

Faculté des Sciences Exactes et d'Informatique
Département de Physique
Filière : Physique

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES
Pour l'Obtention du Diplôme de Master en Physique
Option : **Physique des matériaux**

Présenté

Par

ABBES El Habib

THEME :

*Étude des propriétés structurales, électroniques, magnétiques,
mécaniques et thermodynamiques du Chalcopyrite $AgGaSe_2$.*

Soutenu le : 30/06/2019

Devant le jury composé de :

M ^{me} H. Hentit	MCA	Université de Mostaganem	Président
Mr S. Meskine	MCA	Université de Mostaganem	Examineur
Mr H. Abbassa	MCB	Université de Mostaganem	Encadreur

Année Universitaire 2018-2019

Faculté des Sciences Exactes et d'Informatique
Département de Physique
Filière : Physique

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES
Pour l'Obtention du Diplôme de Master en Physique
Option : **Physique des matériaux**

Présenté

Par

ABBES El Habib

THEME :

*Étude des propriétés structurales, électroniques, magnétiques,
mécaniques et thermodynamiques du Chalcopyrite $AgGaSe_2$.*

Soutenu le : 30/06/2019

Devant le jury composé de :

M ^{me} H. Hentit	MCA	Université de Mostaganem	Président
Mr S. Meskine	MCA	Université de Mostaganem	Examineur
Mr H. Abbassa	MCB	Université de Mostaganem	Encadreur

Année Universitaire 2018-2019

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

À mes chers parents

À mes frères et mes sœurs

À toute la famille Abbes

À mes amis et à tous mes collègues

de la promotion de master physique

À tous les enseignants chercheurs

du département Physique à FSEI Mostaganem

À toute l'équipe " Al Nedjm Ethakib " d'astronomie

Remerciements



Je remercie en premier lieu mon dieu le tout-puissant de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience de mener à terme ce présent travail.

J'exprime toute ma reconnaissance et mes remerciements particuliers les plus profonds et les plus sincères à mon encadreur Mr H. ABBASSA, MCB à l'université de Mostaganem, FSEI, qui m'a permis de réaliser ce travail, pour son suivi permanent, et ses conseils, ainsi aux membres de jury de ce mémoire : Mme H. Hentit qui a accepté de présider mon jury. Mes plus vifs remerciements vont également au Mr. S. Meskine pour l'honneur qu'il me fait de participer au jury de ce mémoire.

Un grand merci à toute ma famille pour leur encouragement constant et leur soutien moral et leur sacrifice et patience tout aux longs de mes études.

Sans oublier tous les enseignants du parcours Master physique qui m'ont permis d'acquérir les connaissances nécessaires pour arriver à ce résultat.

Nomenclature:

Abréviations les plus couramment utilisées :

ZB: Zone de Brillouin (*Brillouin zone*)

DFT: Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (*Density Functional Theory*)

SCF : Auto-Cohérente (*Self-Consistent Field*)

LDA: Approximation de la Densité Locale (*Local Density Approximation*)

GGA: Approximation du Gradient Généralisée (*Generalized Gradient Approximation*)

GGA-PBE: Approximation du Gradient Généralisé de Perdew , Burk et Ernzerhof.

FP-LAPW : Ondes Planes Augmentées Linéarisées à Potentiel Total (*Full Potential Linearized Augmented Plane Waves*)

E_F : Niveau de Fermi (*Fermi level*)

DOS: Densité d'états (*Density of States*)

TDOS/PDOS: Densité d'états totale / partielle (*Total / Partial density of states*)

B: Module de compressibilité (*Bulk modulus*)

NM: Non-magnétique (*Non-magnetic*)

FM: Ferromagnétique (*Ferromagnetic*)

a: Paramètre de maille (Lattice parameter)

V: Volume (Volume)

Liste des figures :

<i>N°</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
I.1	Chalcopyrite et quartz et sphalérite	07
I.2	Chalcopyrite traitée	08
I.3	La bornite	09
I.4	Chalcopyrite et quartz	09
I.5	Chalcopyrite sur quartz	09
I.6	Chamosite sur chalcopyrite	09
I.7	Chalcopyrite avec Sphalérite et Fluorite	09
I.8	Structure diamant	10
I.9	Structure diamant : a) Silicium et b) Germanium	11
I.10	Structure zinc blende de ZnS avec le tétraèdre	12
I.11	La structure tétragonale de la chalcopyrite illustrée pour les composés I-III-VI ₂ . Deux structures cubiques zinc blende sont illustrées à gauche	13
I.12	Diagramme de substitution cationique avec les structures correspondantes	14
I.13	Représentation graphique de la structure chalcopyrite CuInS ₂ , ainsi que la distorsion c/a et la position interne u selon la direction des z	17
I.14	Représentation graphique de la structure chalcopyrite AgGaSe ₂ , ainsi que la distorsion c/a et la position interne u selon la direction z	22
I.15	Représentation graphique de la structure chalcopyrite effective, ainsi que la distorsion c/a et les positions internes x, y et z selon la direction des axes x, y, z	24
I.16	a) chalcopyrite défauts, b) chalcopyrite dopée	25
II.1	Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques : Sphères α et β de rayons muffin-tin R_α et R_β respectivement	30
II.2	Organigramme d'un calcul auto-cohérent dans une méthode basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique DFT	32
II.3	L'optimisation du rapport c/a de chalcopyrite AgGaSe ₂	35
II.4	L'optimisation de l'énergie totale en fonction du volume pour les deux états (NM) et (FM).	36
II.5	Représentation graphique de la première Zone de Brillouin, (a) Zinc blende, (b) chalcopyrite	37
II.6	La structure de bande pour la chalcopyrite AgGaSe ₂	39
II.7	La densité d'état totale et partielle du composé AgGaSe ₂	40
II.8	Variation du module d'incompressibilité B , le coefficient de dilatation thermique α , la chaleur spécifique C_v , le paramètre de Grüneisen γ et la température de Debye en fonction de la température à pression nulle de la chalcopyrite AgGaSe ₂	48

Liste des tableaux :

<i>N°</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
I.1	Positions de Wyckoff des structures chalcopyrites	18
I.2	Les paramètres de maille pour les composés I-III-VI ₂	19
I.3	Les paramètres de maille pour les composés II-IV-V ₂	20
I.4	Positions de Wyckoff de la chalcopyrite AgGaSe ₂	22
I.5	Positions de Wyckoff des structures chalcopyrites effectives	24
II.1	Les valeurs des R _{MT} pour chaque atome du composé AgGaSe ₂	33
II.2	Propriétés structurale : constante du réseau a (Å); rapport c/a ; paramètre interne u , module de compressibilité B (GPa) et sa première dérivée B'	37
II.3	Les différents types tétraonaux selon les classes de symétries	43
II.4	Constantes élastiques C _{ij} en GPa de la chalcopyrite AgGaSe ₂	43
II.5	Le module de cisaillement et de Young (en GPa), le rapport B/G, le coefficient de Poisson, le coefficient d'anisotropie, la densité (en g.cm ⁻³), la vitesse du son longitudinale, transversale et moyenne (en m.s ⁻¹) et la température de Debye (en K) à pression nulle pour la chalcopyrite AgGaSe ₂	45

Table des matières :

	Introduction générale	
	Introduction générale	01
	Chapitre I	
	Les matériaux Chalcopyrites	
I.1	Introduction	05
I.2	Historique et appellations	05
I.2.1	Travaux précurseurs	05
I.2.2	Définition	06
I.2.3	Origine du nom	06
I.2.4	Synonymie	06
I.2.5	L'appellation "L'or des fous"	07
I.3	Caractéristiques physico-chimiques	07
I.4	Critères de détermination	08
I.5	Variétés et mélanges	08
I.6	Quelques matériaux associés à la chalcopyrite	09
I.7	Structure cristalline de chalcopyrite	10
I.7.1	Rappel	10
I.7.1.1	Structure diamant	10
I.7.1.2	Structure Zinc blende	12
I.7.1.3	Structure chalcopyrite	15
I.8	Les phases connues présentant la structure chalcopyrite	19
I.9	La structure cristalline du composé Ag-Ga-Se ₂	21
I.10	Types des chalcopyrites	23
I.10.1	Chalcopyrites pures	23
I.10.2	Chalcopyrites défauts	23
I.10.3	Chalcopyrites dopées	25
	Chapitre II	
	Résultats et discussions	
II.1	Introduction	29
II.2	Introduction aux codes de calcul utilisés	29
II.2.1	Résolution des équations de Kohn-Sham (L'auto-cohérence dans les calculs)	31
II.3	Détail de calcul	33
II.4	Propriétés structurales	34
II.5	Propriétés électroniques	38
II.5.1	Structure de bande	38
II.5.2	La densité d'états (D.O.S)	40
II.6	Propriétés magnétiques	41
II.7	Propriétés élastiques et mécaniques	42
II.7.1	Propriétés élastiques et critères de stabilité	42

II.7.1. a.	Propriétés élastiques	42
II.7.1. b.	Critères de stabilité	44
II.7.2	Propriétés mécaniques	44
II.8	Propriétés thermodynamiques	47
Conclusion générale et perspectives		
	Conclusion générale et perspectives	52

Introduction générale :

Actuellement l'énergie est le sujet le plus important et le plus abordé par les ingénieurs et les chercheurs et même aussi les économistes du fait de sa magnitude dans la majorité des domaines d'activités, la consommation énergétique mondiale devrait continuer à augmenter dans les prochaines années, cette augmentation peut être expliquée par la croissance de la population et celle de l'économie. Tout est basé sur l'énergie et on ne peut pas imaginer une vie sans énergie. Les pays industrialisés commencent à chercher et à développer de nouvelles sources d'approvisionnement pour garantir l'existence de cette dernière pour une durée le plus possible et pourquoi pas inépuisable à l'échelle du temps humain en tant qu'une source durable et renouvelable.

Aujourd'hui, il y a une forte demande pour ces sources renouvelables en raison de la disponibilité limitée des combustibles fossiles (charbon, pétrole et gaz) et le nucléaire qui représente aujourd'hui plus de 85% [1] d'énergie utilisée dans le monde, c'est vrai que l'énergie nucléaire est très puissante et avec une petite quantité nous obtenons énormément d'énergie mais nous n'oublions pas que son effet sur la santé humaine et surtout sur l'environnement qui a amené des conséquences graves et plus dangereuses par rapport aux autres énergies à cause de la pollution et aussi les accidents nucléaires [2].

Les chercheurs ont développé une autre forme d'énergie dite « énergie renouvelable », ces énergies renouvelables ont toutes l'immense avantage d'être d'origines naturelles, inépuisables et non polluantes puisqu'elles n'émettent pas de gaz favorisant l'effet de serre, comme le CO₂, mais elles sont limitées en puissance disponible [3].

Parmi les énergies renouvelables on peut citer la production d'électricité d'origine solaire par l'effet photovoltaïque (cellules solaires ou photopiles), le solaire occupe encore une place minime mais connaît une très forte progression depuis quelques années. Le coût pour les systèmes photovoltaïques est l'un des principaux obstacles qui empêchent la production et l'application sur une grande échelle.

Le photovoltaïque peut jouer un rôle important dans la transition vers un système d'approvisionnement énergétique durable pour le XXI^{ème} siècle et est susceptible de couvrir une part importante des besoins en électricité pour plusieurs pays.

Vu sa situation géographique, l'Algérie dispose d'un des gisements solaires les plus élevés au monde. La durée d'insolation sur la quasi-totalité du territoire national dépasse les 2000 heures annuellement et peut atteindre les 3900 heures (hauts plateaux et Sahara). L'énergie reçue quotidiennement sur une surface horizontale de 1 m² est de l'ordre de 5 KWh sur la majeure partie du territoire national, soit près de 1700 KWh/m²/an au nord et 2263 KWh/m²/an au sud du pays. La conversion de la lumière en électricité (conversion photovoltaïque) se produit dans des matériaux semi-conducteurs, il existe un grand nombre de matériaux de ce genre, tels que : les familles chalcopyrites, par exemple le matériau AgGaSe₂ qu'il appartient à la famille chalcopyrite I-II-IV₂ et qui est l'objet de notre étude dans ce mémoire, ces matériaux sont définis et caractérisés par différentes propriétés qui décident l'utilité et l'utilisation de ces derniers dans divers domaines, alors il est évident d'étudier et tester ces matériaux et choisir ce qu'il nous aide suivant nos besoins.

Comprendre la physique d'un matériau nécessite la connaissance fondamentale de ses diverses propriétés structurales, électroniques et aussi dynamiques. Pour cela, on a trouvé des techniques d'investigations, la simulation joue un rôle important dans la détermination de ces grandeurs physiques, cette dernière fait minimiser les dépenses des expériences coûteuses, dangereuses ou même inaccessibles au laboratoire et modéliser les phénomènes difficiles ou impossibles à réaliser expérimentalement. Le caractère prédictif des simulations quantiques permet de proposer de nouveaux matériaux qui peuvent être plus tard synthétisés expérimentalement [4]. Les méthodes ab-initio ont actuellement la possibilité d'effectuer (avec une grande précision) des calculs pour différentes grandeurs, tels que l'élasticité, les spectres optiques, les fréquences de vibration du réseau, etc, même pour des systèmes très larges. Depuis quelques années, les simulations numériques ont obtenu une place de choix dans le domaine des sciences physiques. Aujourd'hui, on parle «d'expériences numériques». Cette désignation définit un champ de la physique qui est à la fois lié aux approches expérimentales et théoriques. Ces approches numériques permettent d'observer aussi finement que possible le comportement du matériau à une échelle désirée. D'un autre côté, la comparaison entre de différents résultats obtenus expérimentalement, permet de valider la performance de ces approches théoriques où les simulations ne sont que des mises en œuvre numériques. Les simulations numériques ont touché plusieurs domaines aujourd'hui, de

l'aérodynamique jusqu'aux essais nucléaires, dont les objectifs sont bien connus à l'échelle du grand public. Dans le champ des sciences des matériaux, ces types d'approches se sont développés pour mieux comprendre et explorer tout comportement de la matière même à l'échelle atomique.

Notre étude est basée sur les résultats du calcul, dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) implémentée dans le code Wien2k, elle se focalisera sur les propriétés structurales, électroniques, magnétiques, élastiques, mécaniques et même thermodynamiques du matériau chalcopyrite AgGaSe_2 en utilisant des calculs ab-initio, tels que: l'optimisation structurale, la structure de bandes, la densité d'états totale et partielle, le moment magnétique, les coefficients d'élasticité et critères de stabilité, module de Young, module de Shearer, vitesses de propagation, chaleur spécifique C_v , coefficient de dilatation thermique α , etc). D'une façon générale, notre travail se présente comme suit : après une introduction générale, le chapitre I présente des généralités sur les familles chalcopyrites avec une introduction aux structures cristallines. Le chapitre II débute par une petite introduction aux codes de calcul utilisés, tels que : l'ensemble des outils numériques, notamment les méthodes basées sur la DFT, puis traite l'essentiel du travail, tel que les résultats obtenus et à leurs interprétations. Enfin, une conclusion met en exergue l'essentiel des points abordés et énumère les résultats les plus marquants tout en proposant des voies d'explorations futures.

Bibliographie :

- [1] Laboratoires de Systèmes Energétiques, www.fifel.ch/includes/asp, (2001).
- [2] S-H. Wei, S.Chen and X.G .Gong, Phys. Rev B 75,205209 (2007).
- [3] Bouchekima, B. et Babi, B., 2001. Utilisation de l'Energie Géothermique pour le Chauffage des Serres Agricoles au Sud Algérien. Revue des Energies Renouvelables C.D.E.R. Alger ISSN 1112-2242, 41-46
- [4] X. Blase, J-C. Charlier, A. De Vita, R. Car et al, Phys. Rev. Lett. **83**, (1999) 5078

Chapitre I

Les Matériaux

Chalcopyrites

I.1. Introduction :

Si le coût d'un matériau est cher, automatiquement son besoin va diminuer et par conséquent son utilisation ne sera plus utile. Actuellement, le coût des systèmes photovoltaïques est l'un des principaux obstacles qui empêchent la production et l'application sur une grande échelle.

Le rendement d'un tel dispositif est un facteur très important pour les chercheurs et les scientifiques, et dans cet objet, ils ne cessent pas de réaliser des expériences et des recherches pour l'améliorer et obtenir des bons résultats.

Depuis trois décennies, la recherche sur la chalcopyrite ternaire suscite un intérêt croissant en raison d'importance technique pour les propriétés optiques linéaires et non linéaires [1-3]. Ils ont une large application optoélectroniques [2] comme convertisseurs de l'énergie solaire, diodes électroluminescentes, détecteurs infrarouges, conversion de fréquence dans le domaine des lasers [4], etc.

Les cellules solaires en couches minces qui se basent sur l'utilisation des matériaux chalcopyrites sont actuellement considérées comme la prochaine génération des cellules photovoltaïques [5].

Le composé ternaire étudié dans ce mémoire, AgGaSe_2 est l'un des importants matériaux chalcopyrites, c'est un semi-conducteur à gap direct [1] où les porteurs de charge peuvent passer d'une bande à l'autre en échangeant simplement un photon.

I.2. Historique et appellations:

I.2.1. Travaux précurseurs :

La structure cristalline de la chalcopyrite a fait l'objet de nombreuses études depuis sa première description par Burdick & Ellis en 1917. Les structures atomiques de la chalcopyrite actuellement acceptées sont celles qui ont été décrites pour la première fois par Pauling & Brockway (1932) et par Donnay, Corliss, Elliott et Hastings (1958), respectivement. Cette étude visait à fournir des paramètres structurels plus précis que ceux actuellement disponibles et à permettre ainsi une comparaison significative avec ceux des autres minéraux semblables à la chalcopyrite, la talnakhite $\text{Cu}_9\text{Fe}_8\text{S}_{16}$ (Hall et Gabe, 1972), la mooihoeckite $\text{Cu}_9\text{Fe}_9\text{S}_{16}$ et la haycockite $\text{Cu}_{10}\text{Fe}_8\text{S}_{16}$ (Cabri & Hall, 1972) [6].

I.2.2. Définition :

La structure de la chalcopyrite est nommée d'après une espèce minérale composée de sulfure double (34,63 %), de cuivre (30,43 %) et de fer (34,94 %) [7], de formule CuFeS_2 . Avec des traces de Ag; Au; In; Tl; Se et Te. Elle a également adopté un certain nombre de composés, il s'agit d'un équivalent (composé ternaire) de structure de diamant, où chaque atome est lié à quatre premiers voisins dans une structure tétraédrique [1]. C'est un minéral commun, largement répandu et souvent trouvé en grande quantité dans de nombreux endroits du monde [8].

I.2.3. Origine du nom :

Décrite par Johann Friedrich Henckel en 1725 [9], le nom " Chalcopyrite " (ou pyrite de cuivre) vient de deux mots du grec χαλκός "chalkos" qui signifie "cuivre ; Cu" et du mot πυρίτης qui fait référence à la couleur jaune du minéral "pyrites ; FeS_2 " qui veut dire allumer un feu (ou seulement un feu).

I.2.4. Synonymie :

Il existe pour ce minéral de nombreux synonymes :

- chalkopyrite
- cuivre jaune
- cuivre pyriteux (René Just Haüy)
- cupropyrite, terme commun avec la cubanite (CuFe_2S_3)
- mine de cuivre jaune (Jean-Baptiste Romé de L'Isle)
- or des fous (terme commun avec la pyrite)
- pyrite cuivreuse (Jean-Baptiste Romé de L'Isle)
- sulfure de cuivre et de fer (François Sulpice Beudant)
- towanite (Brook et Miller 1852)

I.2.5. L'appellation "L'or des fous" :

Les propriétés physiques les plus évidentes de la chalcopyrite sont celles que lui donnent un aspect similaire à la pyrite et à l'or. Distinguer ces minéraux c'est facile, l'or est mou, a une rayure jaune et a une densité beaucoup plus élevée. La chalcopyrite est fragile et présente une traînée grise verdâtre, la pyrite est suffisamment dure pour ne pas pouvoir être rayée avec un clou, mais la chalcopyrite se gratte facilement avec un clou.

Le nom "l'or du fou" est le plus souvent associé à la pyrite car il est plus commun et plus souvent confondu avec l'or.



Fig. I.1: Chalcopyrite et quartz et sphalérite.

La chalcopyrite étant également confondue avec l'or, le nom "l'or du fou" est également appliqué et approprié. Jaune cuivré à doré, parfois irisée de nuances multicolores, elle peut ressembler à de l'or et pourtant ce n'est pas de l'or, mais bien du cuivre. La chalcopyrite était autrefois appelée "l'or des fous" à cause des mineurs ayant sombré dans la folie en apprenant que l'or qu'ils pensaient avoir découvert n'était en réalité que du cuivre. Même si ce n'est pas de l'or, la chalcopyrite est une pierre aux propriétés intéressantes.

I.3. Caractéristiques physico-chimiques : [6,10-12]

- **Couleur:** Jaune laiton, irisée. Normalement jaune laiton chaud, plus jaune que la pyrite, la chalcopyrite s'irise souvent en teintes rouges, bleues, mauves ou vertes ; ceci crée des confusions possibles avec la bornite (Cu_5FeS_4).
- **Eclat du minéral:** métallique mat
- **Transparence:** les cristaux sont opaques.
- **Fracture:** cassant et fragile
- **Dureté:** de 3,50 à 4,00 (Échelle de Mohs)
- **Habitudes cristallines:** Le disphénoïde prédominant est comme deux cales opposées et ressemble à un tétraèdre. Cristaux parfois jumelés, aussi généralement massive, et parfois botroyoïdale.
- **Minéraux associés:** Quartz, fluorite, baryte, dolomite, calcite, pentlandite, pyrite et autres sulfures.
- **Meilleurs indicateurs:** Habitude de cristal, douceur et fragile.
- Conducteur de l'électricité.

I.4. Critères de détermination :

Par chauffage en tube fermé, elle décrépite et donne un sublimé de soufre puis à plus haute température donne un globule magnétique. Attaquée par l'acide nitrique avec un dépôt de soufre, la solution devient verte et précipite en bleu vert avec une solution basique.



Fig. I.2: Chalcopyrite traitée

I.5. Variétés et mélanges :

- Chalcopyrite aurifère : la chalcopyrite aurifère semble assez répandue aux états unis (USA) ; en Europe, elle n'est répertoriée qu'à Colle Panestra, Molazzana, Alpi Apuane, Lucques, Toscane, Italie [13].
- Blister Copper : variété botroïdale connue aux USA et surtout en Cornouailles : Cook's Kitchen Mine, Carn Brea and Tincroft United Mine, Carn Brea area, Camborne - Redruth - St Day District [14].
- Chalcopyrite stannifère : variété stannifère de chalcopyrite rencontrée à Toyoha, Sapporo, île d'Hokkaido, Japon [15].

I.6. Quelques matériaux associés à la chalcopyrite.



Fig. I.3: La bornite.



Fig. I.4: Chalcopyrite et quartz.



Fig. I.5: Chalcopyrite sur quartz.



Fig. I.6: Chamosite sur chalcopyrite.



Fig. I.7: Chalcopyrite avec sphalérite et fluorite.

I.7. Structure cristalline de chalcopyrite :

Souvent, les semi-conducteurs cristallisent dans l'une des structures suivantes : Structure diamant, structure Zinc blende (Cubique), structure Wurtzite (Hexagonale) et la structure NaCl (Cubique).

Un grand nombre de semi conducteurs tels que Si, Ge, GaP et GaAs se cristallisent dans une structure diamant (composé de même types d'atomes : Si), ou une structure zinc blende (composé de deux types d'atomes différents : GaAs). Ces deux structures possèdent des liaisons covalentes (structure diamant) et ioniques (structure zinc blende) tétraédriques où chaque atome est entouré de quatre atomes proches voisins situés sur les sommets d'un tétraèdre régulier.

I.7.1. Rappel:

I.7.1.1. Structure diamant :

Dans la structure diamant comme illustré ci-dessous, il y a 14 atomes (en gris) de carbone C placés aux nœuds du réseau CFC et 4 autres atomes de carbone (en bleue) placés en $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$, $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$ et $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$: **(figure I.8)**.

- Chaque atome de carbone est entouré de 4 autres atomes C (les plus proches voisins), la coordinence des atomes de carbone entre eux est donc quatre.
- Chaque atome de carbone est au centre d'un tétraèdre régulier de carbones.
- Le nombre d'atomes par maille est 8 et le paramètre de maille $a = 3.5668 \text{ \AA}$ [6].
- Le silicium Si et le germanium Ge ont la structure du diamant, **(figures : I.9.a et I.9.b)**
- Les atomes de Si et de Ge sont situés aussi au centre d'un tétraèdre régulier.

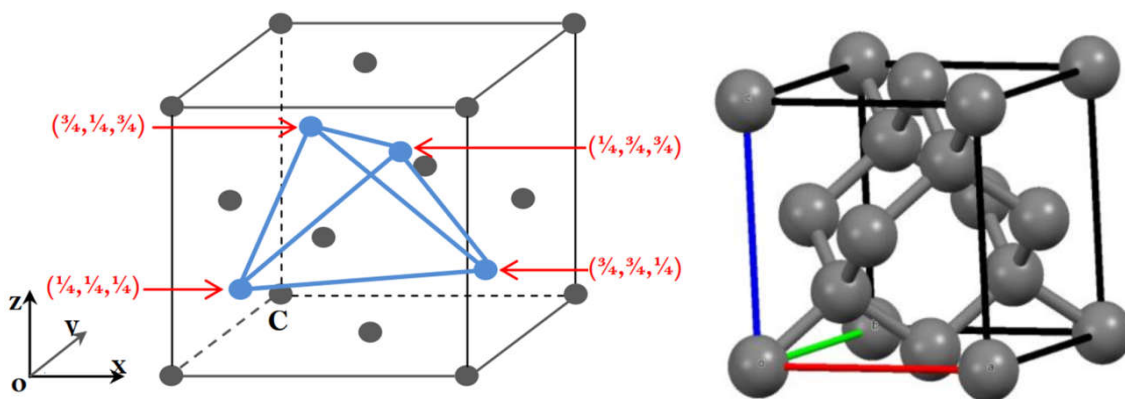
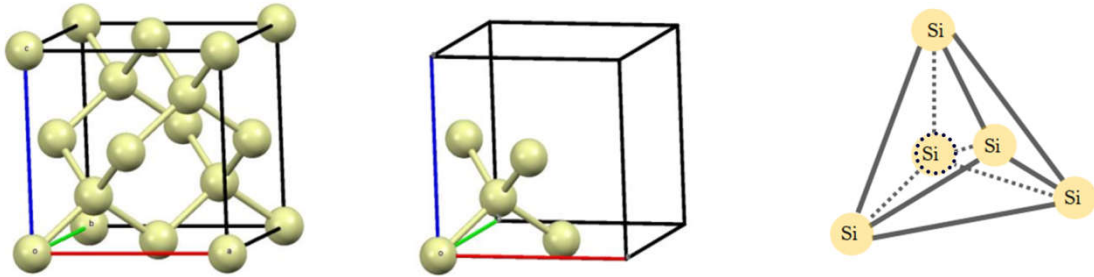


Fig. I.8: Structure diamant.

a) Silicium (Si : groupe d'espace n° 227, $F d\bar{3}m$)
 Motif : Si (0, 0, 0) ; Si (1/4, 1/4, 1/4)



b) Germanium (Ge : groupe d'espace n° 227, $F d\bar{3}m$)
 Motif : Ge (0, 0, 0) ; Ge (1/4, 1/4, 1/4)

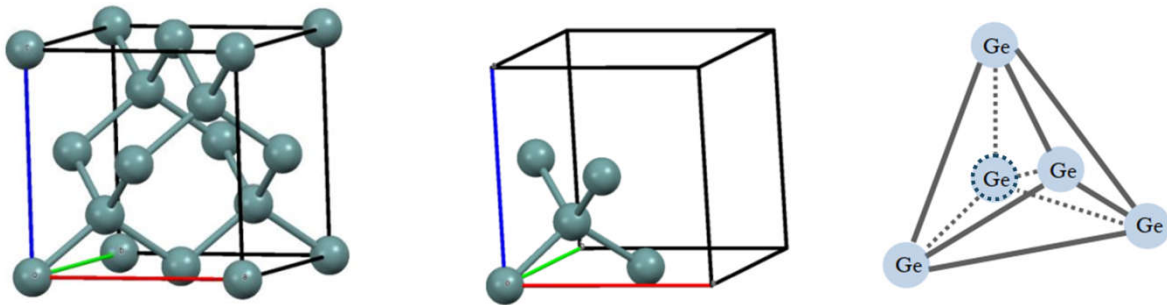


Fig. I.9: Structure diamant : a) Silicium et b) Germanium.

La structure diamant (**figure I.8**) peut être considérée aussi comme deux structures cubiques à faces centrées décalées l'une par rapport à l'autre de (1/4, 1/4, 1/4), à partir de cette structure et par substitution, on dérive les composés binaires (II-VI) et (III-V) qui ont la structure zinc blende (**figure I.10**), le nombre de valence est le même (toujours égale à quatre).

I.7.1.2. Structure Zinc blende :

Dans la structure zinc blende (appelée aussi sphalérite), les quatre atomes de carbone placés à l'intérieur dans la structure diamant sont remplacés par quatre atomes d'un autre élément. Dans le cas de ZnS (semi-conducteur de la classe II-VI) les quatre atomes de soufre S (en jaune) occupent les sites de coordonnées $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$, $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$ et $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$. Les atomes du zinc occupent les nœuds du réseau CFC (en gris), comme indiqué dans la **figure I.10**. On peut dire aussi que la structure zinc blende peut être considérée comme deux structures cubiques à faces centrées décalées l'une par rapport à l'autre de $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, (comme la structure du diamant, mais les deux CFC n'ont pas le même type d'atome).

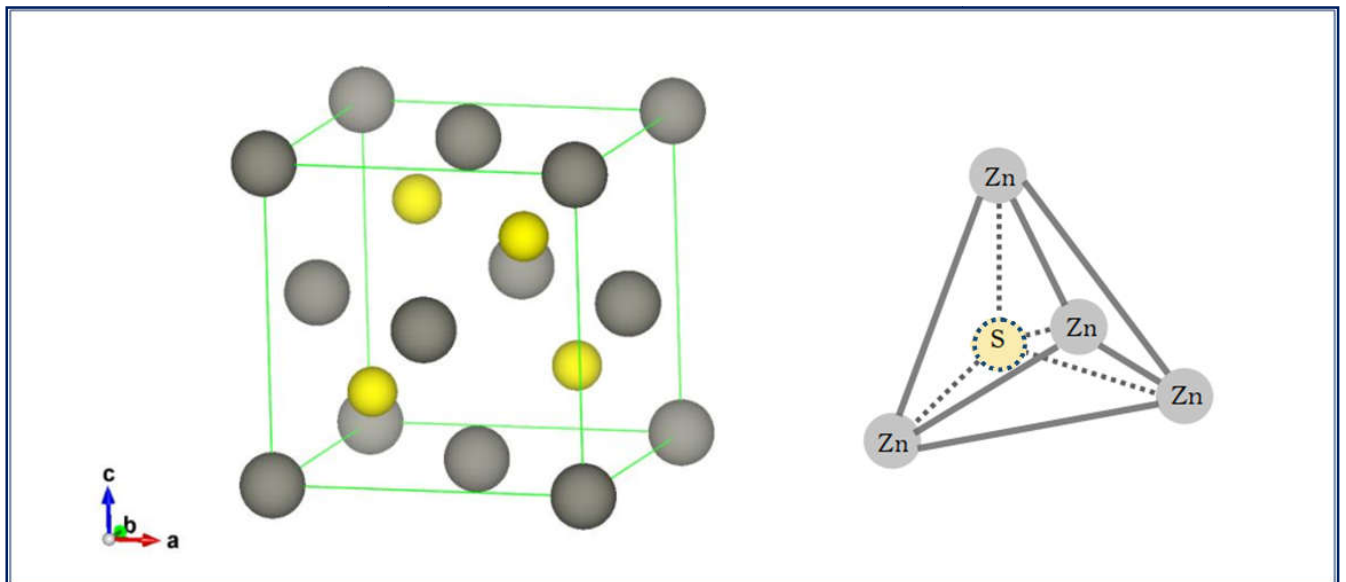


Fig. I.10: Structure zinc blende de ZnS avec le tétraèdre (groupe d'espace n° 216, $F\bar{4}3m$)

- La maille contient 4 cations Zn^{2+} et 4 anions S^{2-} .
- Chaque anions de soufre S^{2-} est entouré de 4 cations Zn^{2+} . L'atome S est situé alors au centre du tétraèdre régulier formé par les 4 cations Zn^{2+} .
- Les paramètres de maille de ZnS sont : $a = b = c = 5.404 \text{ \AA}$ [16], et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Dans la structure AgGaX_2 ($X = \text{Se}, \text{S}$ et Te), les cations de valence I (Ag) et III (Ga) se répartissent aléatoirement (au hasard) sur les sites du réseau cubique à faces centrées (CFC) et les anions de valence VI (Se, S, Te) occupent les centres des tétraèdres qui forment à leur tour un réseau (CFC). Le groupe d'espace associé à cette structure est $F\bar{4}3m$.

À partir de cette structure, et par substitution on dérive les composés ternaires I-III-VI₂ et II-IV-V₂ qui ont la structure chalcopyrite (**figure I.11, la structure à droite**), (Ils peuvent être dérivés à partir des phases binaires par substitution ordonnée d'autres atomes du groupe, de manière à maintenir quatre électrons par atome).

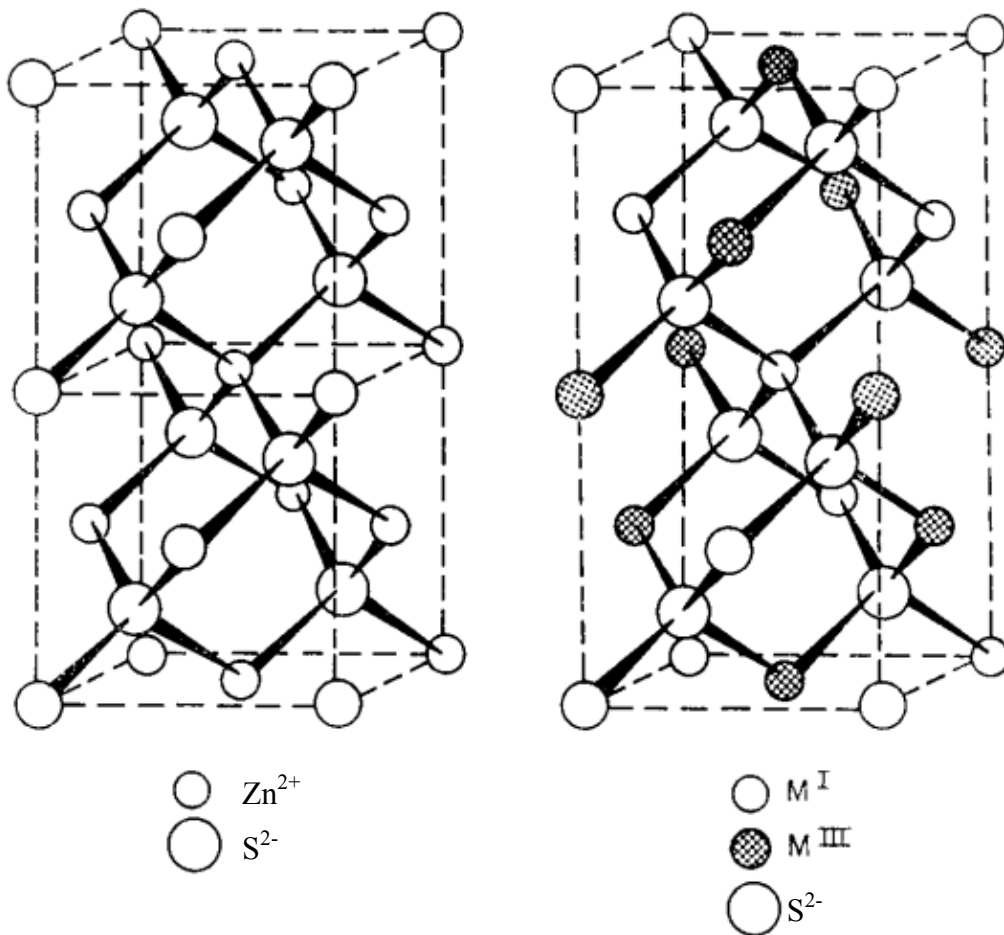


Fig. I.11: La structure tétragonale de la chalcopyrite illustrée pour les composés I-III-VI₂.

Deux structures cubiques zinc blende sont illustrées à gauche.

La disposition ordonnée des atomes de métaux (ou cations) conduit à la formation du super-réseau tétragonal. Dans ce cas-là, on peut dire que la structure de la chalcopyrite est obtenue par plusieurs étapes de substitution, comme illustré dans le schéma suivant [1]:

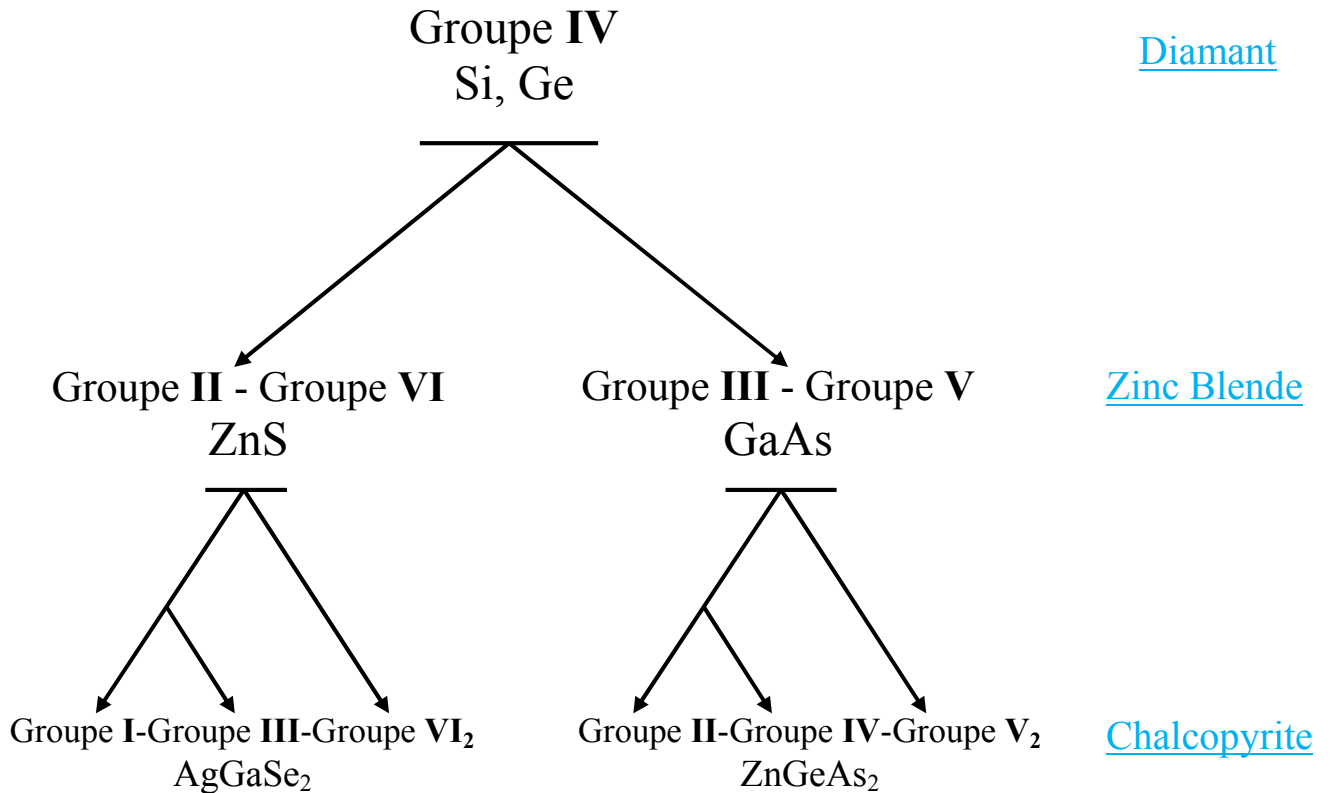


Fig. I.12: Diagramme de substitution cationique avec les structures correspondantes

À partir du diagramme de substitution cationique (**figure I.12**) on distingue deux familles principales de la chalcopyrite : **I-III-VI₂** et **II-IV-V₂** (I, III, VI, II, IV et V indiquant l'état d'oxydation représentent des éléments dans les colonnes correspondantes du tableau périodique de Mendeleïev).

I.7.1.3. Structure chalcopyrite:

Les composés (semi-conducteurs) ternaires **I-III-VI₂** et **II-IV-V₂** (**ABC₂**) peuvent être considérés comme les analogues ternaires des composés binaires II-VI et III-V, respectivement, appartenant au groupe d'espace $I\bar{4}2d$ du système tétragonal avec quatre groupements formulaires par maille $Z = 4$. Les phases connues présentant cette structure sont présentées dans les tableaux : **I.2** et **I.3**. Le réseau de Bravais de chalcopyrite est quadratique centré.

La distribution atomique est comme suit [1] :

a) Position équivalente $(0,0,0 ; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$

b) Coordonnées des huit atomes de la maille élémentaire de la chalcopyrite :

4A dans (a) positions $(0,0,0 ; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4})$

4B dans (b) positions $(0,0, \frac{1}{2} ; 0, \frac{1}{2}, \frac{3}{4})$

8C dans (d) positions $(u, \frac{1}{4}, \frac{1}{8} ; \bar{u}, \frac{3}{4}, \frac{1}{8} ; \frac{3}{4}, u, \frac{7}{8} ; \frac{1}{3}, \bar{u}, \frac{7}{8})$

●● Si on ajoute les coordonnées des positions équivalentes aux coordonnées des sites a, b et d on obtient les coordonnées de tous les atomes.

Généralement, un composé ternaire ABC_2 , composé de mélange entre deux structures Zinc-Blende introduit un changement de groupe de symétrie du ($F\bar{4}3m$) au ($I\bar{4}2d$) caractérisant ainsi une structure quadratique chalcopyrite pour ces types de cristaux, le passage de la structure sphalérite à la structure chalcopyrite provoque une diminution de la symétrie et un changement du volume de la maille, en raison de deux types de cations, conduit à une maille élémentaire de huit atomes dans la structure de chalcopyrite comparée à une maille élémentaire de deux atomes dans la structure zinc blende.

Donc, la structure de la chalcopyrite est un super-réseau de la structure de zinc blende, elle peut être obtenue si on double la structure zinc blende le long de l'axe **z**. Alors le paramètre de maille **c** devrait être le double du paramètre **a**, or les chalcopyrites présentent, de par l'alternance des cations. En conséquence ; chaque cation **A** et **B** est lié tétraédriquement par quatre anions **C**, tandis que chaque anion **C** est lié tétraédriquement par deux cations **A** et deux cations **B** (**figure I.11**). La coordination tétraédrique implique que la liaison est principalement covalente, bien qu'il existe certains caractères ioniques présents parce que les atomes sont différents.

Des modifications structurales qui sont : un déplacement anionique u et une compression quadratique c/a . Le paramètre u qui localise précisément la position de l'atome C (non pas le carbone) n'influe que sur les distances entre les premiers voisins (d_{AC} et d_{BC}).

La différence de longueur de liaison (différences de rayons entre les deux cations) conduit à un déplacement de l'anion interne loin de la position idéale 0,25, de telle sorte que le sous-réseau anionique est légèrement déformé, alors que le réseau est distordu avec une hauteur de cellule légèrement inférieure au double de la base.

Le déplacement u de l'anion de sa position idéale dans une structure chalcopyrite s'écrit sous la forme : **[5,17]**

$$u = \frac{1}{4} + \left(\frac{\alpha}{a^2}\right)$$

L'écart des longueurs des liaisons est caractérisé par le paramètre α donné par la relation **[17,18]**

$$\alpha = R_{BC}^2 - R_{AC}^2 = a^2 \left(u - \frac{1}{4}\right)$$

Le cristal entier se trouve comprimé le long de l'axe cristallographique c . Cette compression quadratique est caractérisée par τ , tel que : **[1,18]**

$$\tau = 2 - \frac{c}{a} \geq 0$$

Puisque $2 - c/a$ est supérieur à zéro pour la plupart des composés II - IV-V₂, u est supérieur à 0.25 (la valeur de la structure cubique de zinc blende) représente un mouvement de l'atome V vers l'atome IV et plus loin de l'atome de la colonne II.

Pour une chalcopyrite idéale, c'est à dire $c = 2a$, on a $\tau = 0$ et $u = 1/4$.

L'écart par rapport à l'idéalité est dû à la différence de la longueur de la liaison atomique entre A-C et B-C, ce qui revient à dire qu'il existe une différence entre les polyèdres AC_4 et BC_4 . Dans ce cas, le tétraèdre n'est plus régulier mais il est déformé le long de l'axe c du cristal, de sorte que le rapport c/a s'écarte de la valeur idéale qui est égale à 2.

Les deux atomes A et B sont coordonnés par un tétraèdre d'atomes C. Les deux distances les plus importantes d_{AC} et d_{BC} sont liées à la longueur de cellule et l'atome C par sa position interne libre par la relation [18,19]:

$$d_{AC} = \sqrt{a^2 u^2 + \frac{4a^2 + c^2}{64}} \quad \text{et} \quad d_{BC} = \sqrt{a^2 (u - 1/2)^2 + \frac{4a^2 + c^2}{64}}$$

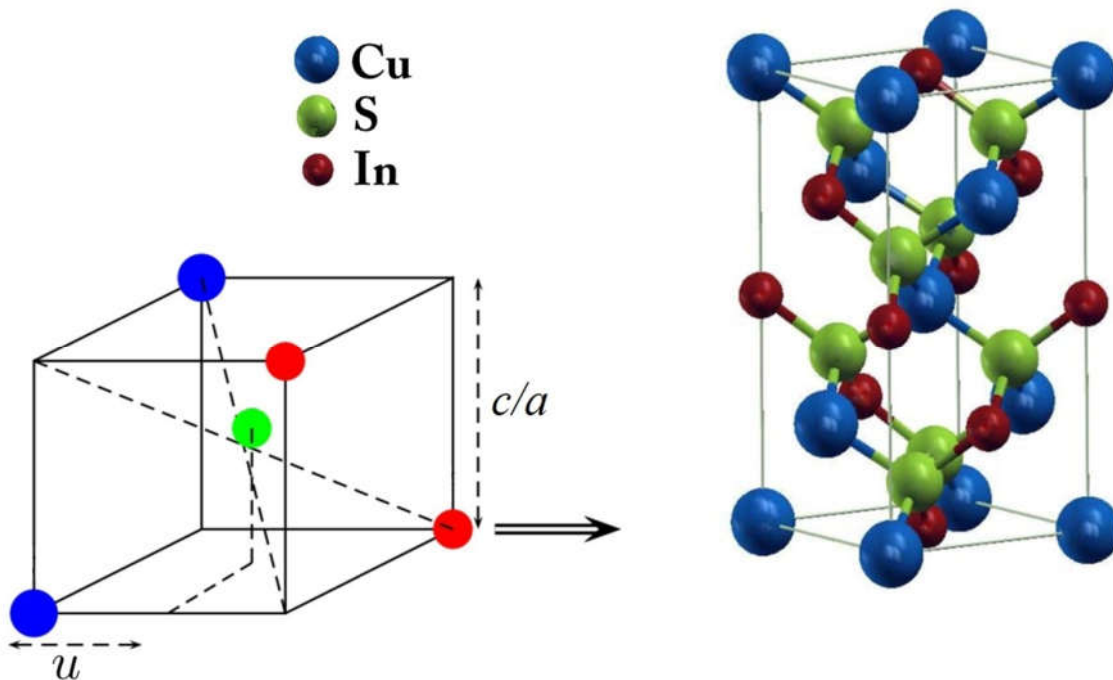


Fig. I.13: Représentation graphique de la structures chalcopyrite $CuInS_2$, ainsi que la distorsion c/a et la position interne u selon la direction des z .

Le diséléniure de cuivre et d'indium (CuInSe_2), dit CIS, est l'un des semi-conducteurs de la famille chalcopyrite I-III-VI₂.

Ce type de chalcopyrite occupe les positions de Wyckoff données dans le tableau (I.1).

$(I\bar{4}2d)$	x	y	z
Cu	0	0	0
S	0	0	$(1/2)c$
In	u	$(1/4)a$	$(1/8)c$

TAB. I.1: Positions de Wyckoff des structures chalcopyrites.

I.8. Les phases connues présentant la structure chalcopyrite [1]:

	a (Å)	c (Å)	c/a
CuAlS ₂	5,323	10,44	1,96
CuAlSe ₂	5,617	10,92	1,94
CuAlTe ₂	5,967	11,80	1,97
CuGaS ₂	5,347	10,47	1,96
CuGaSe ₂	5,618	11,01	1,96
CuGaTe ₂	6,006	11,93	1,98
CuInS ₂	5,528	11,08	2,00
CuInSe ₂	5,785	11,57	2,00
CuInTe ₂	6,179	12,36	2,00
CuTlS ₂	5,580	11,16	2,00
CuTlSe ₂	5,830	11,60	1,99
AgAlS ₂	5,707	10,28	1,80
AgAlSe ₂	5,968	10,77	1,80
AgAlTe ₂	6,309	11,85	1,88
AgGaS ₂	5,755	10,28	1,79
AgGaSe ₂	5,985	10,90	1,82
	5,970	10,87	1,82
	5,992	10,89	1,82
AgGaTe ₂	6,301	11,96	1,90
AgInS ₂	5,829	11,19	1,92
AgInSe ₂	6,102	11,69	1,92
AgInTe ₂	6,419	12,58	1,96

TAB. I.2 Les paramètres de maille pour les composés I-III-VI₂.

	a (Å)	c (Å)	c/a
BeSiN ₂	Orthorhombique, wurtzite-like	/	/
ZnGeN ₂	Monoclinique	/	/
MgSiP ₂	5,718	10,144	1,769
MgGeP ₂	5,652 (cubique ZnS)	/	/
ZnSiP ₂	5,400	10,441	1,934
ZnSiAs ₂	5,606	10,890	1,943
ZnGeP ₂	5,460	10,760	1,970
ZnGeAs ₂	5,670	11,153	1,967
ZnSnP ₂	5,651	11,302	2,000
ZnSnAs ₂	5,852	11,705	2,000
ZnSnSb ₂	6,273	12,546	2,000
CdSiP ₂	5,678	10,431	1,837
CdSiAs ₂	5,884	10,882	1,849
CdGeP ₂	5,738	10,776	1,878
CdGeAs ₂	5,943	11,217	1,888
CdSnP ₂	5,900	11,518	1,952
CdSnAs ₂	6,084	11,916	1,957

TAB. I.3 Les paramètres de maille pour les composés II-IV-V₂.

I.9. La structure cristalline du composé Ag-Ga-Se₂ :

Le matériau objet de mon étude est appelé sélénogallate d'argent (Silver gallium diselenide) de formule AgGaSe₂, c'est un membre important de la famille des semi-conducteurs ternaires I-III-VI₂ (ABC₂) (où A : Cu, Ag ; B : Al, Ga, In, Tl et C : S, Se et Te) qui sont des analogues isoélectroniques des semi-conducteurs binaires II – VI). Ils adoptent la structure caractéristique de la chalcopyrite (**figure I.14**), du groupe d'espace $I\bar{4}2d$ et du système tétragonal. Son réseau est décrit par une maille ayant une forme d'un parallélépipède rectangle de cotés a, a et c.

La maille est constituée de deux réseaux cubiques à faces centrées interpénétrés. Un réseau est composé de sélénium et l'autre constitue une rangée ordonnée de argent et d'autre cation (Ga), il découle alors que chaque atome de Se du composé Ag-Ga-Se₂ est entouré de deux atomes des autres espèces. La maille élémentaire quadratique de la structure chalcopyrite peut être considérée aussi comme deux mailles blende l'une au-dessus de l'autre suivant l'axe z (**figure I.11, la structure à gauche**), mais avec alternativement deux plans cationiques différents (Ag et Ga) suivant cette direction ainsi que suivant la direction (110) (**figure I.14**). Le fait de remplacer le cation unique dans la structure blende par deux cations différents (implique différentes forces des liaisons Ag-Se et Ga-Se) crée deux distorsions majeures dans la structure "mère" :

L'une est le déplacement des sites des anions par rapport à leur position d'équilibre ($a/4 ; a/4 ; a/4$) dans la blende (**figure I.10**), car les angles entre les liaisons dans le tétraèdre sont différents entre eux (**Ag-Se-Ga ~ 106,581°**, **Ag-Se-Ag ~ 100,020°** et **Ga-Se-Ga ~ 111,0°**) [20], cet écart est dû à l'effet d'électronégativité du sélénium [21].

L'autre est la compression de la maille élémentaire suivant la direction (001) formant la structure quadratique qui est caractérisée par le rapport $c/a = 1,888$; le paramètre de distorsion ($\eta = c/2a = 0.944$) [22].

Ces deux distorsions confèrent à la structure chalcopyrite une anisotropie qui n'était pas présente dans la structure blende.

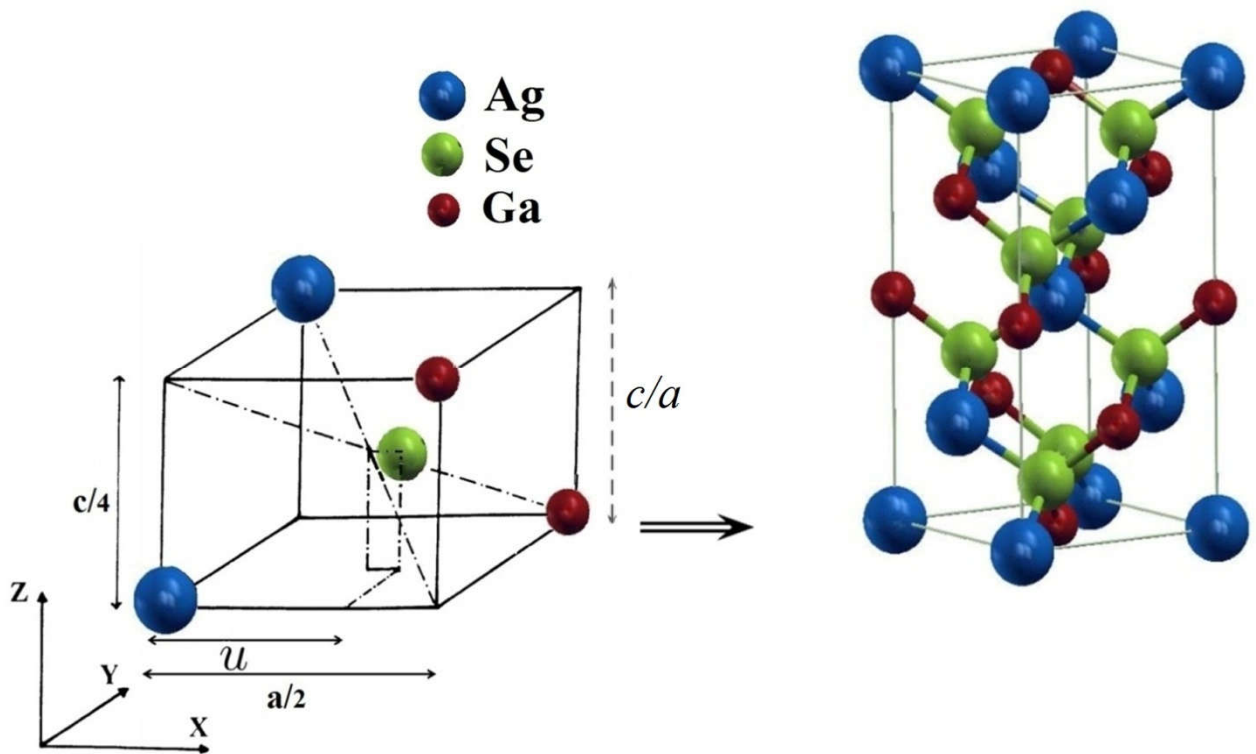


Fig. I.14: Représentation graphique de la structures chalcopyrite AgGaSe_2 , ainsi que la distorsion c/a et la position interne u selon la direction z .

Ce type de chalcopyrite occupe les positions de Wyckoff données dans le tableau (I.4).

$(I\bar{4}2d)$	Site de wyckoff	Symétrie du Site	x	y	z
Ag	4a	$\bar{4}$	0	0	0
Ga	4b	$\bar{4}$	0	0	$(1/2)c$
Se	8c	2	u	$(1/4)a$	$(1/8)c$

TAB. I.4: Positions de Wyckoff de la chalcopyrite AgGaSe_2 .

I.10. Types des chalcopyrites :

- On trouve trois types essentiels de la structure chalcopyrite, telle que:
 - Chalcopyrites pures.
 - Chalcopyrites défauts.
 - Chalcopyrites dopées.

I.10.1. Chalcopyrites pures :

Les semi-conducteurs avec formule $I-III-VI_2$ qui cristallisent en structure chalcopyrite sont les chalcopyrites pures. (figures : I.13, I.14)

I.10.2. Chalcopyrites défauts :

Si on prend la structure chalcopyrite $A^I - B^{III} - C_2^{VI}$ et on remplace quatre atomes A^I par deux A^{II} (une substitution non-isovalents), on obtient la maille $A^{II} - B_2^{III} - C_4^{VI}$ (ces composés sont appelés chalcopyrites défauts). De cette façon, elle diffère de celle de la chalcopyrite par la présence de deux sites métalliques vacants [23]. Selon Hahn [24], la structure thologallate, avec des atomes métalliques en coordinence tétraédrique, apparaît seulement lorsqu'il existe un anion ayant un important effet de polarisation sur ces atomes. L'ordre des cations et des lacunes induit un rapport c/a supérieur à un, jusqu'à $c/a = 2$ pour le $CdAl_2Se_4$. Les lacunes des tétraèdres, qui sont relativement petites, sont déformées pour les séléniures. Cette structure se caractérise par ces trois positions libres internes x , y et z .

$CuAlTe_2$ peut être transformé en $Cd\Box Al_2Te_4$, $CuGaSe_2$ peut être transformé en $Zn\Box Ga_2Se_4$ et vice versa, où \Box représente la vacance (figure I.15).

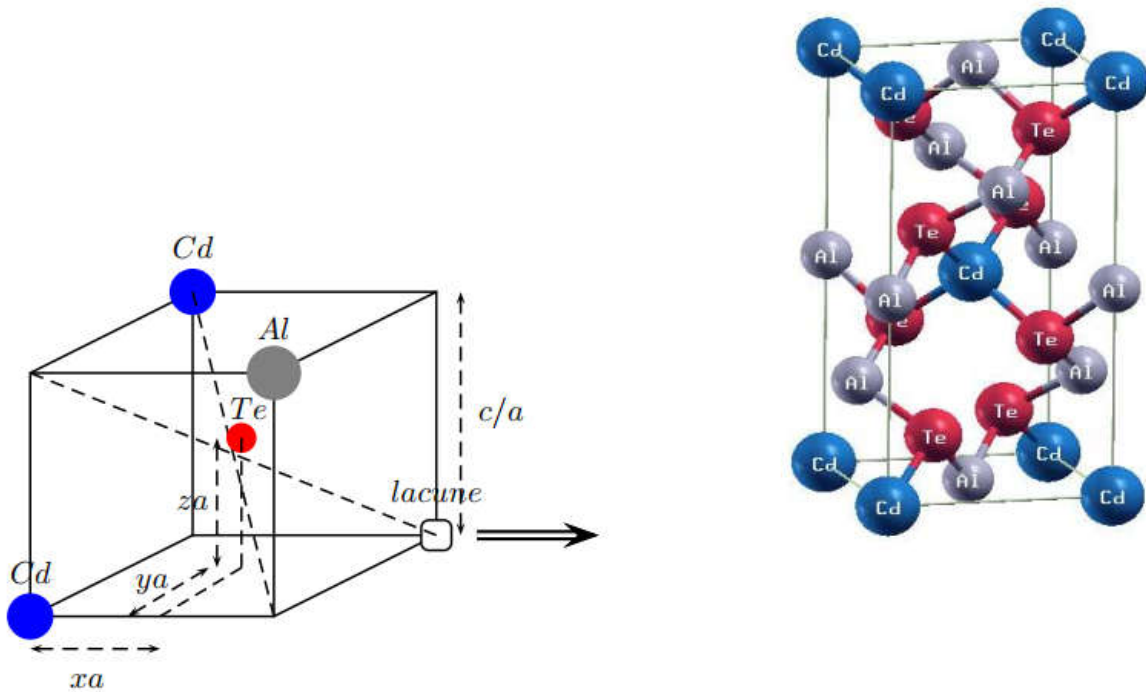


Fig. I.15: Représentation graphique de la structure chalcopyrite effective, ainsi que la distorsion c/a et les positions internes u , v et w selon la direction des axes x , y , z .

$I\bar{4}(S_4^2)$	x	y	z
Cd	0	0	0
Al1	0	0	$(1/2)a$
Al2	0	$(1/2)a$	$(1/4)a$
□	$(1/2)a$	$(1/2)a$	0
Te	ua	va	wc

TAB. I.5: Positions de Wyckoff des structures chalcopyrites effectives.

I.10.3. Chalcopyrites dopées :

Si nous dopons par un atome dans l'espace vacant de la chalcopyrite défauts elle est alors appelée chalcopyrite dopée.

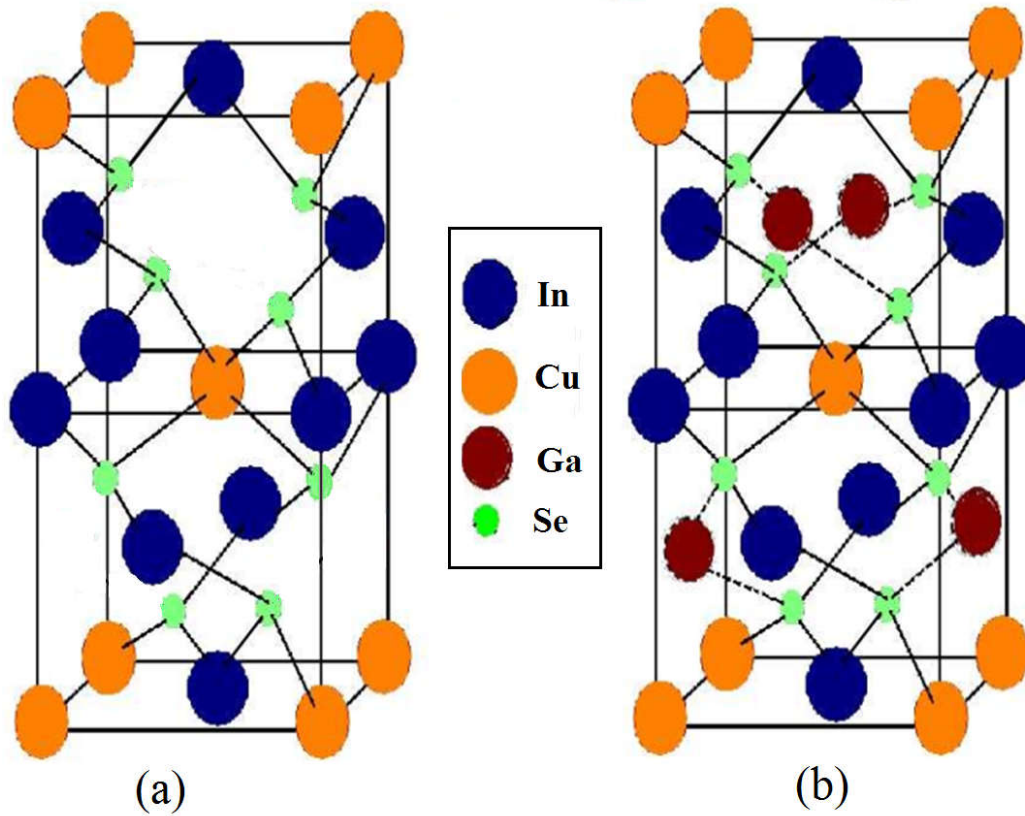


Fig. I.16: a) chalcopyrite défauts, b) chalcopyrite dopée

Bibliographies:

- [1] J. L. Shay and J. H. Wernic Ternary chalcopyrite semiconductors growth, in: Electronic Properties and application, Pergamum Press, Newyork (1975).
- [2] L. L. Kazmerski, Nuovo Cimento, 20, 1983(2013).
- [3] S. K. Deab and A. Zunger Ternary Multinary Compounds. Mater. Res. Soc. Conf. Proc, 37, (1987).
- [4] F. K. Hopkius, Laser Focus World 31, 87 (1995)
- [5] D. E. KERROUM, « *Etude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des chalcopyrites $CuInX_2$ ($X=S, Se, Te$)* », Université d'USTO , Oran, Mémoire (2013).
- [6] Canadian Mineralogist, volume 018, pp. 157(1980)
- [7] Biagioni, C. (2009). Minerali della Provincia di Lucca. Associazione Micro-Mineralogica Italiana, Crémone, 352 pp.
- [8] Carlson, Ernest H., ed. Minerals of Ohio; Ohio Division of Geological Survey, Columbus, OH; Bulletin 69; 1991.
- [9] Henckel, J.F. (1725) Pyritologia, oder Kieß Historie. Verlegts Johann Christian Martini (Leipzig), pages 114-115. [Chalcopyrites (Latin), Kupfer-Kieß (German)].
- [10] Mariano, A.N. (1967) Abstract of paper presented at the twelfth annual meeting: Crystallographic polarity in chalcopyrite. The Canadian Mineralogist: 9: 297-298.
- [11] Hall, S.R. (1975) Crystal structures of the chalcopyrite series. The Canadian Mineralogist: 13: 168-172.
- [12] Hall, S.R., Stewart, J.M. (1973) The crystal structure refinement of chalcopyrite, $CuFeS_2$. Acta Crystallographica: B29: 579-585.
- [13] Palache, C., H. Berman, and C. Frondel (1944) Dana's system of mineralogy, (7th edition), v. I, 219–224.
- [14] Dines, H.G. (1956): The metalliferous mining region of south-west England. HMSO Publications (Londres), vol. 1, pp. 312-313.
- [15] Encyclopedia of Minerals, 2e édition 842
- [16] TAN Jia-Jin, JI Guang-Fu, CHEN Xiang-Rong and GOU Qing-Quan, Commun. Theor. Phys. (Beijing, China) **53** (2010) pp. 1160–1166.

- [17] T. OUAHRANI, « *Calcul des propriétés structurales, thermiques et optiques des composés chalcopyrites par la méthode FP-(L)APW* », Université de Tlemcen, Thèse (2011).
- [18] R. Asokamani, R. M. Amirthomari, R. Rita, c. Ravi, Phys. Stat. Sol (b) 213, 349 (1999)
- [19] R. R. Philips, B. Pradeep and T. Shripathi, Phys. Stat. Sol (b) 242, N5 (2005) 1027-1035.
- [20] O. BRISSON, « *Elaboration et caractérisation de monocristaux de AgGaX₂ (X=S, Se) pour l'optique non-linéaire dans l'infrarouge* », Université de Bordeaux 1, Thèse (1995).
- [21] A. Chahed, O. Benhelal, S. Laksari, B. Abbar, B. Bouhafis, N. Amrane, Physica B 367 (2005) 142.
- [22] E. I. Rogacheva, Cryst. Res. Technol, 31 (1996) S, 1-10
- [23] I Berger and D. Prochuchan, *Ternary diamon like semiconductors* édité par Soviet Physics Semiconductors, Consultants Bureau -New York- London (1969) p 80.
- [24] V. H. Hahn and W. Klinlgler, *Z. Anorg. Chem.* **263** (1950) 177.

Chapitre II

Résultats et discussions

II.1. Introduction :

Pour étudier un matériau et calculer ses propriétés et paramètres d'équilibres, diverses méthodes ont été employées, à savoir : l'expérimental dite empirique et qui s'appuie sur l'expérience, l'observation et non pas la théorie. Elle reste jusqu'à maintenant difficile et très coûteuse et n'est disponible dans plusieurs pays du monde telle que l'Algérie, ainsi plusieurs méthodes de calcul ont vu le jour, à savoir : les méthodes théoriques qui sont basées sur la simulation telle que les méthodes semi-empiriques et les méthodes du premier principe ou *ab-initio*, les méthodes semi-empiriques utilisent des données ajustées sur des résultats expérimentaux afin de simplifier les calculs. Les méthodes qui n'incluent aucun paramètre empirique ou semi-empirique dans leurs équations, c'est-à-dire qui dérivent directement des principes théoriques, sans besoin de données expérimentales, sont appelées méthodes *ab-initio*. Dans ce mémoire, on va effectuer un calcul *ab-initio* pour étudier et discuter dans ce chapitre les propriétés structurales, électroniques, magnétiques, élastiques, mécaniques et thermodynamiques de la chalcopyrite AgGaSe_2 en utilisant la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) avec la méthode *FP-LAPW* implémentée dans le code Wien2k.

II.2. Introduction aux codes de calcul utilisés :

L'ensemble des calculs présentés dans ce travail ont été réalisés en utilisant le code de modélisation numérique appelé Wien2k qui a été développé par Peter Blaha et Karlheinz Schwarz de l'Institut de Chimie des Matériaux de l'Université Technique de Vienne (Autriche), ce code a été distribué pour la première fois en 1990 [1], Il s'agit d'un code de calcul *ab-initio* et il fait partie d'un ensemble de logiciels de simulation numériques. Dans les années qui suivirent, ce code a été continuellement révisé et a subi plusieurs mises à jour. Des versions du code Wien original ont été développées (appelées, selon l'année de leur parution, Wien93, Wien95, Wien97, Wien2k (Wien2000)). Nous avons utilisé la version Wien2k (l'année 2011) qui a subi une amélioration notable, particulièrement en termes de vitesse, d'universalité (multiplateformes), facilité d'emploi, nouveaux dispositifs et de convivialité (interface utilisateur) [2]. Le package Wien2k est écrit en langage FORTRAN90 et fonctionne sous un système d'exploitation UNIX permettant d'effectuer des calculs quantiques sur les solides périodiques. Il est constitué de plusieurs programmes indépendants basés sur la DFT. Le terme d'échange-corrélation figure dans ce code sous la version LDA de Perdew et Wang [3], GGA de Perdew, Burke et Ernzerhof [4] et autres. WIEN2k utilise la méthode full-potential (linearized) augmented plane-wave and local-orbitals [FP-(L)APW] pour résoudre les équations de Kohn-Sham.

La méthode des ondes planes linéairement augmentées (LAPW) [5,6] est une procédure destinée à résoudre les équations de Kohn et Sham pour trouver la densité de l'état fondamental, l'énergie totale et les valeurs propres d'un système à plusieurs électrons, cela en introduisant des bases qui sont spécialement adaptées au problème. La méthode FP-LAPW s'est avérée performante pour les calculs des propriétés physiques de matériaux qui ne dépassent pas un certain nombre d'électrons. Différentes méthodes de calcul ont été développées, basées sur le formalisme de la DFT. Toutes utilisent le fait qu'il est possible de séparer les états électroniques en deux : les états de cœur, très proches du noyau, fortement liés et les états de valence. Quelque soit l'approche utilisée, ces états sont traités séparément.

L'équation de Schrödinger est appliquée aux seuls états de valence. Les états de cœur sont traités soit par un calcul atomique ou bien leur contribution est introduite dans un potentiel effectif qui n'agit que sur les électrons de valence, les électrons de cœur étant ainsi éliminés. Par conséquent, les méthodes de la DFT sont classées en deux grandes catégories : les méthodes "tout électrons" et les approches dites pseudo-potentiels. De même pour les potentiels, il existe deux grandes classes : les potentiels tout électron et les pseudo-potentiels. Ce que nous avons employé dans notre mémoire est la première catégorie, le potentiel peut être total (Full potentiel). Parmi les méthodes "tout électrons", on compte la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW). C'est la méthode la plus utilisée de sa précision, mais elle est lourde en temps de calcul. Cette méthode est une modification fondamentale de la méthode des ondes planes augmentées (APW). L'idée de cette méthode (APW) est que la cellule primitive est divisée en deux types de région (**figure II.1**).

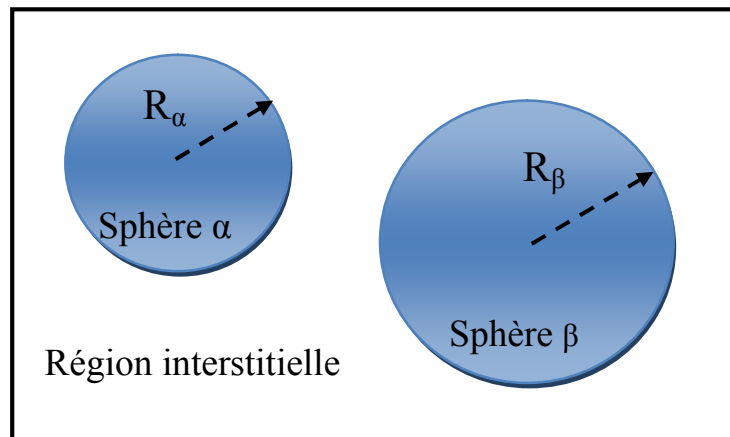


Fig. II.1: Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques : Sphères α et β de rayons muffin-tin R_α et R_β respectivement.

- La première région appelée également la région Muffin-Tin dite sphère Muffin-Tin (composée des sphères qui ne se chevauchent pas), notée (MT), elle est prise près du noyau atomique, où le potentiel et la fonction d'onde sont similaires à ceux d'un atome isolé, c'est à dire ils varient fortement, donc, dans cette région qui est définie par des sphères atomiques (S) centrées sur les sites atomiques de rayons R_α (ou R_{MT}), le potentiel est à symétrie sphérique et les fonctions d'ondes sont des fonctions radiales « solution de l'équation de Schrödinger ».
- La deuxième région c'est l'espace restant qui représente la région interstitielle, notée (I), où le potentiel est considéré constant et les fonctions d'ondes utilisées sont des ondes planes.

Dans cette méthode le calcul est basé sur l'énergie de coupure (cut-off) qui sépare les états du cœur de ceux de valence, il existe aussi deux paramètres essentiels qui doivent être raffinés afin de décrire parfaitement les systèmes étudiés : le premier paramètre est le produit sans dimension $R_{\text{mt}}K_{\text{max}}$ noté RK_{max} , ce paramètre contrôle la taille de la base utilisée tels que R_{mt} représente le plus petit rayon de la sphère *muffin-tin* et K_{max} est la valeur maximale du vecteur d'onde de la base utilisée dans la description de l'ensemble du système des électrons présents dans l'espace entre les sphères atomique. Ce produit représente le plus grand vecteur des \vec{K}_n dans l'extension des ondes planes décrivant la région interstitielle. Le deuxième paramètre est le nombre de points spéciaux k utilisés pour l'intégration dans la zone de Brillouin.

••• Plusieurs propriétés des matériaux peuvent être calculées avec ce code, parmi lesquelles on peut citer [7] :

- Les bandes d'énergie, la densité des états.
- La densité d'électrons, la densité de spins et les facteurs de structure aux rayons X.
- L'énergie totale, les forces atomique, les géométries d'équilibre, les optimisations de structure.
- Les gradients de champ électrique, les décalages isométriques, les champs hyperfins.
- La polarisation des spins (structure ferromagnétique, antiferromagnétique ou autres), le couplage spin-orbite.
- Les spectres d'émission et d'absorption aux rayons X.
- Les propriétés optiques.

Un deuxième code a été employé dans ce travail, il s'agit du code gibbs2, dont le but est d'étudier l'effet de la température sur le comportement de plusieurs grandeurs physiques.

II.2.1. Résolution des équations de Kohn-Sham (L'auto-cohérence dans les calculs) :

La résolution des équations de Kohn-Sham nous donne les coefficients pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. Pour simplifier les calculs, on résout les équations de Kohn-Sham pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin.

Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent schématisé par l'organigramme de la figure (II.2).

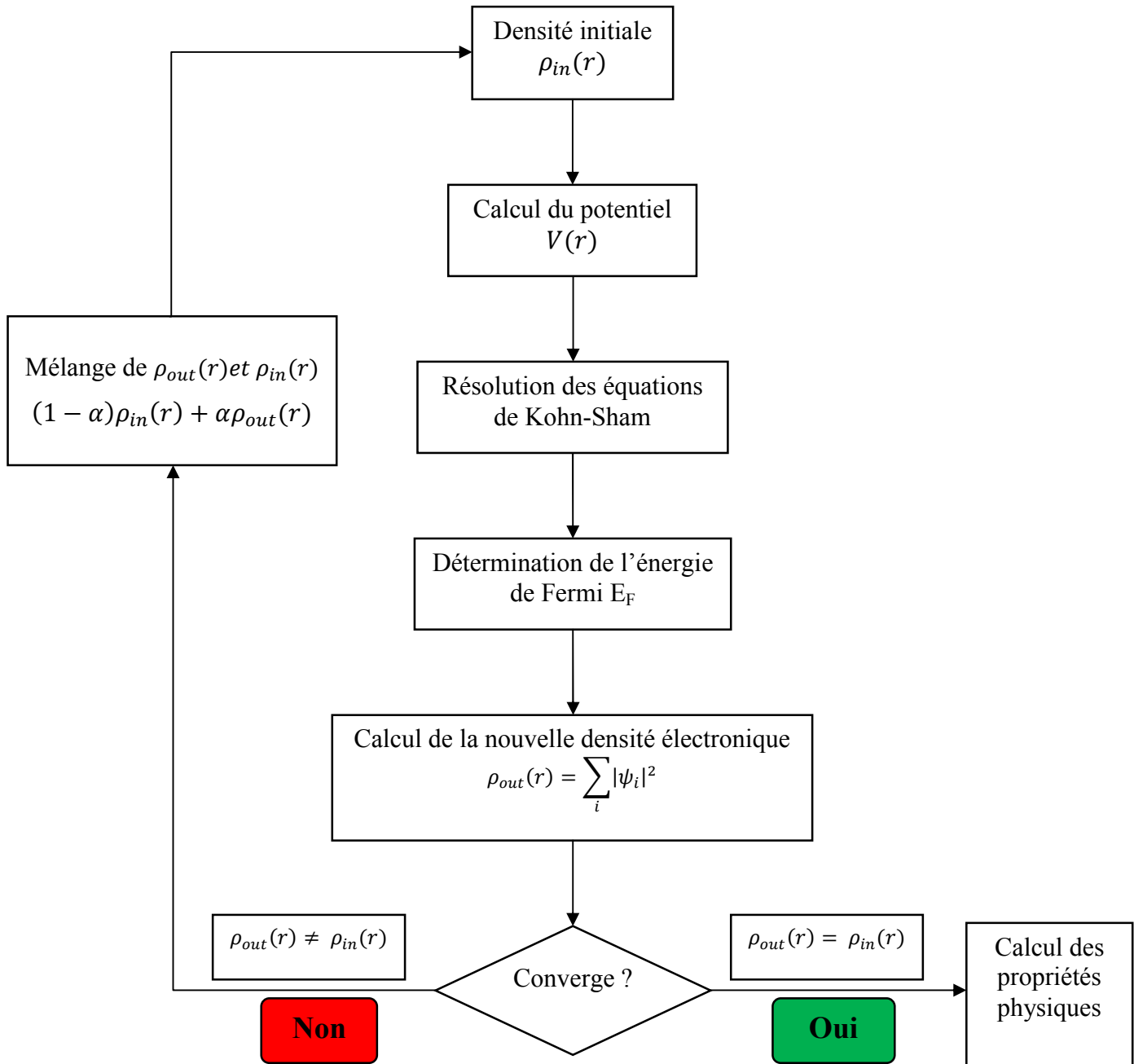


Fig. II.2: Organigramme d'un calcul auto-cohérent dans une méthode basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique DFT.

II.3. Détail de calcul :

Les calculs ont été réalisés en utilisant le code Wien2k [8] qui est une implémentation de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (full-potential linearized augmented planewave ou FP-LAPW) [9] dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le potentiel d'échange et de corrélation est traité dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé (GGA : Generalized Gradient Approximation) paramétrisée par Perdew, Burke et Ernzerhof [10], l'énergie de séparation (de coupure) des états de cœur et des états de valence (cut-off) a été prise égale à $-6.0 R_y$. Le processus des itérations self-consistant est répété jusqu'à une énergie de convergence inférieure ou égale à la valeur de $10^{-4} R_y$, nous avons utilisé une énergie de coupure des ondes planes de la zone interstitielle pour que $R_{MT}K_{MAX}=9$. L'intégration de la zone de Brillouin est réalisée avec 3000 k-points basés sur un maillage de $14 \times 14 \times 14$.

Les rayons de Muffin-tin (R_{mt}), sont donnés en unités atomiques, tableau II.1. Les valeurs de R_{mt} que nous avons utilisé pour Ag, Ga, Se et As représentent un bon choix pour notre calcul. Ce choix est basé sur deux critères :

1. Assurer l'intégration de la majorité des électrons de cœur dans la sphère (Muffin-tin).
2. Eviter le chevauchement des sphères (Muffin-tin).

Elément	Ag	Ga	Se
R_{mt} (u.a)	2,20	2,10	2,10

Tab. II.1 : Les valeurs des R_{MT} pour chaque atome du composé $AgGaSe_2$.

II.4. Propriétés structurales :

La détermination des propriétés structurales est une première étape fondamentale dans tout calcul y compris notre calcul ab-initio effectué pour le matériau chalcopyrite AgGaSe₂, leur détermination nous donne plus d'informations sur les propriétés du matériau à étudier, et ceci avant d'accéder aux autres propriétés physiques (électroniques, magnétiques, élastiques, thermodynamiques, etc).

Les propriétés structurales de l'état fondamental de la chalcopyrite AgGaSe₂ ont été déterminées via le fit (l'interpolation) de l'énergie totale du système en fonction du volume en utilisant l'équation de Birch-Murnaghan [11]:

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

Avec :

$$V = V_0 \left(1 + \frac{B'P}{B} \right)^{-1/B'}$$

Où :

- E_0 et V_0 étant l'énergie et le volume à l'équilibre de la maille élémentaire.
- B et B' sont respectivement le module de compressibilité à l'équilibre et sa première dérivée par rapport à la pression.
- le module de compressibilité B est déterminé par :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}$$

La chalcopyrite AgGaSe_2 se cristallise dans la structure tétragonale, avec le groupe d'espace $I\bar{4}2d$ (SG N°122), où il est nécessaire de bien déterminer le rapport c/a dans le but de trouver le volume optimal qui minimise l'énergie du système.

La figure illustrée ci-dessous, représente l'optimisation du rapport c/a obtenue après un fitting (une interpolation) à l'aide d'un polynôme d'ordre 4.

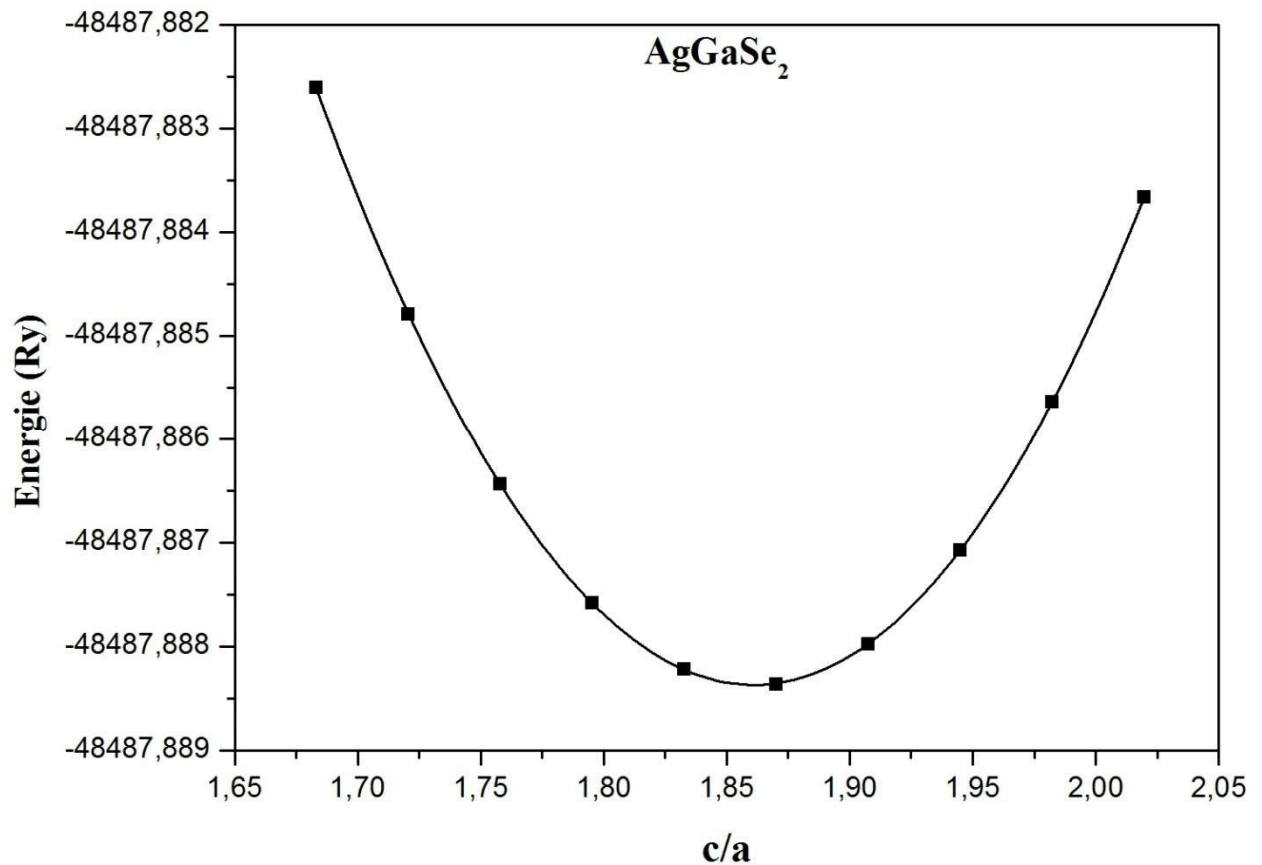


Fig. II.3: L'optimisation du rapport c/a de chalcopyrite AgGaSe_2 .

••• L'énergie minimale qui représente l'état fondamentale est obtenue en traçant les énergies totales en fonction du volume pour les deux états à la fois, l'état non magnétique (NM) et l'état ferromagnétique (FM) :

La figure II.4 illustrée ci-dessous, représente l'optimisation de l'énergie totale en fonction du volume du matériau AgGaSe_2 dans les deux cas, non magnétique (NM) et ferromagnétique (FM) après un fitting à l'aide de l'équation de Murnaghan.

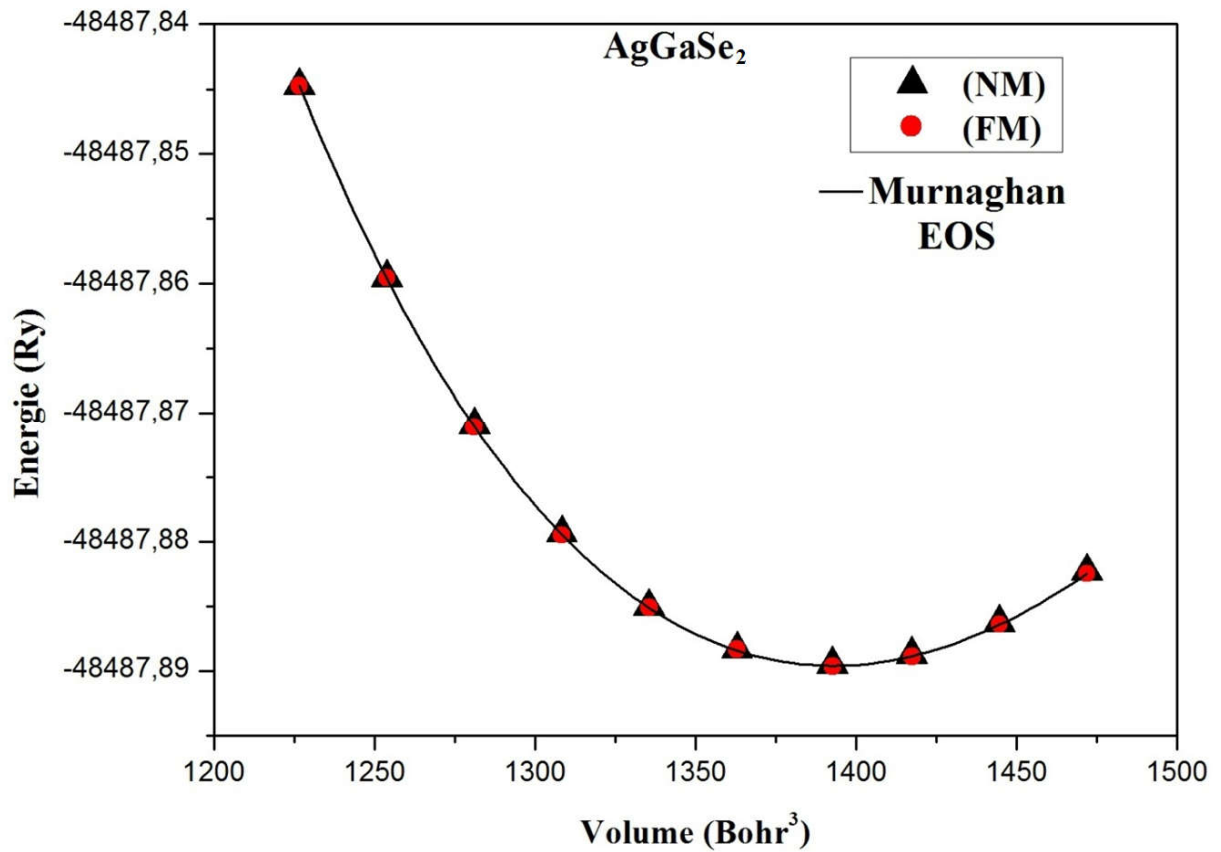


Fig. II.4: L'optimisation de l'énergie totale en fonction du volume pour les deux cas (NM) et (FM).

La figure II.4 montre que le composé AgGaSe_2 est un matériau non-magnétique, nous voyons bien que les états magnétiques et non-magnétiques coïncident.

Le tableau II.2 regroupe les résultats et valeurs obtenues pour le paramètre de maille à l'équilibre, soient le rapport c/a , le paramètre interne u , le module de compressibilité B ainsi que sa dérivée B' , pour le composé AgGaSe_2 . Nos résultats calculés par la *FP-LAPW* sont comparés avec les valeurs expérimentales dans la littérature. En plus des résultats expérimentaux, nous citons aussi des résultats obtenus par d'autres méthodes théoriques qui sont en bon accord avec ceux trouvés lors des précédentes investigations théoriques. En comparaison avec la mesure expérimentale, il apparaît sans surprise que la GGA surestime le paramètre de maille.

	$a(\text{Å})$	c/a	u	$B(\text{GPa})$	B'
Nos calculs (GGA-PBE)	6,053	1,862	0,279	52,08	4,64
Expt Ref. [12]	5,985	1,822	0,272	63,80	4,00
Theo Ref.(GGA-PBE) [13]	6,058	1,864	0,279	53,07	4,01

Tab. II.2 : Propriétés structurale : constante du réseau a (Å); rapport c/a ; paramètre interne u , module de compressibilité B (GPa) et sa première dérivée B' .

●●● Nos résultats calculés par la FP-LAPW sont comparés avec les valeurs expérimentales et théoriques existantes dans la littérature.

D'après le tableau II.2, on peut déduire que nos résultats trouvés pour les constantes du réseau (paramètres de maille), sont en bon accord avec les autres travaux théoriques et même expérimentaux obtenus par les recherches scientifiques.

II.5. Propriétés électroniques :

II.5.1. Structure de bande :

En physique du solide, la théorie des bandes est une modélisation des valeurs d'énergie que peuvent prendre les électrons d'un solide à l'intérieur de celui-ci. De façon générale, ces électrons n'ont la possibilité de prendre que des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles, lesquels sont séparés par des "bandes" d'énergie interdites. Cette modélisation conduit à parler de bandes d'énergie ou de structure de bandes.

La structure de la bande d'énergie pour un composé ternaire chalcopyrite est obtenue par intégration de la structure de bande du zinc blende binaire analogue dans la zone de Brillouin de la chalcopyrite (**figure II.5**). Le volume de la maille élémentaire du réseau d'une chalcopyrite est quatre fois plus grand que celui du zinc blende, tandis que la zone de Brillouin est quatre fois plus petite.

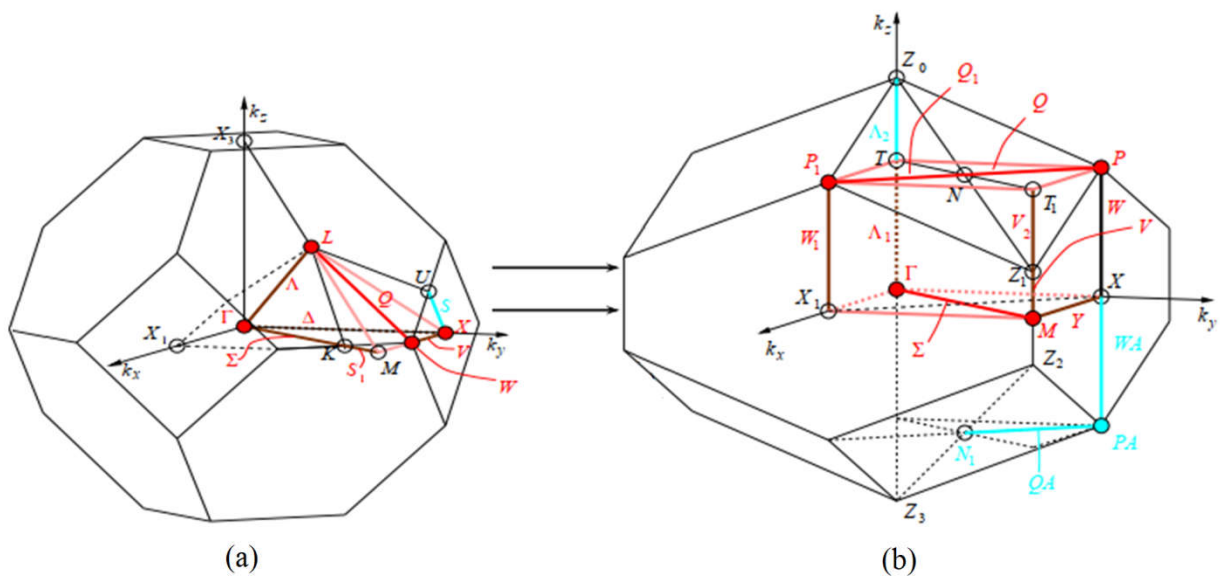


Fig. II.5: Représentation graphique de la première Zone de Brillouin, (a) Zinc blende, (b) chalcopyrite.

La structure de bande est tracée suivant les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin. La figure II.6 représente la structure de bandes de la chalcopyrite AgGaSe_2 .

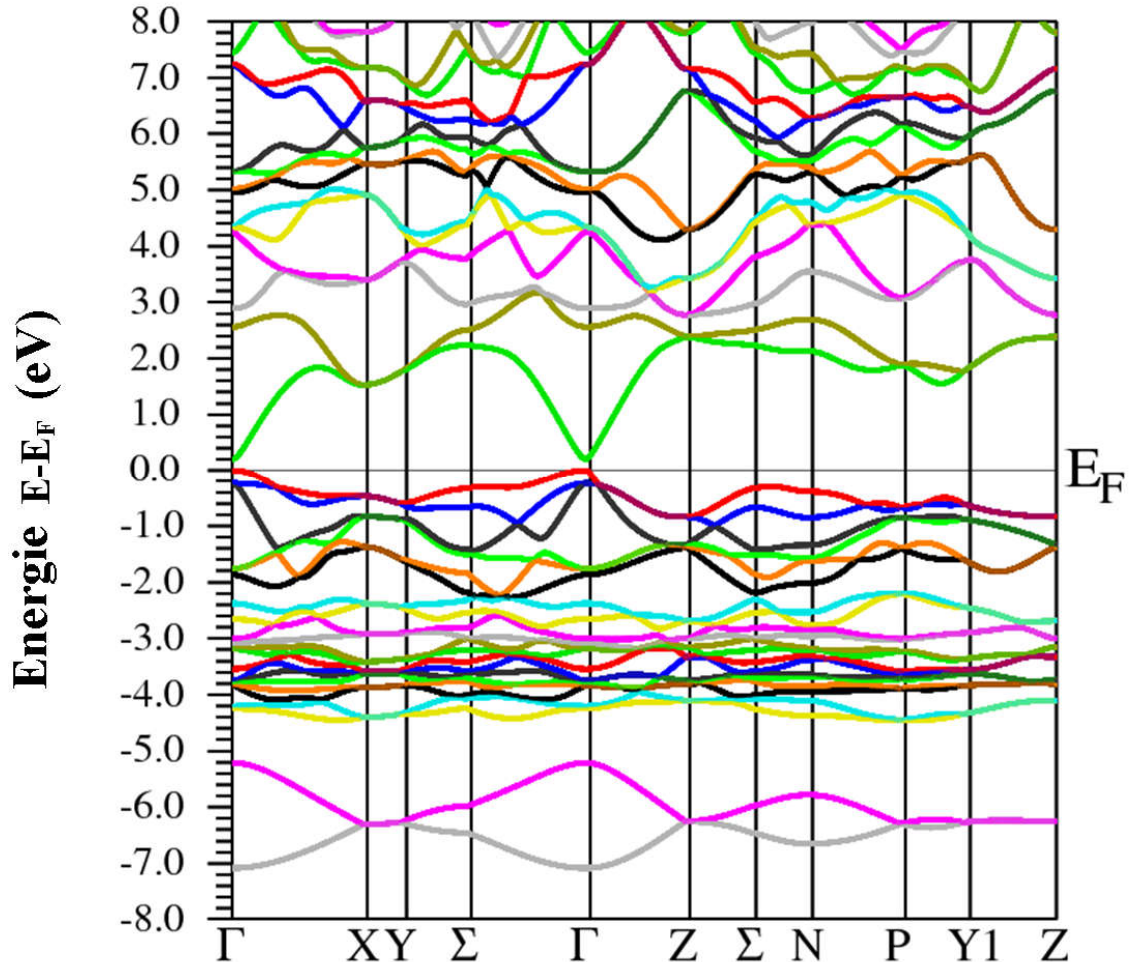


Fig. II.6: La structure de bande pour la chalcopyrite AgGaSe_2 .

On remarque bien que le maximum de la bande de valence (VBM) est situé au point Γ_v , et le minimum la bande de conduction (CBM) est situé au point Γ_c , ce qui entraîne à dire que notre matériau AgGaSe_2 appartient aux semi-conducteurs à gap directe, évaluant ainsi son énergie du gap E_g calculée par l'approche de la GGA et qui est égale 0.21 eV.

II.5.2. La densité d'états (D.O.S) :

Pour tenter d'élucider la nature de la structure de bandes électroniques, nous avons également calculé les densités d'états totales et partielles. La plupart des propriétés de transport sont déterminées sur la base de la connaissance de la densité d'états. Elle permet aussi de connaître la nature des liaisons chimiques dans un matériau et par conséquent le transfert de charge entre orbitales et atomes.

La densité d'état totale (DOS) et partielle (PDOS) du composé AgGaSe_2 sont calculées et tracées dans la figure II.7 :

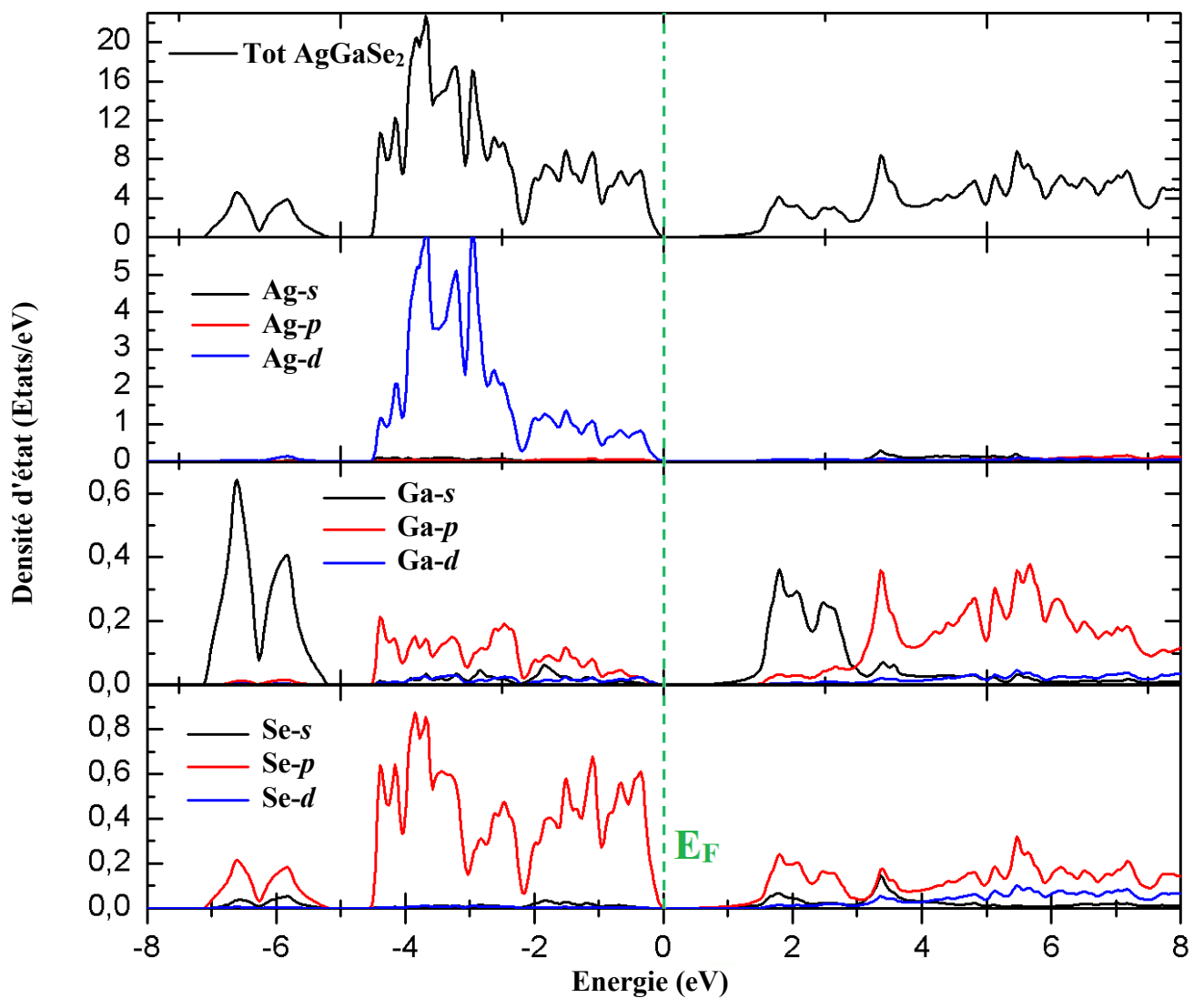


Fig. II.7: La densité d'état totale et partielle du composé AgGaSe_2 .

Au-dessous de niveau de Fermi :

La région près de l'énergie de Fermi peut être subdivisée en deux sous-bandes :

1- la sous-bande de plus basses énergies entre **-7,18** eV jusqu'à **-5,14** eV est originaire des orbitales $4s$ de l'atome Ga, faiblement hybridé avec les états $4p$ des anions Se, tandis que la contribution des cations Ag est très faible.

2- La deuxième sous-bande à partir de **-4,53** eV jusqu'au niveau de Fermi (E_F) se constitue de caractère $4d$ du cation Ag, et faiblement hybridé avec les états $4p$ des anions Se et des cations Ga ($4p:Se-Ga$).

Au-dessus de niveau de Fermi :

Dans cette gamme, la contribution des atomes Ag est très faible, on peut dire qu'elle est négligeable.

L'intervalle d'énergies situées entre **1,46** eV et **2,92** eV est dominé essentiellement par les états $4s$ de l'atome Ga et $4p$ de l'atome Se.

La dernière gamme est située au-dessus de **2,92** eV, où les bandes d'énergies sont dues à la présence des électrons $4p$ de l'atome Ga et une petite contribution des électrons $4p$ de l'atome Se.

II.6. Propriétés magnétiques :

Dans le but d'étudier les propriétés magnétiques de notre composé $AgGaSe_2$ on a effectué un calcul magnétique dans lequel on a trouvé que le moment magnétique total $M_{Tot} = 0 \mu_B$, dans ce cas, on peut dire que notre composé $AgGaSe_2$ appartient aux matériaux non magnétiques.

II.7. Propriétés élastiques et mécaniques :

Les variations en température des propriétés d'un cristal peuvent être décrites au moyen des vibrations de réseau quantifiées (les phonons). Ces vibrations prennent la forme de modes collectifs qui se propagent dans le matériau. De telles vibrations du réseau peuvent être considérées comme des ondes acoustiques, et leur vitesse de propagation est celle du son dans le matériau. Pour pouvoir décrire ces effets on considère le modèle de Debye, ce modèle décrit d'abord les vibrations du cristal comme des ondes élastiques dans un milieu continu, et ensuite il a été immédiatement reformulé par Born et von Kàrmàn [14] pour étudier ces vibrations comme un cas particulier de la dynamique des réseaux. En vertu de ce modèle, il est primordial de commencer par étudier les propriétés macroscopiques comme l'élasticité. Le matériau considéré peut ne pas être stable dans la structure proposée, alors qu'il existe une autre structure dans laquelle il est stable. L'étude des propriétés élastiques et mécaniques est un outil indispensable pour la vérification de la stabilité de tel matériau à telle structure, selon des critères bien définis [15].

II.7.1. Propriétés élastiques et critères de stabilité.

II.7.1. a. Propriétés élastiques :

Les propriétés élastiques donnent une information importante sur les caractéristiques des liaisons entre plans atomiques adjacents, et le caractère anisotrope des liaisons, et aussi sur la stabilité structurale. Elles définissent les propriétés d'un matériau qui subit une contrainte, se déforme et puis revient à sa forme originale après la cessation de la contrainte [16].

Un certain nombre de méthodes a été proposé dans la littérature pour le calcul *ab-initio* des modules élastiques (Mehl, Catti , etc) [17-25].

Le matériau, qui est l'objet de notre étude dans ce mémoire, se cristallise dans la phase tétragonale. Pour ce matériau nous avons utilisé le modèle de Mehl [26-28] afin de déterminer les constantes élastiques C_{ij} .

Pour un matériau qui se cristallise dans une structure tétragonale, il existe deux types de tétragonales selon les classes de symétries. Le tableau II.3 illustre ces deux types avec les différentes classes de symétrie possibles [29].

Type	Classe	N(SG)	système quadratique ou tétragonal							
II	4	75-80	$P4$	$P4_1$	$P4_2$	$P4_3$	$I4$	$I4_1$		
	4	81-82	$P4$	$I4$						
	$4/m$	83-88	$P4/m$	$P4_2/m$	$P4/n$	$P4_2/n$	$I4/m$	$I4_1/a$		
I	422	89-98	$P422$	$P42_12$	$P4_122$	$P4_12_12$	$P4_222$	$P4_22_12$	$P4_322$	$P4_32_12$
			$I422$	$I4_122$						
	4mm	99-110	$P4mm$	$P4bm$	$P4_2cm$	$P4_2nm$	$P4cc$	$P4nc$	$P4_2mc$	$P4_2bc$
			$I4mm$	$I4cm$	$I4_1md$	$I4_1cd$				
	42m	111-122	$P42m$	$P42c$	$P42_1m$	$P42_1c$	$P4m2$	$P4c2$	$P4b2$	$P4n2$
			$I4m2$	$I4c2$	$I42m$	$I42d$				
	4/mmm	123-142	$P4/mmm$	$P4/mmc$	$P4/nbm$	$P4/nnc$	$P4/mbm$	$P4/nnc$	$P4/nmm$	$P4/ncc$
			$P4_2/mmc$	$P4_2/mcm$	$P4_2/nbc$	$P4_2/nnm$	$P4_2/mbc$	$P4_2/nmm$	$P4_2/nmc$	$P4_2/ncm$
			$I4/mmm$	$I4/mcm$	$I4_1/amd$	$I4_1/acd$				

Tab. II.3 : Les différents types tétragonaux selon les classes de symétries.

Pour une structure tétragonale de type I et que nous intéresse, le nombre de constantes élastiques se réduit par symétrie à six constantes indépendantes C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} et C_{66} . Tandis que la structure tétragonale de type II présente par symétrie sept constantes indépendantes C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} , C_{66} et $C_{16} = -C_{26}$.

Puisque notre chalcopyrite se cristallise dans une structure dont le groupe d'espace de symétrie est de type $I\bar{4}2d$ (D_{2D}^{12}), avec la classe de Laué $4\bar{2}m$; c'est-à-dire ils sont de type I, le tenseur des constantes élastiques prend la forme suivante : [30] :

$$C = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix}$$

En utilisant le model de Mehl, et à l'aide de quelque tenseurs de déformation et après calcul, on peut déterminer les constantes élastiques C_{ij} de la chalcopyrite $AgGaSe_2$ qui sont cités dans le tableau II.4 :

	C_{11}	C_{33}	C_{44}	C_{66}	C_{12}	C_{13}
Ce travail	74,978	61,906	24,461	21,953	48,149	41,741
Theo Ref [13]	74,95	59,57	30,10	21,62	41,03	43,03
Expt Ref [31]	80,1	70,7	21,2	24,7	51,6	52,6

Tab. II.4 : Constantes élastiques C_{ij} en GPa de la chalcopyrite $AgGaSe_2$.

[13] : FP-LAPW (GGA).

[31] : Diffusion inélastique des neutrons (Inelastic neutron scattering).

••• Nos résultats C_{ij} sont en bon accord avec les données théoriques et même les données expérimentales.

II.7.1. b. Critères de stabilité :

•• Les constantes élastiques C_{ij} d'un matériau tétragonal doivent satisfaire aux critères de stabilité suivants [15] :

$$C_{11} > 0$$

$$C_{33} > 0$$

$$C_{44} > 0$$

$$C_{66} > 0$$

$$C_{11}-C_{12} > 0, C_{11}+C_{33}-2C_{13} > 0 \text{ et } [2(C_{11}+C_{12})+C_{33}+4C_{13}] > 0$$

D'après le tableau II.4, on peut dire que nos valeurs issues du modèle de Mehl satisfont les critères de stabilité des matériaux tétragonaux. Ce qui indique la stabilité mécanique de la chalcopyrite AgGaSe_2 .

Nous remarquons aussi que le module de compressibilité calculé à partir des constants élastiques par la relation suivante $B = (1/9) (2C_{11} + C_{33} + 2 C_{12} + 4C_{13})$ [32,33] a presque la même valeur que celle des ajustements de l'équation d'état EOS de Birch Murnaghan (voir le tableau II. 2)

II.7.2. Propriétés mécaniques :

Les solides sont caractérisés par des formes définies, durables et stables. Les premières investigations réussies indiquent qu'ils pouvaient revenir à leur état initial après l'application de contraintes extérieures. C'est le domaine des déformations élastiques où les études ont été initiées par le pionnier Robert Hooke (1635–1703). Cependant, cette capacité de retour à l'état antérieur sans dommage résiduel est restreinte à des déformations dues à des contraintes limitées. Au-delà de ce domaine s'étend le domaine des déformations irréversibles et de la rupture.

Dans un calcul ab initio, le calcul des propriétés mécaniques est généralement l'étape qui suit l'élasticité, et après avoir les constantes élastiques et à l'aide de quelques relations physique on peut déduire facilement plusieurs grandeurs mécaniques tel que le module de cisaillement (shear modulus) G , le module de Young E , le coefficient de Poisson ν , et le coefficient d'anisotropie A , utilisant les résultats de ces derniers, la vitesse longitudinale, transversale et moyenne de propagation et la température de Debye peuvent être calculées avec des relations bien déterminées [29,34-36].

La température de Debye est directement reliée aux constantes élastiques à travers la vitesse moyenne de propagation, et toute diminution de sa valeur mène à un abaissement de la température de Debye. À basse température, l'excitation vibrationnelle s'élève lentement à partir des vibrations acoustiques. Ainsi, θ_D détermine la fréquence des phonons à basse

température [37]. Le rapport B/G détermine aussi le comportement de ductilité ou fragilité, par comparaison avec la valeur critique 1,75 qui sépare les comportements ductile et fragile (fragile $<1,75 <$ ductile). La valeur du coefficient de Poisson ν fournit des informations sur le caractère et la nature de liaison des matériaux solides, il a été rapporté par Haines et al [38].

Le tableau II.5 rassemble les résultats des valeurs définissant les propriétés mécaniques de la chalcopyrite AgGaSe_2 .

	AgGaSe₂
$G(\text{GPa})$	18,741
$E(\text{GPa})$	50,166
B/G	2,761
ν	0,338
A	1,823
$\rho(\text{g/cm}^3)$	4,531
$v_l(\text{m/s})$	4114,923
$v_t(\text{m/s})$	2033,720
$v_m(\text{m/s})$	2282,988
$\theta_D(\text{K})$	229,975

Tab. II.5 : Le module de cisaillement et de Young (en GPa), le rapport B/G , le coefficient de Poisson, le coefficient d'anisotropie, la densité (en g.cm^{-3}), la vitesse du son longitudinale, transversale et moyenne (en m.s^{-1}) et la température de Debye (en K) à pression nulle pour la chalcopyrite AgGaSe_2 .

D'après le tableau II.5, nous remarquons que le rapport B/G dépasse la valeur critique, Ceci indique que notre matériau est de nature ductile. Le coefficient de Poisson ν pour les matériaux covalents a une faible valeur de 0,1 et il est supérieur ou égal à 0,25 pour les composés ioniques. La valeur de ν calculée pour le composé de AgGaSe_2 est de 0,338; ce qui confirme la liaison ionique prédominante dans ce composé. Nous avons également calculé le facteur d'anisotropie élastique A , s'il a une valeur égale à l'unité, le matériau est isotrope, tandis que toute valeur inférieure ou supérieure à l'unité indique une anisotropie, la valeur du facteur d'anisotropie A est de 1,823, cela indique que notre matériau est de nature anisotrope.

En outre, nous avons le module d'Young (E) ou module d'élasticité (longitudinale) ou encore module de traction, constante reliant la contrainte de traction (ou de compression) et la déformation du matériau isotrope, qui est utilisé pour fournir la mesure de la rigidité dans un solide cristallin, plus la valeur du module d'Young est élevée, plus le matériau sera rigide dans notre cas nous avons trouvé E égale à 50,166 GPa, donc on peut déduire que notre matériau n'est plus rigide.

II.8. Propriétés thermodynamiques :

Les phonons sont l'équivalent en mécanique quantique d'une catégorie particulière de mouvements vibratoires connus sous le nom de modes normaux de vibration en mécanique classique. Un mode normal de vibration est un mode dans lequel chaque élément d'un réseau vibre à la même fréquence. Ces modes ont une grande importance, notamment parce que tout mouvement de type vibratoire dans un solide peut être représenté comme la superposition d'un certain nombre de modes normaux de vibration de fréquences différentes (ν) : ils peuvent être compris comme les vibrations élémentaires du réseau, où chaque atome le formant peut être vue comme un oscillateur harmonique.

Pour calculer les propriétés thermodynamiques de sélénogallate d'argent AgGaSe_2 , nous avons employé un programme de calcul appelé GIBBS2. Ce programme a été élaboré par Blanco et ces collègues [39]. La méthode du calcul utilisé dans GIBBS2 est bien décrite dans la référence [40].

Les propriétés thermodynamiques d'un matériau expriment son comportement spécifique lorsqu'il subit de fortes contraintes de pression ou de température. Dans cette partie nous sommes intéressés à prédire l'effet de la température à la chalcopyrite AgGaSe_2 à pression nulle. Ces propriétés thermodynamiques sont obtenues pour un intervalle de température allant de 0 K à 1200 K.

La figure II.8 montre la variation du module de compressibilité B (GPa), le coefficient de dilatation thermique α (10^{-5} K^{-1}), la chaleur spécifique C_v ($\text{J.mole}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et le paramètre de Grüneisen γ en fonction de la température du composé AgGaSe_2 .

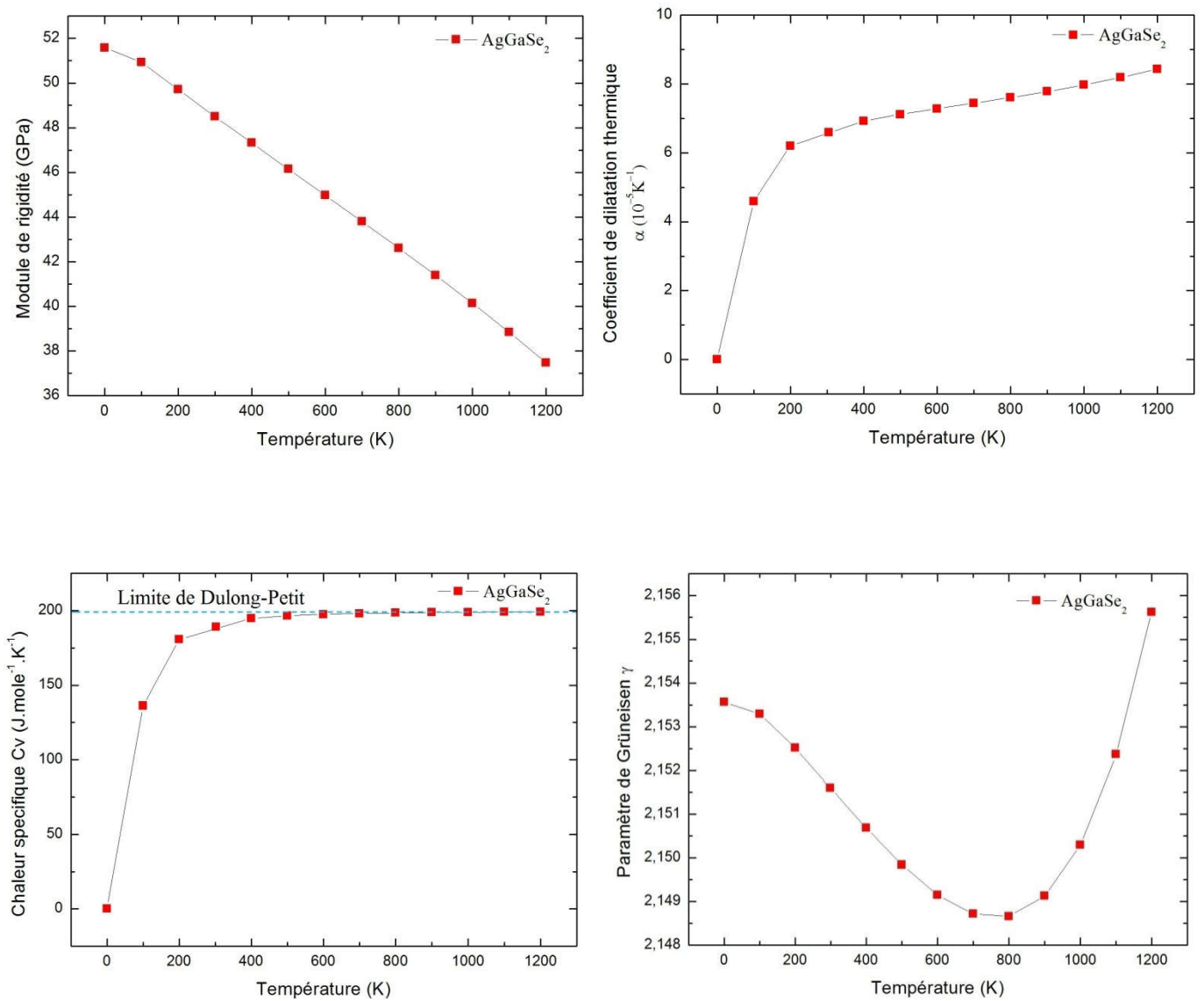


Fig. II.8: Variation du module de compressibilité B , le coefficient de dilatation thermique α , la chaleur spécifique C_v et le paramètre de Grüneisen γ en fonction de la température à pression nulle de la chalcopyrite AgGaSe₂.

Nous trouvons que le module de rigidité décroît en fonction de la température, tandis que le coefficient de dilatation thermique augmente rapidement pour des basses températures puis se stabilise pour les températures supérieures.

La courbe de la capacité calorifique C_V affiche deux comportements différents dans la gamme de température considérée. À basse température, C_V augmente rapidement, tandis que, pour des températures élevées, elle tend graduellement vers la limite de Dulong et Petit ($C_V = 198 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) [41].

Nous trouvons aussi que le paramètre de Grüneisen γ décroît lentement pour un intervalle de température de 0 à 800 K puis augmente rapidement pour des hautes températures.

Lorsque la température s'élève au-dessus du zéro absolu, tous les atomes d'un solide entrent progressivement en vibration avec une amplitude et une fréquence croissante jusqu'à une température-seuil appelée température de Debye. Nous remarquons qu'à basse température cette dernière est constante ($T < 100 \text{ K}$), puis elle décroît linéairement en fonction de la température.

Bibliographies:

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, and S. B. Trickey, *Comput. Phys. Commun.* **59**, 399 (1990).
- [2] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, *Wien2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, Techn. Universitat, Vienna, Austria, 2001, ISBN 3-9501031-1-2.
- [3] R.M. Ceperly and B.J. Província, Plenum, New York (1985).
- [4] J. P. Perdew, S. Burke et M. Ernzerhof, *Phys. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [5] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **51**, 846 (1937).
- [6] J. C. Slater, *Advances in Quantum Chemistry* **1**, 35 (1937).
- [7] User's guide, wien2k 12.1 Blaha, Karlheinz Schwarz, Georg Madsen, Dieter Kvasnicka, Joachim Luitz (release 30.08.2012).
- [8] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. K. vasnicka and J. Luitz, *WIEN2K*, **3**, 1 (2001)
- [9] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136**, 864 (1964).
- [10] D. M. Ceperley, B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- [11] F. D. Murnaghan, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **30**, 244 (1944)
- [12] J. L. Shay and J. H. Wernik, *Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties and applications*, Pergamon Press, Oxford, (1974).
- [13] T. OUAHRANI, « *Calcul des propriétés structurales, thermiques et optiques des composés chalcopyrites par la méthode FP-(L)APW* », Université de Tlemcen, Thèse (2011).
- [14] M. Born and T. von Kármán. "Vibrations in space-gratings (Molecular frequencies)." *Phys. Z.* **13**, (1912) 297–309.
- [15] Wang, S. Yip, S. R. Phillpot, and D. Wolf, *Phys. Rev. Lett.* **71** (1993) 4182
- [16] H. Rached, D. Rached, R. Khenata, Ali H. Reshak, and M. Rabah. *Phys. Status Solidi B* **246**, No. 7 (2009) 1385–1393
- [17] Y. Le Page and P. Saxe, *Phys. Rev. B* **63**, (2001) 174103.
- [18] Y. Le Page and P. Saxe, *Phys. Rev. B* **65**, (2002) 104104.
- [19] M. J. Mehl, *Phys. Rev. B* **47**, (1993) 2493.
- [20] M. J. Mehl, J. E. Osburn, D. A. Papaconstantopoulos, et al., *Phys. Rev. B* **41**, (1990) 10311.
- [21] F. Jona and P. M. Marcus, *Phys. Rev. B* **63**, (2001) 094113.
- [22] L. Fast and J. M. Wills, *Phys. Rev. B* **51**, (1995) 17431.
- [23] M. Catti, *Acta Crystallogr. A* **41**, (1985) 494.
- [24] M. Catti, *Acta Crystallogr. A* **45**, (1989) 20 .

- [25] M. Catti, A. Pavese, R. Dovesi, C. Roetti, and M. Causà, *Phys. Rev. B* **44**, (1991) 3509.
- [26] M. J. Mehl, J. E. Osburn, D. A. Papaconstantopoulos, and B. M. Klein, *Phys. Rev. B* **41** (1990) 10311.
- [27] M. J. Mehl, *Phys. Rev. B* **47** (1993) 2493.
- [28] M. J. Mehl, B. M. Klein, and D. A. Papaconstantopoulos, in *Intermetallic Compounds: Principles and Practice, Principles*, edited by J. H. Westbrook and R. L. Fleischer, Vol.I. (1995).
- [29] H. ABBASSA, « *Contribution à l'étude des propriétés physico-chimiques des alliages d'Heusler* », Université de Mostaganem, Thèse (2015).
- [30] J. F. Nye, *Physical Properties of Crystals, Their Representation by Tensors and Matrices* (Oxford Univ. Press, Oxford, USA, 1985)
- [31] R. Fouret, P. Derollez, A. Laamyem, B. Hennion, and J. Gonale, *J.Phys. :Condens. Matter* **9**, (1997) 6579.
- [32] W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik*, Teubner, Leipzig, (1928).
- [33] I. R. Shein, A. L. Ivanovskii, *Scripta Materialia* **59**, (2008) 1099–1102.
- [34] E. Schreiber and O. L. Anderson, N. Soga, *Elastic Constants and Their Measurements*, (1973) 82-125.
- [35] O. L. Anderson, *J. Phys. Chem. Solids* **24** (1963) 909.
- [36] P. Wachter, M. Filzmoser, and J. Rebizant, *Physica B* **293** (2001) 199.
- [37] A. Bouhemadou, *Philosophical Magazine* Vol. **90** (2010) 1623–1638
- [38] Haines, J., Leger, J.M., Bocquillon, G.: *Annu. Rev. Mater. Sci.* 31, 1 (2001)
- [39] Blanco, M.A., Francisco, E., Luaña, V.: *GIBBS: Comput. Phys. Commun.* 158, 57 (2004)
- [40] Otero-de-la-Roza, A., Abbasi-Pérez, D., Luaña V.: *Comput. Phys. Commun.* 182, 2232 (2011)
- [41] B. Amrani, H. Achour, S. Louhibi, A. Tebboune, N. Sekkal, *Solid State Communications* **148** (2008) 59–62

Conclusion générale et perspectives :

Nous avons étudié dans ce manuscrit les propriétés structurales, électroniques, magnétiques, élastiques et mécaniques de la chalcopyrite AgGaSe_2 en utilisant la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) avec la méthode *FP-LAPW* implémentée dans le code Wien2k, les calculs sont réalisés en traitant l'énergie d'échange et des corrélations par l'approximation du gradient généralisé GGA, et nous avons étudié même les propriétés thermodynamiques à l'aide du code gibbs2.

Notre objectif initial dans ce travail était de trouver la structure la plus stable de la chalcopyrite AgGaSe_2 par l'optimisation de l'énergie totale en fonction du volume. Le résultat montre que l'état non magnétique (NM) coïncide à celui de l'état ferromagnétique (FM). Ainsi que, nos résultats des paramètres de maille optimisés sont en bon accord avec les résultats expérimentaux.

En ce qui concerne les propriétés magnétiques, on a déterminé le moment magnétique total, où on a trouvé qu'il est nul, un résultat qui confirme un caractère non magnétique.

Les calculs effectués sur la structure électronique, à travers la structure de bandes électroniques et les densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS), ont montré un caractère semi-conducteur à gap direct au point de haut symétrie Γ correspond à la transition directe entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction, pour la valeur de l'énergie du gap, on a trouvé une différence remarquable entre nos résultats obtenus par l'approximation GGA et les résultats théoriques par EV-GGA et même pour les résultats expérimentaux.

Les propriétés élastiques ont confirmé la stabilité mécanique pour notre composé dans la structure quadratique.

En utilisant le modèle de Debye quasi-harmonique, nous avons étudié différentes propriétés thermiques:

À hautes températures et pour une pression nulle, nos calculs ont montré que la capacité calorifique C_V s'approche graduellement de la limite de Dulong-Petit.

Selon les résultats trouvés pour la température de Debye, on constate que θ_D est approximativement constante pour $T < 200$ K, puis elle décroît linéairement avec la température.

À basse température $T < 200$ K, le coefficient de dilatation thermique augmente très rapidement tandis que dans des hautes températures ($T > 200$) il augmente lentement.

Au niveau des perspectives de notre étude, elles seront tributaires des méthodes de calculs choisies et dépendront aussi des orientations. À ce propos, il pourrait être intéressant de poursuivre des investigations sur les points suivants:

- Utiliser d'autres méthodes de simulation, afin de confirmer nos résultats.
- Effectuer un calcul antiferromagnétique dans le but d'illustrer l'absence du magnétisme.
- Effectuer un calcul des phonons pour confirmer la stabilité structurale de notre matériau.
- Prédire l'évolution des propriétés structurales, élastiques, électroniques en fonction de la température.
- Effectuer une étude bien détaillée quant aux propriétés optiques et optoélectroniques.
- Réaliser des travaux expérimentaux sur l'élaboration et la caractérisation de ce matériau (à la limite des moyens disponibles).