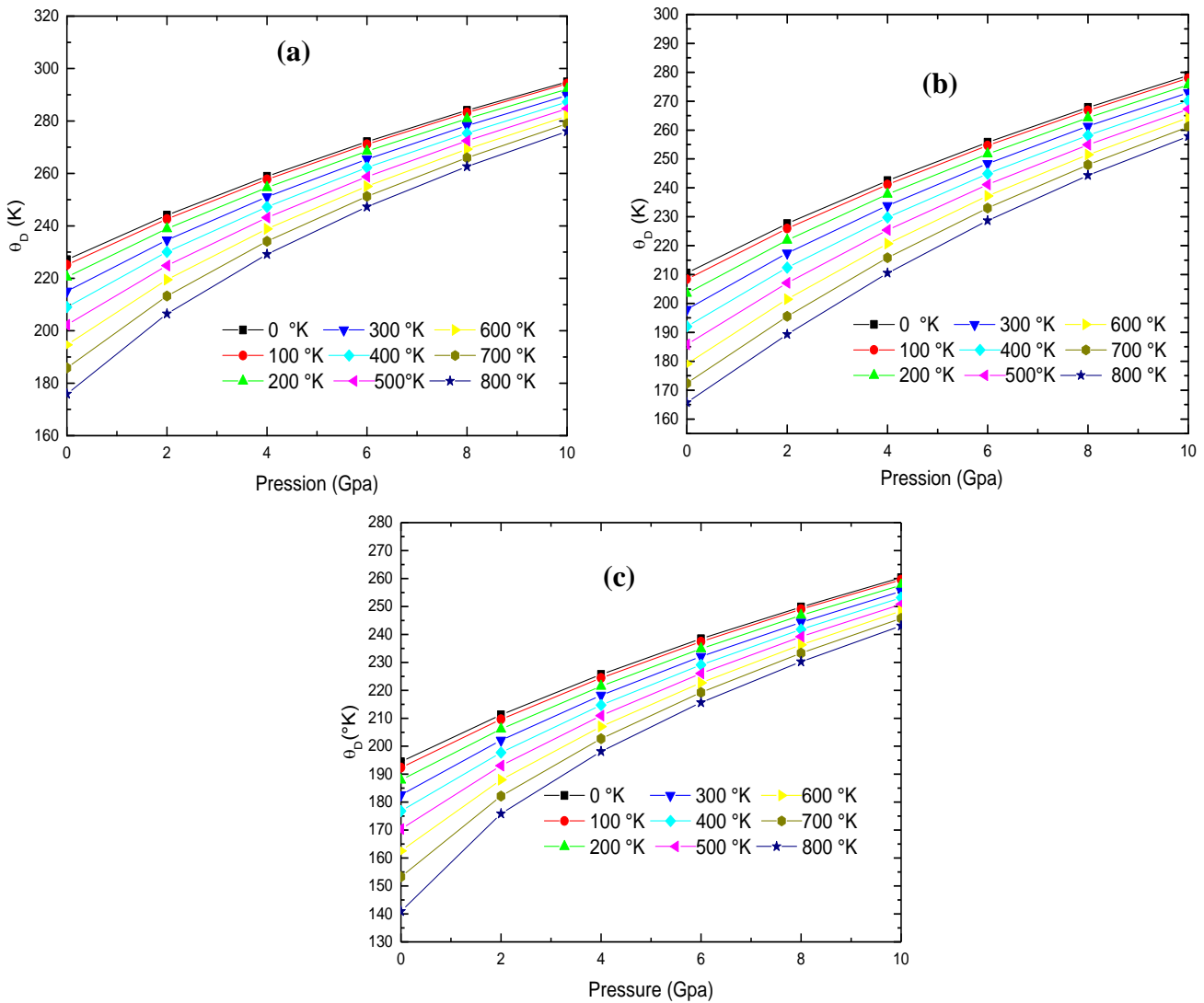


Figure (IV.19) : Variation de la température de Debye (θ_D) avec la pression pour différentes températures pour le (a) CuAlTe₂, (b) CuGaTe₂ et (c) le CuInTe₂.

Le Tableau 5, affiche nos résultats de θ_D à des conditions thermodynamiques précises ($(T = 0^\circ \text{ K}, P = 0 \text{ GPa})$ & $(T = 300^\circ \text{ K}, P = 0 \text{ GPa})$), accompagnés des résultats de travaux antérieurs. A partir du Tableau 5, nous pouvons voir que nos résultats de θ_D pour nos composés CuXTe_2 ($X = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$), sont en bon accord avec les résultats de θ_D obtenus par le biais de relations simples [208, 209] à la condition thermodynamique où $T = 0^\circ \text{ K}$ et $P = 0 \text{ GPa}$. De même concernant les θ_D obtenus par I.V. Bodnar *et al* via des mesures expérimentales, pour la condition thermodynamique où $T = 300^\circ \text{ K}$ et $P = 0 \text{ GPa}$ [67, 68]. Nous sommes une fois de plus convaincus par la précision de notre méthode de calcul, car notre résultat de θ_D pour le composé CuInTe_2 à la condition thermodynamique où la T est à 300° K et la P à 0 GPa est plus proche de la valeur expérimentale rapporté par IV Bodnar *et al* [68] que celle obtenue par Sheetal Sharma *et al* [42] en utilisant également l'Approximation Quasi-Harmonique de Debye (AQHD).

Il est aussi important de noter depuis le Tableau 5, que similairement à la tendance du B , nos résultats de θ_D décroissent selon la séquence $\text{CuAlTe}_2 \rightarrow \text{CuGaTe}_2 \rightarrow \text{CuInTe}_2$. La tendance de θ_D , nous conforte sur la conclusion que le CuAlTe_2 est le composé le plus dur et le CuInTe_2 est le matériau le plus altérable aux conditions thermodynamiques extérieures.

d- Variation du paramètre Grüneisen (γ) :

Le paramètre de Grüneisen (γ) décrit l'effet du changement de la dynamique du cristal (fréquence des phonons), résultant d'un changement de l'énergie thermique sur le volume du cristal. Nous pouvons aussi énoncer que le paramètre Grüneisen est une mesure de l'anharmonicité vibratoire. En effet, en présence d'anharmonicité, les fréquences des phonons sont dépendantes du volume ($\theta_D = f(V)$) et cette dépendance du volume aux fréquences des phonons est caractérisée par γ [198].

La Figure. (IV.20). montre la variation du γ avec la T pour différentes P . A partir de la Figure (IV.20), nous pouvons voir que la valeur de γ reste presque constante avec l'augmentation de la T en dessous de 100° K . Alors que pour des T au-dessus de 100° K , le γ augmente presque linéairement lorsque la T augmente. En revanche pour une T donnée, le γ décroît significativement avec l'augmentation de la pression.

Notre description du comportement du paramètre Grüneisen par rapport aux conditions thermodynamiques, démontre que les effets anharmoniques sont significatifs à des T élevées et basses P ($T = 800^\circ \text{ K}, P = 0 \text{ GPa}$).

CHAPITRE IV : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

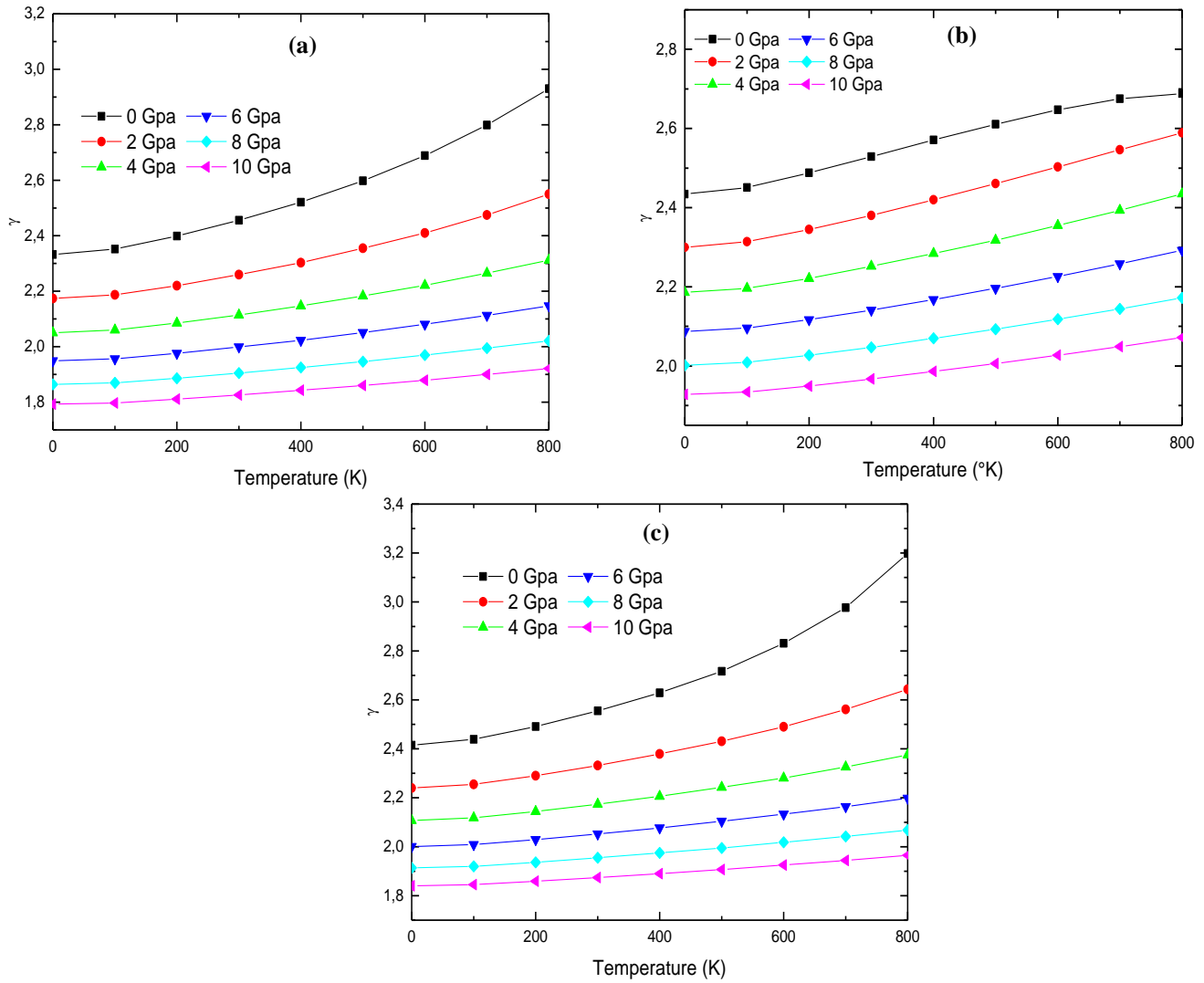


Figure (IV.20) : Variation du paramètre Grüneisen (γ) avec la température pour différentes pressions pour les matériaux (a) CuAlTe_2 , (b) CuGaTe_2 et (c) le CuInTe_2 .

e- Variation du coefficient de dilatation thermique (α) :

Le coefficient de dilatation thermique (α ($10^{-5} / \text{K}$)) mesure la variation fractionnaire du volume par degré de variation de température à pression constante. La dilatation thermique, présente un grand intérêt car elle a de nombreuses applications pratiques. Par exemple, les variations de T peuvent entraîner une dilatation thermique qui provoque un déséquilibre au niveau des interfaces entre différents matériaux (jonction) et engendrer des contraintes indésirables, entraînant une déformation ou une fracture irréversible. D'autre part, des variations de T indésirables peuvent également compromettre des mesures de précision nécessitant des matériaux à très faible dilatation thermique [199, 210]. Le α est aussi un facteur important pour déterminer les meilleures conditions de croissance des cristaux et prédire les contraintes résiduelles dans les films obtenus par épitaxie [211], utilisés pour l'élaboration de dispositifs optoélectroniques telles que les CS.

CHAPITRE IV : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

La figure (IV.21) manifeste la variation du α ($10^{-5} / \text{K}$) en fonction de la T à différentes pressions, pour nos Semi-Conducteurs (SC) CuXTe_2 ($X = \text{Al, Ga, Te}$). D'après la Figure (IV.21), l'allure de la variation de $\alpha = f(T)$ pour nos composés, est en bon accord avec celle obtenue dans le travail expérimental de I.V. Bodnar *et al* [67, 68]. En effet, pour des T en dessous de 300°K , le α croît rapidement de manière proportionnelle à T^3 avec l'augmentation de T , en particulier à P nulle. Comme nous l'avons observé pour le (γ), ce comportement peut s'expliquer par le fait qu'avec l'accroissement de la T du solide, l'anharmonicité du potentiel du réseau cristallin augmente, par conséquent le solide subit une dilatation dans son ensemble [211].

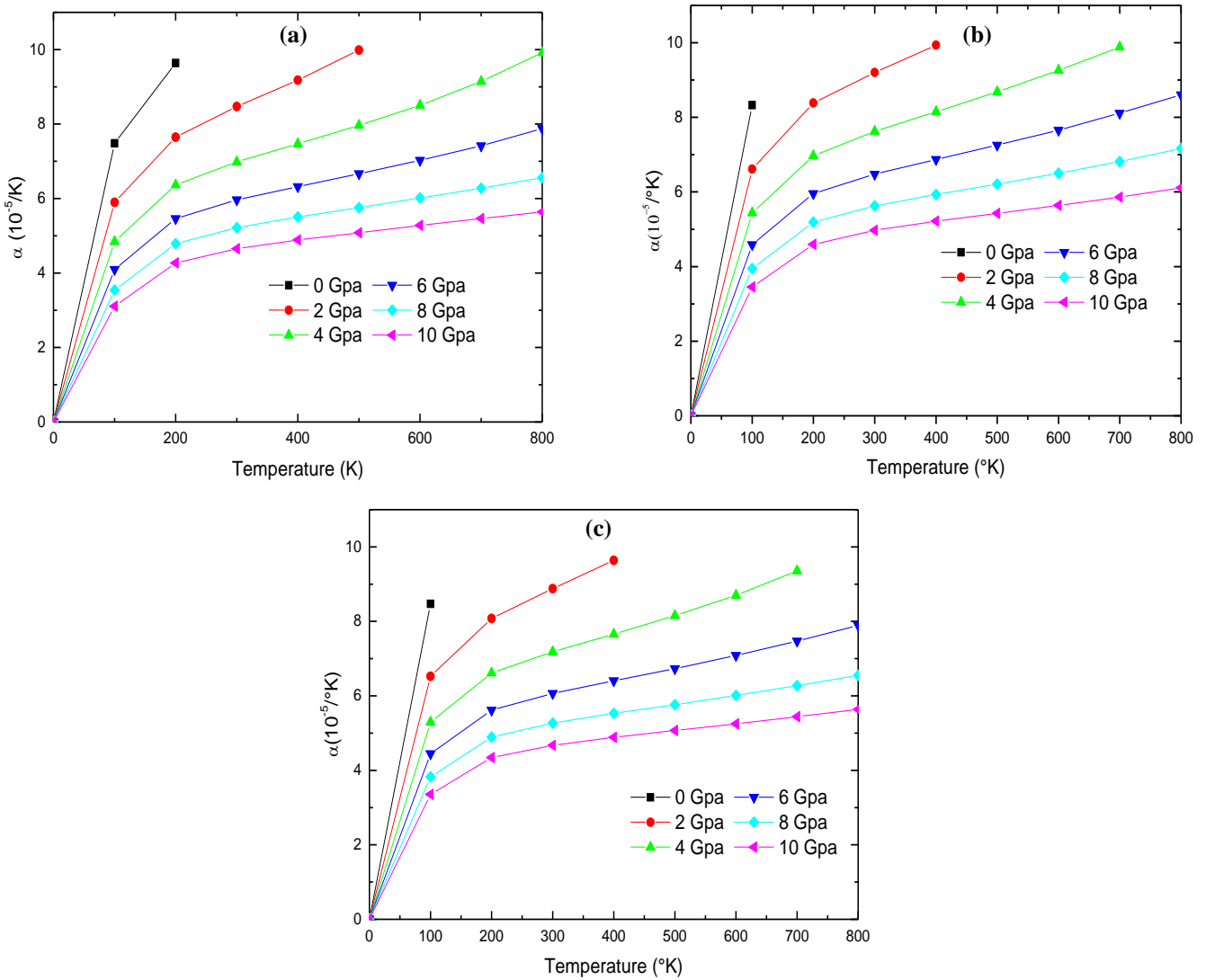


Figure (IV.21) : Variation du coefficient de dilatation thermique (α) avec la température pour différentes pressions pour les composés (a) CuAlTe_2 , (b) CuGaTe_2 et (c) le CuInTe_2 .

Après une forte augmentation et pour des T supérieures à 300°K , le α est presque insensible à la T et croît de manière beaucoup plus légère. Ce comportement est dû aux contributions électroniques [42] et signifie qu'à ces T , les vibrations thermiques deviennent plus importantes que les effets quantiques [211], conduisant à l'élimination de l'anharmonicité et donc à l'arrêt de l'expansion volumique ($\theta_D \neq f(V)$) [7].

A une T donnée le α diminue avec l'augmentation de la P . L'effet de la P sur le α est très faible aux basses T et à des T élevées il est beaucoup plus significatif, indiquant comme dans notre analyse précédente du γ , que les effets anharmoniques sont importants aux faibles P et hautes T . Il est également important de noter que l'effet de la T semble être beaucoup plus important que celui de la P sur le α .

Dans des conditions thermodynamiques extrêmes ($T = 800^\circ\text{K}$, $P = 10\text{ GPa}$), nos valeurs de α sont de $5.641 (10^{-5} / ^\circ\text{K})$, $6.111 (10^{-5} / ^\circ\text{K})$ et de $5.635 (10^{-5} / ^\circ\text{K})$ pour les composés CuAlTe_2 , CuGaTe_2 et CuInTe_2 , respectivement. Nos valeurs acceptables de α à des P et à des T élevées, prédisent de bonnes prédispositions des dispositifs optoélectroniques (PV, ONL, ect) à base de nos composés à évoluer dans les régions soumises à des conditions thermodynamiques extrêmes.

f- Variation de la chaleur spécifique (C_V , C_P) :

La capacité calorifique (C) d'un matériau donné, est la quantité de chaleur nécessaire pour ce matériau pour modifier sa température d'un degré. Une quantité plus utile est la chaleur spécifique, qui correspond à la quantité de chaleur nécessaire pour modifier la T d'une unité de masse d'une substance d'un degré, ainsi elle possède l'unité : Energie par unité de masse par degré Kelvin (J/mol K). La chaleur spécifique est donc une variable extensive, car une grande quantité de matière aura une chaleur spécifique proportionnellement importante. La chaleur spécifique d'une substance peut varier en fonction des variables extensives maintenues constantes, la quantité maintenue constante étant généralement indiquée par un indice. Par exemple, la chaleur spécifique à volume constant est communément notée C_V , tandis que la chaleur spécifique à pression constante est communément notée C_P [212, 213].

Notre calcul de la variation de C_V et C_P de nos composés CuXTe_2 ($X = \text{Al, Ga, In}$), par rapport à la T à différentes P est exposée sur la Figure (IV.22).

A partir de la Figure (IV.22), nous pouvons voir qu'en dessous de $\approx 70^\circ\text{K}$, C_V et C_P augmentent similairement de manière presque linéaire et proportionnellement à T^3 .

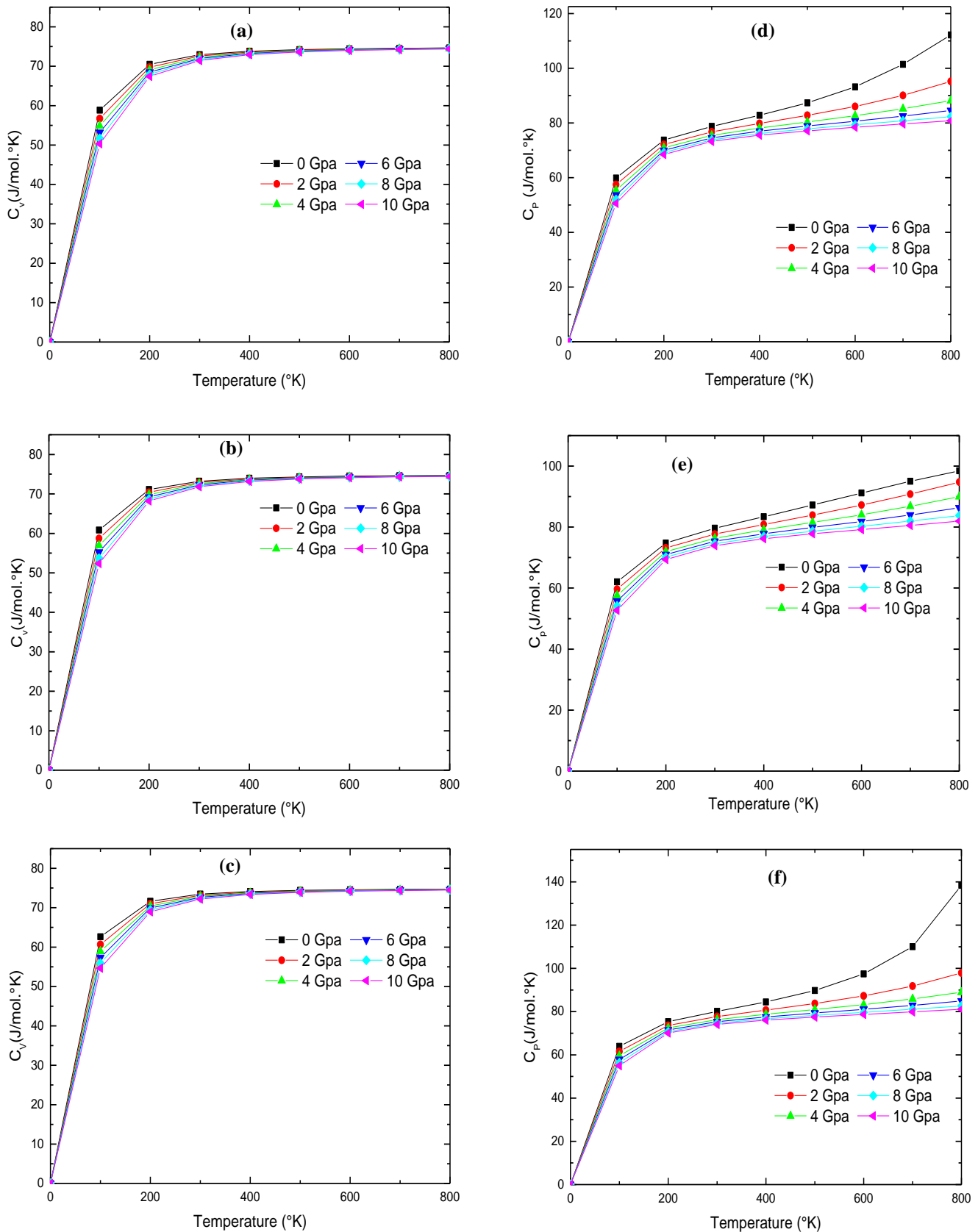


Figure (IV.22) : Variation des chaleurs spécifiques en fonction de la température pour différentes pressions à volume constant (C_v) pour le (a) CuAlTe₂, (b) CuGaTe₂ et (c) CuInTe₂, ainsi qu'à pression constante (C_p) pour le (d) CuAlTe₂, (e) CuGaTe₂ et le (f) CuInTe₂.

Pour les T au-dessus de 70° K , en raison des effets anharmoniques l'écart entre C_P et C_V augmente avec l'augmentation de la T . En effet, quand la température approche celle de Debye, C_V acquiert un comportement asymptotique et tend vers une valeur constante, appelée limite de Dulong-Petit ($C_V \approx 3nR$). Ce comportement asymptotique de C_V aux hautes T est dû à la suppression des effets anharmoniques, indiquant que l'énergie thermique à des T élevées excite tous les modes photoniques ($\theta_D \neq f(V)$) [214]. En revanche, pour le C_P , les effets anharmoniques subsistent encore aux hautes T et le C_P continue d'augmenter linéairement à cause de la dilatation thermique. Effectivement, selon la formule thermique (IV.54) [202] :

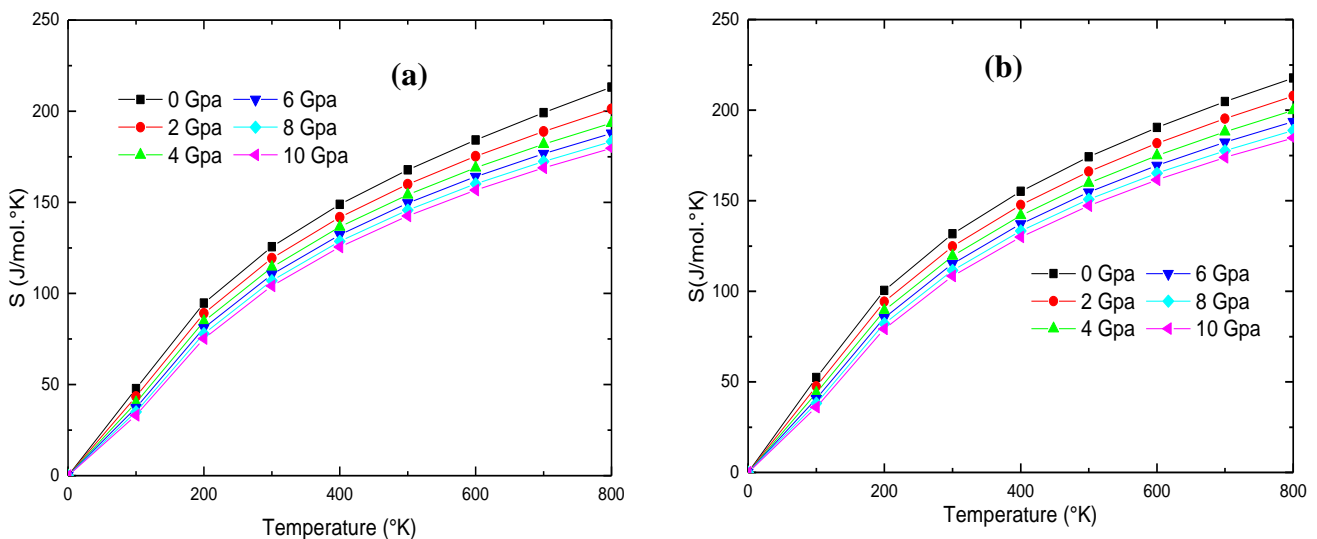
$$C_{p, vib} = C_{V, vib} (1 + \alpha\gamma T)$$

Nous devons également noter que l'effet de la T sur la chaleur spécifique (C_P, C_V) est plus significatif que celui de la P .

g- Variation de l'entropie (S) :

La dispersion de l'énergie et de la matière est décrite par l'entropie (S (J/mol.°K)), qui est la fonction d'état thermodynamique. Aussi du point de vue microscopique, l'entropie peut être définie comme la mesure du désordre d'un système. L'entropie d'un système dépend uniquement du rapport entre la température de Debye et la température réelle [215].

La Figure (IV.23) montre le S en fonction de la T pour diverses P pour nos composés CuXTe_2 ($X = \text{Al, Ga, In}$). On constate qu'à une P donnée, l'entropie S augmente d'une manière significative avec la T , mais les entropies sont plus élevées à basses P qu'à des P élevées pour une même T .



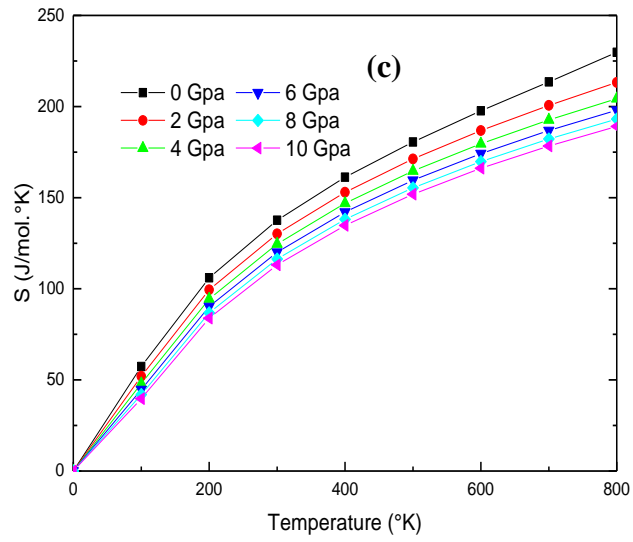


Figure (IV.23) : Variation de l'entropie (S) avec la température pour différentes pressions pour : (a) CuAlTe_2 , (b) CuGaTe_2 et (c) CuInTe_2 .

Références :

- [1] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev. B* 136, 864–871, 1964.
- [2] G. K. H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, L. Nordström, Efficient linearization of the augmented plane-wave method, *Phys. Rev. B* 64, 195-134, 2001.
- [3] K. Schwarz, P. Blaha, Electronic structure calculations of solids using the WIEN2k package for material sciences, *Comput. Phys. Commun.* 147, 71-76, 2002.
- [4] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2K, An augmented plane wave + local orbitals program for calculating crystal properties. (Karlheinz Schwarz, Techn. Universit'at Wien, Austria), 2001.
- [5] Z. Wu, R. E. Cohen, More accurate generalized gradient approximation for solids, *Phys. Rev. B* 73, 235116, 2006.
- [6]] F. Tran, R. Laskowski, P. Blaha, K. Schwarz, Performance on molecules, surfaces, and solids of the Wu-Cohen GGA exchange-correlation energy functional, *Phys. Rev. B* 75, 115-131, 2007.
- [7] Sheetal Sharma, A.S. Verma, V.K. Jindal, Sharma, S., Verma, A. S., & Jindal, V. K., Ab initio studies of structural, electronic, optical, elastic and thermal properties of silver gallium dichalcogenides (AgGaX_2 X = S, Se, Te), *Mater Res Bull.*, 53, 218–233, 2014.
- [8] A. D. Becke, E. .R. Johnson, A simple effective potential for exchange, *J. Chem. Phys.* 124, 221101-1-221101-4, 2006.
- [9] F. Tran, P. Blaha, Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential, *Phys. Rev. Lett.*, 102, 22640, 2009.
- [10] H. Jiang, Band gaps from the Tran-Blaha modified Becke-Johnson approach : A systematic investigation, *J. Chem. Phys.* 138, 134115, 2013.
- [11] S. D. Guo, B. G. Liu, Improved half-metallic ferromagnetism of transition-metal pnictides and chalcogenides calculated with a modified Becke-Johnson exchange potential, *EPL* 93, 47006, 2011.
- [12] S. W. Fan, L. J. Ding, Z. L. Wang, K. L. Yao, Half-metallic ferromagnetism in wurtzite ScM (M=C, Si, Ge, and Sn) : Ab initio calculations, *Appl. Phys. Lett.* 102, 022404-5, 2013.
- [13] B. G. Yalcin, Structural, mechanical and thermodynamic properties of N-dope BBi compound under pressure, *Appl. Phys. A* 122, 456, 2016.
- [14] S. Bagci, B. G. Yalcin, Structural, mechanical, electronic and optical properties of BBi, BP and their ternary alloys $\text{BBi}_{1-x}\text{P}_x$, *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 48, 475304, 2015.
- [15] B. G. Yalcin, Band gap characterization of ternary $\text{BBi}_{1-x}\text{N}_x$ ($0 \leq x \leq 1$) alloys using modified Becke–Johnson (mBJ) potential, *Phys. B* 462, 64-69, 2015.

- [16] M. Hadjab, S. Berrah, H. Abid, M. I. Ziane, H. Bennacer, A. H. Reshak, Broadly tunable infrared parametric oscillator using AgGaSe₂, *Mater. Chem. Phys.* 182, 182-189 2016.
- [17] M. Hadjab, S. Berrah, H. Abid, M. I. Ziane, H. Bennacer, B. G. Yalcin, Fluid vesicles in shear flow, *Optik*. 127, 9280-9294, 2016.
- [18] D. Koller, F. Tran, P. Blaha, Merits and limits of the modified Becke-Johnson exchange potential, *Phys. Rev. B* 83, 195134-10, 2011.
- [19] D. Koller, F. Tran, P. Blaha, Improving the modified Becke-Johnson exchange potential, *Phys. Rev. B* 85, 155109-8, 2012.
- [20] M. Shishkin, G. Kresse, Implementation and performance of the frequency-dependent GW method within the PAW framework, *Phys. Rev. B* 74, 035101, 2006; 75, 235102, 2007.
- [21] Stephens, P. J, Devlin, F. J, Chabalowski, C. F, Frisch, M. J., Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields, *J. Phys. Chem.* 98, 11623-11627, 1994.
- [22] Becke, A. D. Density functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* 98, 5648-5652, 1993.
- [23] Schwarz, Karlheinz, Blaha, Peter, Solid state calculations using WIEN2k, *Comput. Mater. Sci.* 28, 259-273, 2000.
- [24] Kohler, Bernd, Wilke, Steffen and Scheffler, Matthias, Kouba, Robert, Ambrosch-Draxl, Claudia, Force calculation and atomic-structure optimization for the full-potential linearized augmented plane-wave code WIEN, *Comput. Phys. Commun.* 94, 31-4, 1996.
- [25] A. Abdellaoui, M. Ghaffour, M. Bouslama, S. Benalia, A. Ouerdane, B. Abidri, Y. Monteil, Structural phase transition, elastic properties and electronic properties of chalcopyrite CuAlX₂ (X = S, Se, Te), *J. Alloys Compd.* 487, 206-213, 2009.
- [26] J. E. Jaffe and A. Zunger, Theory of the band-gap anomaly in abc₂ Chalcopyrite semiconductors, *Phys Rev. B.* 29, 1882-1906, 1984.
- [27] H. Hahn, G. Frank, W. Klingler, A. Meyer, G. Störger, Electronic Properties of Cu(In, Ga)Se₂ Solar Cells, *Z. Anorg. u. Allg. Chemie*, 271, 153, 1953.
- [28] F. D. Murnaghan, The compressibility of media under extreme pressures, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 30, 244-247, 1947.
- [29] R.P. Feynman, Forces in molecules, *Phys. Rev.* 56, 340 1939.
- [30] Anima Ghosh, R. Thangavel, M. Rajagopalan, Electronic and optical modeling of solar cell compound CuXY₂ (X = In, Ga, Al; Y = S, Se, Te) : first-principles study via Tran–Blaha–modified Becke–Johnson exchange potential approach, *J. Mater. Sci.* 50, 1710–1717, 2015.

- [31] Zhang Xian-Zhou, ShenKe-Sheng, Jiao Zhao-Yong, Huang Xiao-Fen, A study of the electronic structures and optical properties of CuXTe_2 ($X = \text{Al, Ga, In}$) ternary semiconductors, *Comput. Theor. Chem.* 1010, 67–72, 2013.
- [32] Hai Xiao, JamilTahir-Kheli, William A. Goddard, Accurate Band Gaps for Semiconductors from Density Functional Theory, *J. Phys. Chem. Lett.* 2, 212-217, 2011.
- [33] Hai Xiao, Thèse doctorale, Institut de technologie de Californie à Pasadena, Pasadena, 2015.
- [34] I. V. Bodnar, N. S. Orlova, *Cryst. Res. Technol.* 21, Lattice Thermal Expansion in CuGaTe_2 and CuInTe_2 Compounds over the Temperature Range 80 to 650 K from X-ray Diffraction Data, 19091-1096, 1986.
- [35] R. Asokamani, R. M. Amirthakumari, R. Rita, C. Ravi, Electronic structure calculations and physical properties of ABX_2 ($A = \text{Cu, Ag}$; $B = \text{Ga, In}$; $X = \text{S, Se, Te}$) ternary chalcopyrite systems, *Phys. stat. sol. (b)* 213, 349-363, 1999.
- [36] K.J. Bachmann, F.S.L. Hsu, F.S. Theil, H.M. Kasper, Debye temperature and standard entropies and enthalpies of compound semiconductors of the type I-III-VI₂, *J. Electron. Mater.* 6, 431-448, 1977.
- [37] P. Deus, H. A. Schneider, A simple estimation of the bulk module of ternary chalcopyrite semiconducting compounds by means of the Debye characteristic temperature, *Crystal Res. Technol.*, 20, 867-869, 1985.
- [38] H. Neumann, Bulk Modulus-Volume Relationship in Ternary Chalcopyrite Compounds, *phys. stat. sol. (a)* 96, K121-K125, 1986.
- [39] H. Neumann, Simple theoretical estimate of surface energy, bulk modulus, and atomization energy of AIBIIIC compounds, *Crystal Res. Technol.* 18, 665-670, 1983.
- [40] A. Kraft, G. Kuhn, W. Moller, Investigation of CuGaSe_2 and CuGaTe_2 under high pressure, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 504, 155-162, 1983.
- [41] B. Fernandez, S. M. Wasim, Sound velocities and elastic moduli in CuInTe_2 and CuInSe_2 , *phys. stat. sol. (a)* 122, 235-242, 1990.
- [42] Sheetal Sharma, A. S. Verma, R. Bhandari, V. K. Jindal, Ab initio studies of structural, elastic and thermal properties of copper indium dichalcogenides (CuInX_2 ; $X = \text{S, Se, Te}$) *Comput. Mater. Sci.* 86, 108-117, 2014.
- [43] Aron J. Cohen, Paula Mori-Sánchez, Weitao Yang, Insights into Current Limitations of Density Functional Theory, *Sci.* 321, 792-794, 2008.

- [44] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Fluid vesicles in shear flow, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865-3868, 1996.
- [45] Becke, A. D. Density functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* 98, 5648-5652, 1993.
- [46] Stephens, P. J, Devlin, F. J, Chabalowski, C. F, & Frisch, M. J., Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields. *J. Phys. Chem.* 98, 11623-11627, 1994.
- [47] (a) Heyd, J.; Scuseria, G. E.; Ernzerhof, M. Hybrid Functionals Based on a Screened Coulomb Potential. *J. Chem. Phys.* 2003, 118, 8207–8215. (b) Heyd, J.; Scuseria, G. E.; Ernzerhof, M. Erratum. *J. Chem. Phys.* 2006, 124, 219906.
- [48] M. A. Blanco, E. Francisco, V. Luana, GIBBS : isothermal-isobaric thermodynamics of solids from energy curves using a quasi-harmonic Debye model, *Comput. Phys. Commun.*, 158, 57-72, 2004.
- [49] J.P. Perdew, Y.Wang, Pair-distribution function and its coupling-constant average for the spin-polarized electron gas, *Phys. Rev. B* 46, 12947, 1992.
- [50] L. C. Tang, M. H. Lee, C. H. Yang, J. Y. Huang, C. S. Chang, Cation substitution effects on structural, electronic and optical properties of nonlinear optical $\text{AgGa}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ crystals, *J. Phys : Condens. Matter.* 15, 6043-6055, 2003.
- [51] Hoffmann, R. Solids, Surfaces, A Chemist's View on Bonding in Extended Structures, (VCH Publishers, New York, 1988).
- [52] Burdett, J. K. Chemical Bonding in Solids, (Oxford University Press, New York, 1995).
- [53] Yu, Peter Y and Cardona, Manuel, Fundamentals of semiconductors : physics and materials properties, (Springer-Verlag, Berlin, 2010), p. 778.
- [54] H. Dixit, First-principles electronic structure calculations of transparent conducting oxide materials, Thèse doctorale , Université d'Antwerpen, Antwerpen, 2012.
- [55] Yang, Chao, Meza, Juan, Minimizing the Kohn–Sham total energy for periodic systems, *Linear Algebra Appl* 436, 2764-2779, 2012.
- [56] Suzuki, Masatsugu, Suzuki, Itsuko S, Lecture note on solid state physics Superexchange interaction, (Binghamton, New York, 2009), pp. 13902–16000,.
- [57] Hoffmann, R. Solids and Surfaces : A Chemist's View of Bonding in Extended Structures, (Wiley-VCH, New York), pp. 131-138.
- [58] H. D. Monkhorst and J. D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, *Phys. Rev. B* 13, 5188, 1976.

- [59] M. Belhadj, A. Tadjer, B. Abbar, Z. Bousahla, B. Bouhafs, and H. Aourag, Structural, electronic and optical calculations of Cu(In,Ga)Se₂ ternary chalcopyrites, *phys. stat. sol. (b)* 241, 2516–2528, 2004.
- [60] Alonso M I, Wakita K, Pascual J, Carriga M and Yamamoto N, Optical functions and electronic structure of CuInSe₂, CuGaSe₂, CuInS₂, and CuGaS₂, *Phys. Rev. B* 63 075203, 2001.
- [61] L. Shay and J. H. Wernick, Ternary Chalcopyrite Semiconductors : Growth, Electronic Properties, and Applications, (Pergamon Press, New York, 1975).
- [62] Xu-Dong Chen, Lin Chen, Qing-Qing Sun, Peng Zhou, David Wei Zhang, Hybrid density functional theory study of Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ band structure for solar cell application, *AIP Adv.* 4, 087-118, 2014.
- [63] Laksari, S and Chahed, A and Abbouni, n and Benhelal, O and Abbar, B, First-principles calculations of the structural, electronic and optical properties of CuGaS₂ and AgGaS₂, *Comput. Mater. Sci.* 38, 223-230, 2006.
- [64] Sergey N. Rashkeev, Walter R. L. Lambrecht, Tunable optical parametric oscillators, *Phys. Rev.*B63, 165-212, 2000.
- [65] Wenfeng Li, Gui Yang, Jianwei Zhang, Zhiwei Hou, Temperature dependence of thermal conductivities of coupled rotator lattice and the momentum diffusion in standard map, *Eur. Phys. J. B* 88, 1-6, 2015.
- [66] Li, Xue and Yi-Ming, Ren, The first-principles study of electrical and thermoelectric properties of CuGaTe₂ and CuInTe₂, *Acta Phys. Sin.* 65, 156301, 2016.
- [67] I. V. Bodnar, CuGaTe₂-CuAlTe₂ System, *Inorg. Mater.* 39, 10-14, 2003.
- [68] I. V. Bodnar, , Optical and thermal properties of CuAl_xIn_{1-x}Te₂ solid solutions, *Semicond.* 37, 1247-1251, 2003.
- [69] M. Cardona, Electron-phonon interaction in tetrahedral semiconductors, *Solid State Commun.*,133, 3-18, 2005.
- [70] J. Bhosale and A. K. Ramdas, Temperature dependence of band gaps in semiconductors : Electron-phonon interaction, *Phys. Rev. B* 86, 195208, 2012.
- [71] A. Marini, *Phys. Rev. Lett.* 101, Ab initio finite-temperature excitons, 106405, 2008.
- [72] M. Cardona and M. L. W. Thewalt, Isotope effects on the optical spectra of semiconductors, *Rev. Mod. Phys.* 77, 1173, 2005.
- [73] Furche, Filipp and Rappoport, Dmitriy, III. Density functional methods for excited States : Equilibrium structure and electronic spectra, *J. Theor. Comput. Chem.* 16, 93-128, 2005.

- [74] Giuseppe Grosso and Giuseppe Pastori Parravicini, Chapter 7 - Excitons, Plasmons, and Dielectric Screening in Crystals, In *Solid State Physics (Second Edition)*, ed. Giuseppe Grosso and Giuseppe Pastori Parravicini, (Academic Press, Amsterdam, 2014), pp. 287 - 331.
- [75] Gross, E. K. U.; Dobson, J. F.; Petersilka, M. *Density Functional Theory of Time-Dependent Phenomena*, In *Density Functional Theory II*, ed. Nalewajski, R. F; Topics in Current Chemistry 181, (Springer, Berlin Heidelberg, 1996), pp. 81–172.
- [76] W. Hanke and L. J. Sham, Many-particle effects in the optical spectrum of a semiconductor, *Phys. Rev. B* 21, 4656, 1980.
- [77] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev.* 136, B864, 1964; W. Kohn and L. J. Sham, *ibid.* 140, A1133, 1965..
- [78] Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, M. Erratum. *Phys. Rev. Lett.* 78, 1396, 1997.
- [79] E. Engel and R. M. Dreizler, *Density functional theory*, (Springer-Verlag, Berlin, 2011), p. 531.
- [80] R. Martin, *Electronic structure : basic theory and practical methods*, (Cambridge university press, Illinois, 2004) 2012.
- [81] C. Fiolhais, F. Nogueira, and M. A. Marques, primer in density functional theory, vol. 620, (Springer-Verlag, Berlin, 2003), p. 258.
- [82] P. Gori-Giorgi, A. Savin, Study of the discontinuity of the exchange-correlation potential in an exactly soluble case, *Int. J. Quantum Chem.* 109, 2410-2415, 2009.
- [83] J. P. Perdew, R. G. Parr, M. Levy, and J. L. Balduz, Density-functional theory for fractional particle number : Derivative discontinuities of the energy, *Phys. Rev. Lett.* 49, 1691-1694, 1982.
- [84] A. J. Cohen, P. Mori-Sanchez, and W. Yang, Challenges for density functional theory, *Chem. Rev.* 112, 289 320, 2011.
- [85] J. P. Perdew, M. Levy, Physical content of the exact Kohn-Sham orbital energies : band gaps and derivative discontinuities, *Phys. Rev. Lett.* 51, 1884-1887, 1983.
- [86] Godby, R. W.; Schluter, M.; Sham, L., Accurate Exchange-Correlation Potential for Silicon and its Discontinuity on Addition of an Electron, *J. Phys. Rev. Lett.* 56, 2415–2418, 1986.
- [87] L. J. Sham and M. Schlüte, Density-Functional theory of the Energy Gap. *Phys. Rev. Lett.* 51, 1888, 1983.
- [88] Cococcioni, M. and de Gironcoli, S., Linear response approach to the calculation of the effective interaction parameters in the LDA+U method, *Phys. Rev. B* 71, 035105, 2005.
- [89] D. R. Hartree, The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part iii. term values and intensities in series in optical spectra, *Proc. Camb. Phil. Soc.* 24, 426-437, 1928.
- [90] Fermi, E., Amaldi, E. : *Mem. R. Accad. Ital. C1. Sci. Fis. Mat. Nat.* 6, 117, 1934.

- [91] Paula Mori-Sánchez, Aron J. Cohen, and Weitao Yang, Many-electron self-interaction error in approximate density functionals, *J. Chem. Phys.* 125, 201102, 2006.
- [92] J. P. Perdew, A. Zunger, Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, *Phys. Rev. B* 23, 5048, 1981.
- [93] Danilo Puggioni, Thèse doctorale, First Principle Description of Correlated Transition-Metal Oxides, Université de Degli Studi, Cagliari, 2011.
- [94] R. G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, (Oxford University Press, New York, 1989), p. 333.
- [95] R. Resta and S. Sorella, Electron localization in the insulating state, *Phys. Rev. Lett.* 82, 370, 1999.
- [96] Thomas Körzdörfer, Self-interaction and charge transfer in organic semiconductors, Thèse doctorale, université de Bayrouth, Bayrouth, 2009.
- [97] Vydrov, Oleg A and Scuseria, Gustavo E and Perdew, John P and Ruzsinszky, Adrienn and Csonka, Gábor I , Scaling down the Perdew-Zunger self-interaction correction in many-electron regions, *J. Chem. Phys.* 124, 094108, 2006.
- [98] Aron J. Cohen, Paula Mori-Sánchez, and Weitao Yang, Fractional charge perspective on the band gap in density-functional theory, *Phys Rev. B* 77, 115123, 2008.
- [99] W. Yang, Y. Zhang, and P. W. Ayers, Degenerate ground states and a fractional number of electrons in density and reduced density matrix functional theory, *Phys. Rev. Lett.* 84, 5172, 2000.
- [100] J. P. Perdew, in *Density Functional Methods in Physics*, eds. R. Dreizler and J. da Providencia (Plenum, New York, 1985), pp. 265–308.
- [101] J. D. Talman and W. F. Shadwick, Optimized effective atomic central potential, *Phys. Rev. A* 14, 36, 1976.
- [102] A. J. Cohen, P. Mori-Sánchez, and W. Yang, Development of exchange-correlation functionals with minimal manyelectron self-interaction error, *J. Chem. Phys.* 126, 191109, 2007.
- [103] Henderson TM, Janesko BG, Scuseria GE. Range separation and local hybridization in density functional theory, *J Phys Chem A.* 112, 12530-12542, 2008.
- [104] A. J. Cohen, P. Mori-Sánchez, W. Yang, Fractional charge perspective on the band gap in density-functional theory *Phys. Rev. B* 77, 115123, 2008.
- [105] A. Ruzsinszky, J. P. Perdew, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, and G. E. Scuseria, Density functionals that are one- and two-electron self-interaction-free, as shown for H_2^+ , He_2^+ , LiH^+ , and Ne^{2+J} , *Chem. Phys.* 126, 104102, 2007.
- [106] Matteo Gerosa, Ab Initio Studies of Bulk and Defective Oxides Using Nonempirical Hybrid Density Functionals, Thèse doctorale, Université Politecnico Di Milano, Milan, 2016.

- [107] J. Grâfenstein, E. Kraka, and D. Cremer, The impact of the self-interaction error on the density functional theory description of dissociating radical cations : Ionic and covalent dissociation limits, *J. Chem. Phys.* 120, 524, 2004.
- [108] V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan, and A. I. Lichtenstein. First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems : the LDA+U method, *J. Phys.: Condens. Matter* 9, 767, 1997.
- [109] J. P. Perdew, M. Ernzerhof, and K. Burke. Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations, *J. Chem. Phys.*, 105, 9982, 1996.
- [110] Garza, A. J.; Wazzan, N. A.; Asiri, A. M.; Scuseria, G. E. Can Short- and Middle-Range Hybrids Describe the Hyperpolarizabilities of Long-Range Charge-Transfer Compounds, *J. Phys. Chem. A* 118, 11787–11796, 2018.
- [111] Henderson, T. M.; Izmaylov, A. F.; Scalmani, G.; Scuseria, G. E., Can Short-Range Hybrids Describe Long-Range-Dependent Properties, *J. Chem. Phys.* 131, 044108? 2009.
- [112] V. U. Nazarov, G. Vignale, Derivative discontinuity with localized Hartree-Fock potential, *J. Chem. Phys.* 143, 064111, 2015.
- [113] F. Corà, M. Alfredsson, G. Mallia, D. S. Middlemiss, W. C. Mackrodt, R. Dovesi, and R. Orlando. In N. Kaltsoyannis and J. E. McGrady, *Principles and Applications of Density Functional Theory in Inorganic Chemistry II*, (Springer-Verlag, Berlin, 2004) .pp 171–232.
- [114] M. Marsman, J. Paier, A. Stroppa, and G. Kresse, Hybrid functionals applied to extended systems, *J. Phys.: Condens. Matter*, 20, 064201, 2008.
- [115] J. P. Perdew, J. Tao, S. Kümmel, in *Recent Advances in Electron Correlation Methodology*, (ACS Books, Washington DC, 2004).
- [116] Martin Schlipf, Thèse doctorale, Université de Rwth Aachen, Fribourg, 2012.
- [117] J. Heyd, J. E Peralta, G. E. Scuseria, R. L Martin, Energy band gaps and lattice parameters evaluated with the Heyd-Scuseria-Ernzerhof screened hybrid functional, *J. Chem. Phys.* 123, 174101-1-174101-8, 2005.
- [118] Gygi, François AU - Duchemin, Ivan, Efficient Computation of Hartree–Fock Exchange Using Recursive Subspace Bisection, *J. Chem. Theory Comput.* 9, 582-587, 2013.
- [119] E. *n* Brothers, A. F Izmaylov, J. O Normand, V Barone, G. E Scuseria, Accurate solid-state band gaps via screened hybrid electronic structure calculations, *J. Chem. Phys.* 129, 011102-1-011102-4, 2008.
- [120] Henderson TM, Janesko BG, Scuseria GE. Range separation and local hybridization in density functional theory. *J Phys Chem A.* 112, 12530-42, 2008.

- [121] A. D. Becke, M. R. Roussel, Exchange holes in inhomogeneous systems : A coordinate-space model, *Phys. Rev. A* 39, 3761, 1989.
- [122] R. Armiento, S. Kûmmel, and T. Kôrzdôrfer, Electrical response of molecular chains in density functional theory : Ultranonlocal response from a semilocal functional, *Phys. Rev. B* 77, 165106, 2008.
- [123] J.C. Slater, A simplification of the Hartree-Fock method, *Phys. Rev.* 81, 385–390, 1951.
- [124] A. Karolewski, R. Armiento, and S. Kûmmel, Polarizabilities of polyacetylene from a field-counteracting semilocal functional, *J. Chem. Theory Comput.* 5, 712, 2009.
- [125] A. P. Gaiduk and V. N. Staroverov, How to tell when a model Kohn–Sham potential is not a functional derivative, *J. Chem. Phys.* 131, 044107, 2009.
- [126] A. H. Reshak, S. Auluck, Electronic structure, linear, nonlinear optical susceptibilities and birefringence of CuInX_2 ($X = \text{S, Se, Te}$) chalcopyrite-structure compounds, *PMC Phys. B* 1, 1-12, 2008.
- [127] C. S. Schnohr, Compound semiconductor alloys : From atomic-scale structure to bandgap bowing, *AIP.* 2, 031-304, 2015.
- [128] Hadrien Perron, Simulation par la théorie de la fonctionnelle de la densité de l'interaction de l'ion uranyle avec les surfaces de TiO_2 et de NiFe_2O_4 , Thèse doctorale, Univetsité Paris 11, Orsay, Paris, 2007.
- [129] Ouled Ali Mohammed, Propriétés optoélectroniques du semi-conducteur $\text{Cu}(\text{In, Ga})\text{Se}_2$ Appliquée aux cellules photovoltaïques, Mémoire de Magister en physique , Ecole Normale supérieure de l'enseignement technologique d'Oran, Oran, 2011.
- [130] Fenwick, Michael K, Accurate estimation of the density of states from Monte Carlo transition probability data, *J. Chem. Phys.* 125, 144905, 2006.
- [131] J.W. Haus , Chapter 11 - Nanophotonic devices in *Fundamentals and Applications of Nanophotonics*, ed. Joseph W. Haus, (Woodhead Publishing, Dayton, 2016), pp. 341 - 395.
- [132] A. Jagannathan, Density of states and magnetic susceptibilities on the octagonal tiling. *J. Phys.* I 4, 133-138, 1994.
- [133] Paul A. Beck and Helmut Claus, Density of States Information from Low Temperature Specific Heat Measurements, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* 74 A., 449-454, 1970.
- [134] Wikipedia, Densité d'états électroniques, Page consultée le 24 janvier 2019, A partir de http://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Densit%C3%A9_d%27%C3%A9tats_%C3%A9lectroniques&oldid=156121057.
- [135] R. Martin, *Electronic structure : basic theory and practical methods.* (Cambridge university press,

2004) p. 624.

[136] Miloud Abid Oussam, Etude de la structure électronique des Germaniures MM'_2Ge_2 de type $ThCr_2Si_2$ ($M=Y, Nd, Ca$; $M'=Mn, Cu, Ru, Rh, Pd, Ir$) : Etude ab-initio, Thèse doctorale, Université Djillali Liabes, Sidi Bel Abbès, 2015.

[137] O. Rubel, A. Darbandi, First-principle prediction of single-carrier avalanche multiplication in chalcopyrite semiconductors, *J. Appl. Phys.* 113, 203-104, 2013.

[138] J. Campbell, J. Lightwave, Recent advances in telecommunications avalanche photodiodes *Technol.* 25, 109, 2007.

[139] J. David and C. Tan, Material considerations for avalanche photodiodes, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* 14, 998, 2008.

[140] R. Lecomte, J. Cadorette, S. Rodrigue, D. Lapointe, D. Rouleau, M. Bentourkia, R. Yao, and P. Msaki, Initial results from the Sherbrooke avalanche photodiode positron tomograph, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 43, 1952, 1996.

[141] A. Einstein, The current status of the radiation problem, *Physik Z.* 10, 1909.

[142] H. Mathieu, *Physique des Semi-conducteurs et des Composants électronique*, (Dunod, 1998), p. 830.

[143] S. Adachi, *J. Appl. Phys.* 61, Band gaps and refractive indices of AlGaAsSb, GaInAsSb, and InPAsSb : Key properties for a variety of the 2–4 μm optoelectronic device applications, 4869, 1987.

[144] Griffiths, David J, Chap 4 Electric Field in Matter In *Introduction to electrodynamics*, ed. Alison Reeves (AAPT, New Jersey, 2005), pp 160-193.

[145] F. Kremer, Chap. 2 - Maxwell's Equations and the Dielectric Function, In *Broadband Dielectric Spectroscopy*, ed. A. Schönhal, (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2003).

[146] J.S. Tell, Causality and the Dispersion Relation : Logical Foundations, *Phys. Rev.* 104 1760-1770, 1956.

[147] L. D. Landau, E. M. Lifshitz, *Electrodynamics of Continuous Media*, (Pergamon Press, Oxford, 1960).

[148] H. A. Kramers, *Collected Science Papers*, (North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1956), p. 333-345.

[149] R. De. L. Kronig, On the theory of dispersion of x-rays, *J. Opt. Soc. Am.* 12, 1926, 547-557.

[150] P.Y. Yu, M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors*, (Springer Verlag, Berlin, 1996).

[151] A. H. Reshak, I.V. Kityk, R. Khenata, S. Auluck, Effect of increasing tellurium content on the electronic and optical properties of cadmium selenide telluride alloys $CdSe_{1-x}Te_x$: An ab initio study, *J. Alloys Compd* 509, 6737–6750, 2011.

- [152] C. M. I. Okoye, Theoretical study of the electronic structure, chemical bonding and optical properties of KNbO_3 in the paraelectric cubic phase, *J Phys* 15, 5945-5958, 2003.
- [153] F. Bassani, G. Pastoi, Parravicini, *Electronic States and Optical Transitions in Solids*, (Pergamon Press, Oxford, 1973).
- [154] P. Puschnig, C. Ambrosch-Draxl, Optical absorption spectra of semiconductors and insulators including electron-hole correlations : An ab initio study within the LAPW method, *Phys. Rev. B* 66 165105, 2002.
- [155] C. Ambrosch-Draxl, R. Abt, *The Calculation of Optical Properties Within WIEN97*, ICTP Lecture Notes 1998, unpublished.
- [156] S. Sharma, C. Ambrosch-Draxl, M.A. Khan, P. Blaha, S. Auluck, Optical properties and band structure of 2 H- WSe_2 , *Phys. Rev. B* 60, 8610, 1999.
- [157] W. R. L. Lambrecht and S. N. Rashkeev, From band structures to linear and nonlinear optical spectra in semiconductors, *Phys. stat. sol. (b)* 217, 599, 2000.
- [158] Anna Delin, Relation between broadening and Kramers–Kronig transformation of calculated optical spectra, *Opt. Commun* 167, 105–109, 1999.
- [159] M. Majidiyan, R. Allah Taghavimendi, L. Khosravi Khorashad, G. Hossein Khorrami, Arabshahi, Optical Properties of the Tysonite Phase of LaF_3 Compound in the Ground State by First Principles Calculations, *IJERA* 2, 546-550, 2012.
- [160] R. J. Kronig, On the theory of dispersion of x-rays, *Opt. Soc. Am.* 12, 547-557, 1926.
- [161] A. Shankar, R. K. Thapa, P. K. Mandal, Electronic and optical properties of CuInTe_2 , *J. Phys. Conf. Ser.* 765, 012008-1-012008-5, 2016.
- [162] R. R. Reddy, S. Buddhudu, *Cryst. Res. Technol.* 31, 115-119, 1995.
- [163] V. Kumar, V. Jha, A. Sinha, Linear properties of ternary chalcopyrite semiconductors, *Indian J. Phys.* 89, 233-240, 2015.
- [164] R. Marquez, C. Rincon, On the dielectric constants of AIBIIC chalcopyrite semiconductor compounds, *Phys. Status solidi B* 191, 115-119, 1995.
- [165] D. Xue, K. Betzler, H. Hesse, Dielectric properties of I-III-VI₂-type chalcopyrite semiconductors, *Phys. Rev. B* 62, 13546-13551, 2000.
- [166] S. M. Wasim, J. G. Borno, Electrical and optical properties of n- and p-type CuInTe_2 , *Phys. Status Solidi A* 110, 575-583, 1988.
- [167] J. G. Davis, P. M. Bridenbaugh, S. Wagner, Electrical and optical properties of copper indium ditelluride crystals grown from near-stoichiometric compositions, *J. Electron. Mater.* 7, 39-45, 1978.

- [168] V. Riede, H. Neumann, H. Sobtta, R. D. Tomlinson, E. Elliot, L. Howart, Infrared study of lattice and free carrier effects in p-type CuInTe_2 single crystals, *Solid State Commun.* 33, 557-559, 1980.
- [169] D. R. Penn, Wave-number-dependent dielectric function of semiconductors, *Phys Rev.* 128, 2093-2097, 1962.
- [170] N. V. Smith, Photoelectron energy spectra and the band structures of the noble metals, *Phys. Rev.* B3, 1862-1878, 1971.
- [171] wikipedia, Indice de réfraction, Page consultée le 5 février 2019, A partir de http://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Indice_de_r%C3%A9fraction&oldid=156501534.
- [172] G. Chartier, Manuel d'optique, (Hermes, Paris, 1997), P 683.
- [173] Andrew J. Gatesman, Robert H. Giles, Jerry Waldman, L. P. Bourget, Richard S. Post, Optical properties of polycrystalline diamond films in the far-infrared, *Proc. SPIE* 1325, 170-178, 1990.
- [174] F. Wooten, Optical properties of solids (Academic press, New York and London, 1972).
- [175] S. E. Harris, *Proc. IEEE.* 57, Tunable optical parametric oscillators. Proceedings of the IEEE 2096-2113, 1969.
- [176] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, G. Weinreich, Generation of optical harmonics, *Phys. Rev. Lett.* 7, 118-119, 1961.
- [177] M. C. Ohmer, J. T. Goldstein, D. E. Zelmon, A. W. Waxler, S. M. Hegde, J. D. Wolf, P. G. Schunemann, T. M. Pollak, Infrared properties of AgGaTe_2 , A nonlinear optical chalcopyrite semiconductor, *J. Appl. Phys.* 86, 94-99, 1999.
- [178] H. Salehi, E. Gordanian, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 47, Ab initio study of structural, electronic and optical properties of ternary chalcopyrite semiconductors 51-56, 2016.
- [179] Lei Bai, Zheshuai Lin, Zhizhong Wang, Chuangtian Chen, Ming-Hsien Lee, Mechanism of linear and nonlinear optical effects of chalcopyrite AgGaX_2 ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{and Te}$) crystals, *J. Chem. Phy.* 120, 8772-8778, 2004.
- [180] F. K. Hopkins, *Laser Focus World* 31, Nonlinear materials extend the range of high-power lasers, 87-93, 1995.
- [181] G.C. Catella, D. Burlage, Crystal growth and optical properties of AgGaS_2 and AgGaSe_2 , *MRS Bull.* 23, 28-36, 1998.
- [182] F. Steinsiek, H. K. Weber, W. P. Foth H.J. Forth, C. Schäfer, In the 8th ESA Workshop on Advanced Space Technologies for Robotics and Automation, (ESA Publications Division, Noordwijk, The Netherlands, 2004), pp. 1-10.

- [183] N. Seddiki, T. Ouahrani, B. Lasri, T. Benouaz, A. H. Reshak, B. Bouhafs, Electronic structure, optical and dielectric constant of compounds Indium-based : InAlP₂, and InGaP₂ in its chalcopyrite, CuPt and CuAu-I structures, *Mater. Sci. Semicond.* 16, 1454–1465, 2013.
- [184] G. C. Bhar, S. Das, U. Chatterjee, P. K. Datta, Yu N., Andreev, Noncritical second harmonic generation of CO₂ laser radiation in mixed chalcopyrite crystal, *Appl. Phys. Lett.* 63, 1316-1318, 1993.
- [185] M. Fox, *Optical Properties of Solids*, (Oxford University Press, Oxford, 2001).
- [186] Sibghat Ullah, G. Murtaza, R. Khenata, A. H. Reshak, S. S. Hayat, S. Bin Omran, Towards from indirect to direct band gap and optical properties of XYP₂ (X =Zn, Cd; Y=Si, Ge, Sn), *Physica B* 441, 94-99, 2014.
- [187] Sang-Hoon Bae, Hongxiang Zhao, Yao-Tsung Hsieh and Lijian Zuo, Nicholas De Marco, You Seung Rim, Gang Li and Yang Yang, Printable Solar Cells from Advanced Solution-Processible Materials, *Chem* 1, 197 - 219, 2016.
- [188] Amit Soni, Vikas Gupta, C.M. Arora, Alpa Dashora, B.L. Ahuja, Electronic structure and optical properties of CuGaS₂ and CuInS₂ solar cell materials, *Sol Energy* 84, 1481–1489, 2010.
- [189] Y.B. He, W. Kriegseis, B.K. Meyer, A. Polity, Heteroepitaxial growth of CuInS₂ thin films on sapphire by radio frequency reactive sputtering, *App. Phys. Lett.* 83, 1743-1745, 2003.
- [190] H. J. Hou, S. R. Zhang, H. Guan, L. H. XIE, Elastic and thermal properties of CuGaSe₂: first principles method, *Chalcogenide. lett.* 12, 511- 518, 2015.
- [191] S. Lamraoui, Etude des propriétés physico-chimiques de semi-conducteurs ternaires et calcul à partir de premiers principes, Thèse doctorale, Université de Badji Mokhtar, Annaba, 2014.
- [192] S. Bensalem, Effets de la température sur les paramètres caractéristiques des cellules solaires, Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas, Setif, 2011.
- [193] A. Lahouel, Influence de la température sur les caractéristiques d'une cellule solaire à base d' InGaN, Mémoire de Master, 2016.
- [194] F. Schwabel, *Advanced Quantum Mechanics*, (Springer-Verlag, Berlin, 2008).
- [195] P. Debye. Zur Theorie der spezifischen Wärme. *Ann. Phys.* 344, 789-839, 1912.
- [196] T. Ouahrani, Calcul des propriétés structurales, thermiques et optiques des composés chalcopyrites par la méthode FP-(L)APW, Thèse doctorale, Université Abou Bakr Bel-Kaïd, Tlemcen, 2011.
- [197] M. A. Blanco, Local quantum methods for the simulation of ionic materials. Fundamentals, algorithms, and applications, Thèse doctorale, Université de Oviedo, 1997.
- [198] G. Grimvall. *Thermophysical Properties of Materials*, (North-Holland, Amsterdam, 1986), p. 424.

- [199] Thomas Degg, Computation of Temperature Dependent Elastic Constants within the Framework of Density-Functional Theory, Thèse Doctorale, Université Karl Franzens, Graz.
- [200] Guo-Xu Zhang, Understanding the role of van der Waals forces in solids from first principles, (Université libre de Berlin, Berlin, 2014).
- [201] A. A. Maradudin, E.W. Montroll, G.H. Weiss, I.P. Ipatova, Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation, (Academic Press, New York, 1963).
- [202] T. Ouahrani, A. Otero-de-la-Roza, R. Khenata, V. Luana, B. Amrani, Structural and thermodynamic properties of SbAsGa₂ and SbPGa₂ chalcopyrites, *Comput. Mater.Sci* 47, 655–659, 2010.
- [203] M. A. Blanco, A. Martín Pendás, E. Francisco, J. M. Recio, R. Franco, Thermodynamical properties of solids from microscopic theory : applications to MgF₂ and Al₂O₃, *J. Mol. Struct. Theochem.*368, 245-255, 1996.
- [204] M. Florez, J. M. Recio, E. Francisco, M. A. Blanco, A. Martín Pendás, First-principles study of the rocksalt–cesium chloride relative phase stability in alkali halides, *Phys. Rev.B* 66, 144-112, 2002.
- [205] E. Francisco, M. A. Blanco, G. Sanjurjo, Atomistic simulation of SrF₂ polymorphs *Phys. Rev. B* 63, 094-107, 2001.
- [206] J. P. Poirier, Introduction to the Physics of Earth's Interior, (Cambridge University Press, Oxford, 2000).
- [207] R. Hill, The elastic behaviour of a crystalline aggregate, *Proc. Phys. Soc. A* 65, 349-354, 1952.
- [208] V. Kumar, A.K. Shrivastava, Rajib Banerji, D. Dhirhe, Debye temperature and melting point of ternary chalcopyrite semiconductors, *Solid State Commun.* 149, 1008-1011, 2009.
- [209] C. Rincon, Deby Temperature and Melting Point in AIBIIICVI₂ and AIBIVCV₂ Chalcopyrite Compounds *Phys. Status. Solidi. B* 134, 383-389, 1992.
- [210] Thomas Degg, Vsevolod Razumovskiy, Lorenz Romaner, Georg Kresse, Peter Puschnig, Jürgen Spitaler. Thermal expansion coefficient of WRe alloys from first principles, *Phys. Rev. B* 96, 035148, 2017.
- [211] U. P. Verma, P. Singh, P. Jensen, Theoretical study on pressure-induced phase transition and thermal properties of HgAl₂Se₄, *Phys. Status Solidi B* 248, 2801–2808, 2011.
- [212] Sears, F. W. and Salinger, G. Thermodynamics, Kinetic Theory, and Statistical Thermodynamics, (Addison-Wesley, 1975), p. 454.
- [213] O'Hanian, H. C. Physics, Vol. 1. (W. W. Norton , New York, 1985), pp. 484-487 and 493-496.

[214] Shun-Ru Zhang, Shi-Fu Zhu , Lin-Hua Xie, Xiong-Wen Chen, Ke-Hui Song, Theoretical study of the structural, elastic and thermodynamic properties of chalcopyrite ZnGeP_2 , Mater Sci Semicond Process. 38, 41-49, 2015.

[215] Boltzmann, L. Lectures on Gas Theory, (University of California Press, Berkeley, 1964), pp 442–443.

*"Une conclusion, c'est quand vous en avez assez de penser."
Herbert Albert Fisher*

CONCLUSION GÉNÉRALE :

Lors de cette conclusion nous souhaitons dévoiler les objectifs essentiels atteints que nous nous sommes fixés, à travers l'étude des propriétés structurales, optoélectroniques et thermiques des composés CuXTe_2 ($X = \text{Al, Ga, In}$). Nos calculs ont été effectués dans le cadre du formalisme DFT implémentée dans le code Wien2K, en utilisant pour la représentation des orbitales monoélectroniques la méthode FP-LAPW, moyennant les approximations WC-GGA et mBJ-GGA pour le calcul du potentiel d'échange et de corrélation (XC).

L'un de nos objectifs principaux a été de compléter les études antérieures concernant les propriétés structurales et optoélectroniques des composés CuXTe_2 ($X = \text{Al, Ga, In}$), en apportant des contributions supplémentaires par rapport aux travaux théoriques et expérimentaux déjà effectués. Cela, que ce soit du point de vue des conclusions abouties par l'interprétation et l'analyse des résultats des propriétés physico-chimiques obtenus, mais aussi en ce qui concerne la pertinence de la technique de calcul à adopter.

De plus, l'étude des propriétés optoélectroniques nous a permis de promulguer des informations pertinentes afin de démontrer l'exceptionnel potentiel que possède les composés étudiés CuXTe_2 ($X = \text{Al, Ga, In}$), pour être utilisé dans divers applications optoélectroniques comme entre autres le **Photovoltaïque (PV)** et l'**Optique Non-Linéaire (ONL)**.

Notre investigation des propriétés thermiques de nos composés CuXTe_2 ($X = \text{Al, Ga}$), obtenues pour la première fois dans le cadre de l'**Approximation Quasi-Harmonique de Debye (AQHD)** implémentée dans le code Gibbs, permettra de prédire le comportement mécanique de nos composés dans des conditions thermodynamiques extrêmes et offrira aux expérimentateurs les meilleures conditions afin d'optimiser la qualité de croissance des monocristaux.

Tous au long de notre étude nous avons expliqué de manière cohérente par des relations de causes à effets, la tendance des paramètres structuraux (a, c, d, u, B), électroniques (E_g), optiques ($\epsilon_1(0), n(0)$) et thermiques (B, θ_D) du CuXTe_2 , lorsque l'élément X est substitué selon la séquence $\text{Al} \rightarrow \text{Ga} \rightarrow \text{In}$.

Dans ce qui suit, nous allons pour chaque propriété investie, relevé les déductions les plus intéressantes et qui ouvrent des perspectives de recherche prometteuses.

I- Propriétés structurales :

a- Les paramètres cristallins (a , c) de nos composés obtenus à l'équilibre pour la première fois via l'approximation semi-locale WC-GGA, sont plus proches des résultats expérimentaux que les résultats théoriques antérieurs, prouvant ainsi la précision de notre méthode de calcul.

b- Lors de notre recherche bibliographique, aucune donnée expérimentale ni théorique de la pression dérivative du module de compressibilité (B') n'a été trouvée pour le CuGaTe_2 . De ce fait, notre résultat de B' pour le CuGaTe_2 constitue une bonne référence bibliographique à citer.

c- Les paramètres cristallins (a , c) augmentent tandis que le déplacement anionique (u) et le module de compressibilité (B) diminuent suivant l'ordre $\text{CuAlTe}_2 \rightarrow \text{CuGaTe}_2 \rightarrow \text{CuInTe}_2$. Ces tendances sont dues aux effets d'élongation des longueurs de liaison $d_{X\text{-Te}}$, avec le remplacement du X dans le CuXTe_2 suivants l'enchaînement $\text{Al} \rightarrow \text{Ga} \rightarrow \text{In}$, provoquées par l'accroissement de son rayon atomique ($(\text{Rat}_{\text{Al}} < \text{Rat}_{\text{Ga}} < \text{Rat}_{\text{In}})$).

II- Propriétés électroniques :

II-1 Structure de bande :

a- La Structure de Bande (SB) démontre que les Semi-Conducteurs (SC) étudiés CuXTe_2 ($X = \text{Al, Ga, In}$) sont à gap direct selon la direction $\Gamma - \Gamma$.

b- La Bande de Conduction (BC) affiche des bandes nettement dispersées avec une plus grande largeur que la bande de valence (BV) contenant des bandes presque dégénérées. Ce qui démontre que la mobilité des électrons de nos SC est plus importante que celle des trous.

II-2 Densité des états :

a- La bande haute de la région de valence est constituée de la liaison anti-liante entre les états Cu-d et Te-p et sa contrepartie liante est située dans la bande intermédiaire de la région de valence. Quant à la première partie de la basse BC (BBC), elle est formée de la liaison anti-liante entre les états X-s ($X = \text{Al, Ga, In}$) et Te-P et sa contrepartie liante se trouve dans la bande basse de la région de valence.

b- La présence d'un gap dans la région de valence, provenant de la différence des niveaux énergétiques entre les états Cu-d et Te-P, permet d'envisager l'utilisation de nos matériaux pour la multiplication exclusive d'avalanche électronique.

II-3 Gap énergétique :

a- Les résultats du gap pour nos SC obtenus avec l'approximation méta-locale mBJ-GGA sont en bonne concordance avec les données expérimentales, contrairement à ceux obtenus avec l'approximation semi-locale WC-GGA qui sont largement sous-estimés. Le potentiel d'échange mBJ, permet donc de prendre en compte la discontinuité dérivative de l'énergie d'XC et corrige convenablement le problème de l'Erreur de l'Auto-Interaction Electronique (EAIE).

b- L'approximation d'XC mBJ-GGA est le meilleur choix d'approximation possible pour le calcul du gap pour nos composés car elle donne des résultats corrects tels que ceux obtenus avec des approximations d'XC plus sophistiquées dite hybride régulière (B3PW91, B3LYP) mais avec un coût de calcul modéré.

c- La réduction du gap suivant la suite $\text{CuAlTe}_2 \rightarrow \text{CuGaTe}_2 \rightarrow \text{CuInTe}_2$, provient essentiellement de l'abaissement de la plus BBC, provoqué par le décroissement de B qui traduit l'affaiblissement de la force des liaisons entre les états X-s et Te-p des composés CuXTe_2 quand X est remplacé de $\text{Al} \rightarrow \text{Ga} \rightarrow \text{In}$.

III- Propriétés optiques :

a- Les énergies des spectres de la composante réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(\omega)$ et de l'indice de réfraction $n(\omega)$ correspondantes à leurs pics maximaux ainsi que celles où $\varepsilon_1(\omega)$ et $n(\omega)$ sont nulles, se déplacent vers les basses énergies du $\text{CuAlTe}_2 \rightarrow \text{CuGaTe}_2 \rightarrow \text{CuInTe}_2$, émanant de la différence des structures de bande entre nos composés.

b- L'évolution du spectre de $\varepsilon_1(\omega)$ en dessous de l'unité ($\varepsilon_1(\omega) < 0$) pour nos composés pour les hautes énergies, démontre la non-propagation de ces ondes et correspond à une prépondérance de la réflexion. Ce qui suggère que nos composés pourraient servir de dispositifs de protection contre les rayonnements de hautes fréquences.

c- Nos résultats des valeurs statiques de la partie réelle de la fonction diélectrique ($\varepsilon_1(0)$) ainsi que celles de l'indice de réfraction ($n(0)$) obtenues avec l'approximation d'XC mBJ-GGA, sont plus proches des données expérimentales que les résultats théoriques antérieurs. Ce qui renforce la fiabilité de notre méthode de calcul.

d- Conformément à la loi de Penn, le $\varepsilon_1(0)$ ainsi que le $n(0)$ augmentent lorsque le gap de nos composés diminue suivant la séquence $\text{CuAlTe}_2 \rightarrow \text{CuGaTe}_2 \rightarrow \text{CuInTe}_2$.

e- La limite énergétique fondamentale d'absorption ainsi que les énergies des pics maximaux du spectre de la partie imaginaire de la fonction diélectrique ($\varepsilon_2(\omega)$), régressent vers les basses

CONCLUSION GÉNÉRALE

énergies du $\text{CuAlTe}_2 \rightarrow \text{CuGaTe}_2 \rightarrow \text{CuInTe}_2$, ce qui est inhérent à la différence des structures de bande sous-jacentes de nos composés.

f- Grâce à l'anisotropie de leurs structures, nos composés sont caractérisés par un comportement optique biréfringent. Afin de démontrer le potentiel de nos composés pour les applications ONL, pour la première fois avec la DFT nous avons estimé le degré de biréfringence $\Delta n(0)$ des composés CuXTe_2 ($X = \text{Al, Ga}$).

g- Les valeurs négatives de $\Delta n(0)$ pour nos composés, permettent de satisfaire la condition d'Accord de Phase Non-Critique (APNC). De plus, son expansion du $\text{CuAlTe}_2 \rightarrow \text{CuGaTe}_2 \rightarrow \text{CuInTe}_2$, prédit le CuInTe_2 comme étant le composé le plus adéquat pour la réalisation de dispositifs ONL de haute performance.

h- Le spectre d'absorption ($\alpha(\omega)$) affiche de fortes valeurs de α dans la gamme du visible pour nos trois composés. Cependant, l'affaiblissement du seuil d'absorption qui reflète la diminution du gap du $\text{CuAlTe}_2 \rightarrow \text{CuGaTe}_2 \rightarrow \text{CuInTe}_2$, nous a conduits à prédire une meilleure exploitation du Spectre Visible (SV) pour la conversion PV des composés CuXTe_2 ($X = \text{Ga, In}$) que le CuAlTe_2 .

i- Les meilleures valeurs de la photoconductivité des composés CuGaTe_2 et CuInTe_2 dans le spectre visible, confirment leurs hautes performances en Cellules Solaires (CS) par rapport au CuAlTe_2 . Mais, compte tenue des effets nocifs de l'In sur l'environnement ainsi que son coût élevé, le CuGaTe_2 se place au premier rang, en alliant efficacité de conversion et préservation de l'environnement.

IV- Propriétés thermiques :

a- Les comportements de la variation du volume (V) et du module de compressibilité (B) face aux changements de températures et de pressions, nous permettent de conclure que nos composés sont plus sensibles à la déformation sous les effets des modifications de la pression que de la température.

b- - Notre résultat de la température de Debye (θ_D) sont plus proche des données expérimentales que les résultats théoriques antérieurs. Ce qui renforce une fois de plus, la validité de notre méthode de calcul.

c- À des conditions thermodynamiques particulières, le B ainsi que le θ_D qui expriment la dureté de nos composés, subissent une diminution suivant l'enchaînement $\text{CuAlTe}_2 \rightarrow \text{CuGaTe}_2 \rightarrow \text{CuInTe}_2$. Nous pouvons conclure que, parmi nos composés le CuAlTe_2 est le plus résistant et le CuInTe_2 le plus sensible aux déformations.

CONCLUSION GÉNÉRALE

d- Les tendances du paramètre Grüneisen (γ) ainsi que celles du coefficient de dilatation thermique (α) vis à vis des changements de pressions et de températures, révèlent que les effets anharmoniques sont plus importants aux hautes températures et basses pressions ($T= 800$ °K, $P= 0$ GPa).

e- Pour les conditions de pression et de température les plus élevées ($T= 800$ °K, $P= 10$ GPa), α est presque insensible à la température à cause des contributions électroniques. Ce qui nous persuade de la bonne prédisposition des dispositifs optoélectroniques à base de nos matériaux à être utilisés dans des régions aux conditions thermodynamiques extrêmes.