



Melle Hireche Baghdad Asmaa

Intitulé

Calcul par la méthode du premier principe des propriétés structurales, magnétiques, électroniques des chalcopyrites à base de terre rares

Faculté	:Physique
Département	:Génie Physique
Domaine	:Science de la matière
Filière	:physique
Intitulé de la Formation	:Physique de la matière condensées et subatomique

Devant le Jury :

Membres de Jury	Grade	Qualité	Domiciliation	
ELCHIKH MOKHTAR	Professeur	Président	USTO-MB -Oran	
HIADSI SAID Professeur Promoteur		USTO-MB -Oran		
BOUAFIA HAMZA	Professeur	Co-promoteur	Univ-Ibn Khaldoun -Tiaret	
ADJADJ AZE EDDINE	MCA	Energia	Univ-Ibn Khaldoun -Tiaret	
BOUTAOUS AHMED	Professeur	Examinateur	USTO-MB -Oran	

Année Universitaire : 2022/2023



Nous tenons tout d'abord à remercier Dieu le tout puissant de nous avoir donné la puissance la volonté et la santé durant toutes ces années pour terminer ce travail.

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de thèse Monsieur HIADSI SAID Professeur à l'université des Sciences et de la technologie d'Oran Mohamed Boudiaf, Je le remercie également pour la confiance qu'il m'a témoignée durant ces années de thèse et pour tous ses conseils et remarques constructives. Son contact a d'ailleurs été très enrichissant tant au niveau humain qu'au niveau scientifique pour mon travail. Il peut être assuré de mon sincère respect et de ma profonde gratitude.

J'adresse mes síncères remerciements et mon profond respect à mon co-encadrant de thèse Monsieur BOUAFIA HAMZA Professeur à l'université Ibn-Khaldoun -Tiaret- pour m'avoir guidé et encouragé dans ce travail de recherche, pour toutes les discussions, suggestions et ses conseils scientifiques et son écoute qui ont été prépondérants pour la bonne réussite de ce travail.

Je remercie vivement Monsieur ELCHIKH MOKHTAR, Professeur à l'universitédes Sciences et de la technologie d'Oran Mohamed Boudiafpour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider mon jury.

Mes vifs remerciements vont également à Mr. Boutaous Ahmed, Professeur à l'université des Sciences et de la technologie d'Oran ,et Mr ADJADJ AZE EDDINE Maitre de conférences à l'université Ibn-Khaldoun -Tiaret-pour avoir accepté de juger ce travail et m'avoir fait l'honneur de participer à ma soutenance de thèse.

Mes prochains remerciements vont à ma famille, en particulier à ma mère et ma grand-mère, pour leurs encouragements et leur soutien constants à chaque étape de ma vie. Sans eux, je ne serais pas ce que je suis aujourd'hui.et toute la famille, qui m'ont aidé durant mes études.

Enfín, je tiens à remercie vivement tous mes amis (es) et mes collègues.

Résumé :

Les chalcopyrites sont des matériaux prometteurs pour certains technologíques électroníque, optoélectroníque applications en et photonique à cause de leurs potentielles et excellentes propriétés électroniques, optiques linéaires et non linéaires. Dans ce travail ,nous avons effectué un calcul de premier principe basé sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) pour étudier les propriétés structurales, électroníques, élastíques, thermodynamíques et optíques des composés ternaíre des chalcopyrítes $ABX_2(A=Y,Er;B=Ag,Cu; X=Se,Te,S)$ à base de terre rares, ainsi-que les propriétés magnétiques du composé ErAgSe₂et ErAgS₂en employant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP_LAPW) implémentée dans le code WIEN2k .Le potentiel d'échange et de corrélation a été traité par la fonctionnelle GGA-PBE.

Nous avons déterminé le rapport c/a et le volume d'équilibre par l'analyse de la variation de l'énergie en fonction du volume. Dans l'étude des propriétés élastiques, le module de cisaillement, le module de Young, les constantes élastiques, Le coefficient de Poisson et le facteur d'anisotropie ont été calculés dans la phase chalcopyrite. D'une part, nous analysé les propriétés électroniques pour obtenir une image précise de la structure de bandes électroniques et la densité d'états et d'autre part nous a mené a des valeurs du gap d'énergie calculé par les deux approximations de GGA et TB-mBJ.Nous avons discuté les propriétés optiques pour des énergies jusqu'à 40 eV.

ملخص

مركبات الكالكوبيريت هي مواد واعدة لبعض التطبيقات التكنولوجية في الإلكترونيات والإلكترونيات الضوئية والضوئيات بسبب إمكاناتها وخصائصها البصرية الإلكترونية والخطية وغير الخطية الممتازة. في الضوئية والضوئيات بسبب إمكاناتها وخصائصها البصرية الإلكترونية والخطية وغير الخطية الممتازة. في هذا العمل، أجرينا أول عملية حسابية تستند إلى نظرية الكثافة الوظيفية(DFT) لدراسة الخصائص الهيكلية والإلكترونية والمرنة والديناميكية الحرارية والبصرية الإلكترونية والخطية وغير الخطية الممتازة. في الفوئية والضوئيات بسبب إمكاناتها وخصائصها البصرية الإلكترونية والخطية وغير الخطية الممتازة. في هذا العمل، أجرينا أول عملية حسابية تستند إلى نظرية الكثافة الوظيفية(DFT) لدراسة الخصائص الهيكلية والإلكترونية والمرنة والديناميكية الحرارية والبصرية للمكونات الثلاثية للكالكوبيريت (Bage 1980) الهيكلية والإلكترونية والمرنة والديناميكية الحرارية والبصرية المكونات الثلاثية الكالكوبيريت الهيكلية والإلكترونية والمرنة والديناميكية الحرارية والبصرية المكونات الثلاثية الكالكوبيريت (Bage 2003) الهيكلية والإلكترونية المرنة والديناميكية الحرارية والبصرية المكونات الثلاثية الكالكوبيريت (Bage 2003) الهيكلية والإلكترونية المرنة والديناميكية الحرارية والبصرية المكونات الثلاثية الكالكوبيريت (Bage 2003) الهيكلية والإلكترونية المرنة والديناميكية الحرارية والبصرية المكونات الثلاثية الكالكوبيريت (Bage 2003) الهيكلية والإلكترونية المرية المرية المرية إلى العناصر الأرضية النادرة ، بالإضافة إلى الخصائص المغاطيسية لمركب Bage 2003) والارتباط من قبل GGA-PBE (FP_LAPW) المطبقة في كود يودهاية. تم التعامل مع التبادل والارتباط من قبل FP_LAPW)

Abstract

Chalcopyrite are promising materials for certain technological applications in electronics, optoelectronics and photonics because of their potential and excellent electronic, linear and nonlinear optical properties. In this work, we performed a first principle calculation based on density functional theory (DFT) to study the structural, electronic, elastic, thermodynamic, and optical properties of the ternary components of chalcopyrite $ABX_2(A=Y,Er; B=Ag,Cu; X=Se,Te,S)$ based on rare earths, as well as the magnetic properties of $ErAgSe_2$. Using the linearized augmented plane wave method (FP_LAPW) implemented in WIEN2k code. Exchange and correlation potential has been treated by GGA-PBE functional.

We have determinate c/a ratio and equilibrium volume. For the study of elastic properties; shear modulus, Young's modulus, elastic constants, Poisson's ratio, anisotropy factor have been calculated in the chalcopyrite phase. On the one hand, we analysed the electronic properties to obtain a precise image of the electronic band structures and the density of states and on the other hand led us to values of the band-gap energy calculated by the two approximations: GGA and TB-mBJ. We have also discussed at length the optical properties for energies up to 40 eV.

Table des matières

Résumé	<i>i</i>
Table des matières	iv
Liste des tableaux	
Liste des figures	<i>ix</i>
INTRODUCTION GENERALE	01
Références	04

CHAPITRE I : Généralité sur les matériaux chalcopyrites

à base de terre rares

I.1.Généralité sur les terres rares	05
I.1.1 .Introduction	05
I.1.2. Une courte histoire des terres rares	06
I.1.3 .Définition	07
I.1.4 .Configuration électronique des terres rares	09
I.1 5. Propriétés fondamentales des terres rares	
I.1 5.1. Propriétés optiques	
I.1 5.2. Propriétés chimiques et structuralles	
I.1 5.3. Propriétés magnétiques	
I.1.5.4. Propriétés thermiques et thermodynamiques	13
I.1 6. Les caractéristiques des éléments Y et Er	15
I.2.Les Chalcopyrites	
I.2.1. Historique sur les composés chalcopyrites	19
I.2.2. Définition	20
I.2.3. Structure cristalline des chalcopyrites	
I.2.4.Types de chalcopyrites	
I.2.5. Importance des composés chalcopyrites	
Référence	

CHAPITRE II :THEORIE DE LA DENSITE FONCTIONNELLE (DFT)

II.1. Introduction	
II.2 L'équation de Schrödinger	
II.3.L'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer	
II.4. Approximation de HARTREE	
II.5.Approximation de Hartree-Fock	
II.6. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	
II.6.1Théorèmes et équations de Hohenberg et Kohn	
II.6.2. Equations de Kohn et Sham	
II.6.3 Fonctionnelle d'échange et de corrélation	
II.7. Résolution des équations de Kohn et Sham	
Références	41

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

III.1. Introduction	42
III.2. Méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW)	42
III.2.1. Méthode des ondes planes augmentées (APW)	43
III.2.2. Principe de la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (LAPW)	45
III.2.3. Rôle des énergies de linéarisation (EL)	46
III.2.4. Développement en orbitales locales	46
III.2.5. Méthode LAPW+LO	47
III.2.6 La méthode APW+lo	47
III.2.7. Le concept de la méthode FP-LAPW	48
III.3. Description générale du code de simulation WIE2NK	48
Références	52

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV.1. Introduction	
IV.2. Détails de calcul	54
IV.3. Etude des chalcopyrites ternaires	55

IV.3.1. Propriétés structurales des composés ternaires	
IV.3.2 Pressions de transition	63
IV.3.3. Propriétés élastiques	67
IV.3.4. Propriétés électroniques	71
IV.3.5. Etude des propriétés optiques	
IV.3.6. Propriétés thermiques	

IV.4. Étude des transitions de phase et de la dynamique du réseau, des propriétés élastiques et électroniques, de YCuS₂ dans les structures de groupes $P2_12_12_1$, I-42d et P-42₁m.

IV.4 .1 Détails de calcul	96
IV.4.2 Stabilité structurelle et transition de phase structurelle	97
IV.4.3 Stabilité mécanique et anisotropie élastique	
IIV.4.4 Propriétés électroniques	
V.4.5 Propriétés dynamiques et transitions de phase du composé YCuS ₂	
Références	
CONCLUSION GENERALE	

Liste des Tableaux

Tableau	Titre	Page
	Chapitre I	
I.1	Configuration électronique des terres rares et de leurs ions trivalents	09
I.2	Propriétés chimiques des ETR	12
I.3	Propriétés thermodynamiques des ETR	14
I.4	Les utilisations des ETR	15
I.5	Les longueurs des liaisons (d _{A-Ag} et d _{B-X} , en Å) pour les composés ErAgS ₂ , YAgSe ₂ , YAgTe ₂ , ErAgSe ₂ .	22
	Chapitre IV	
IV.1	Nombre de K-Points, R _{min} K _{max} et les rayons muffin-tin RMT choisis pour les paramètres d'entrée pour les différentes phases magnétiques étudiées « AFM, FM et NM »	55
IV.2	Paramètres des mailles (a ₀ et c ₀), le paramètre interne u, le module de compressibilité B ₀ , l'énergie totale de la maille élémentaire E ₀ des composés chalcopyrites étudiés	61
IV.3	Paramètres des mailles (a ₀ et b ₀ , c ₀), le module de compressibilité B ₀ l'énergie totale de la maille élémentaire E ₀ des composés tétragonale et orthorhombiques étudiés.	62
IV.4	Calcul de l'énergie de formation et les énergies cohésives en utilisant l'approximation GGA .	64
IV.5	Constantes de rigidité élastique C _{ij} [GPa], l'élasticité universelle indice d'anisotropie A ^U . Valeurs Reuss, Voigt et Hill de : module de compressibilité B [GPa], module de cisaillement G [GPa] et module de Young E [GPa]., maximum E _{max} et minimum E _{min} Valeurs topologiques du module de Young.	69
IV.6	Valeurs des calculs des moment magnétiques partiels et totaux (μ_B) et la polarisation des composés, du ErAgSe ₂ ,ErAgS ₂ en utilisant GGA-PBE	72
IV.7	Les valeurs du gap pour les composés YAgTe ₂ ,YAgSe ₂ et ErAgS ₂ , ErAgSe ₂	75

IV.8	Le facteur d'iconicité basé sur la règle de Pauling calculé par les électronégativités dePauling et Allred&Rochow pour les liaisons entres les atomes qui forment les composés ;YAgX ₂ ,ErAgX ₂ .	80
IV.9	Les valeurs de l'indice de réfraction n(0) , $\epsilon(0)$; $\alpha(0)$ parallèle // et perpendiculaire \perp et la biréfringence $\Delta n(0)$, $\delta\epsilon(0)$ des composés YAgX ₂ ,ErAgX ₂ .	89
IV.10	Le paramètres des mailles (a ₀ et c ₀) (Å), le module de compressibilité B ₀ (GPa), sa pression dérivative B' et l'énergie totale de la maille élémentaire E ₀ (Ry) de YCuS ₂ par rapport aux résultats expérimentaux et théoriques disponibles	98
IV.11	Constantes de rigidité élastique Cij[GPa], l'indice universel d'anisotropie élastique A ^U . Valeurs de Reuss, Voigt et Hill de : module de compressibilité B [GPa], module de cisaillement G[GPa] et module de Young E[GPa]. Les valeurs topologiques moyennes calculées E _a , E _{max} maximale et Emin minimale du module de Young.	104
IV.12	Valeurs calculées des énergies de bande interdite directe et indirecte [eV] de YCuS ₂ en utilisant GGA et TB-mBJ.	106
IV.13	Les Valeurs calculées des fréquences [THz] des différents modes de phonon zone-centre pour les différentes structures étudiées obtenues avec/sans division LO/TO pour YCuS ₂ .	113



Figure	Titre	Page
	Chapitre I	
I.1	Abondance relative des éléments dans la croûte terrestre	05
I.2	Filiation des découvertes successives des REE	07
I.3	Les Terres Rares dans la classification périodique des éléments	08
I.4	Répartitions des électrons et rayons ioniques des différentes couches électroniques chez les ETR	11
I.5	Yttrium, sublimé dendritiques	16
I.6	Échantillon d'erbium.	17
I.7	Portion de tableau périodique montre les deux familles de semi-conducteur en phase chalcopyrite	21
I.8	Diagramme de substitution cationique avec les structures correspondantes	21
I.9	Structure des Composés a-ErAgS2 b-YAgSe2 c-YAgTe2 d- ErAgSe2	23
I.10	Structure Sphalérite	24
	Chapitre II	
II.1	Représentation du cycle auto-cohérent de résolution des équations de Kohn-Sham.	40
	Chapitre III	
III.1	Potentiel « Muffin-Tin » (MT)	43
III.2	L'organigramme du code WIEN2k	51
Chapitre IV		
IV.1	La variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire du composé chalcopyrite YAgTe ₂	57
IV.2	La variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire du composé chalcopyrite YAgSe ₂	57
IV.3	La variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire du composé chalcopyrite ErAgSe ₂	58
IV.4	La variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire du composé chalcopyrite ErAgS ₂	58
IV.5	Énergie totale calculée en fonction du volume pour le structures chalcopyrites et tétragonale des composés YAgSe ₂	59
IV.6	Énergie totale calculée en fonction du volume pour le structures chalcopyrites et tétragonale des composés YAgTe ₂	59
IV.7	Energie totale calculée en fonction du volume pour le structures chalcopyrites et tétragonale des composés ErAgSe ₂	60
IV.8	Energie totale calculée en fonction du volume pour le structures chalcopyrites et tétragonale des composés ErAgS ₂	60
IV.9	Variation des enthalpies en fonction de la pression hydrostatique pour (a) YAgTe ₂ et (c) ErAgS ₂ en chalcopyrite et structures de tétragonale et (b) YAgSe ₂ 1-chalcopyrite et structure orthorhombique 2- orthorhombique et structure tétragonale.	65

IV.10	Représentation des transitions de phase entre les trois structures étudiées de YAgSe ₂ ,YAgTe ₂ ,ErAgS ₂						
IV.11	Représentation 3D de la surface de dépendance directionnelle du module de Young.	70					
IV.12	la représentation graphique de la première zone de Brillouin pour les deux structures (a) : zinc blende et (b) : chalcopyrite						
IV.13	Structure de la bande électronique de ErAgSe ₂ obtenues par l'approximation GGA-PBE et mBJ.						
IV.14	Structure de la bande électronique de $ErAgS_2$ obtenues par l'approximation GGA-PBE et mBJ.						
IV.15	Structure de la bande électronique de YAgSe ₂ obtenues par l'approximation GGA-PBE et mBJ.	74					
IV.16	Structure de la bande électronique de YAgTe ₂ obtenues par l'approximation GGA-PBE et mBJ.	74					
IV.17	La densité d'état totale et partielle du composé YAgSe ₂	77					
IV.18	La densité d'état totale et partielle du composé YAgTe ₂	77					
IV.19	La densité d'état totale et partielle du composé ErAgSe ₂	78					
IV.20	La densité d'état totale et partielle du composé ErAgS ₂	78					
IV.21	Contours de densité de charge selon le plan le plus dense du composé YAgSe ₂	81					
IV.22	Contours de densité de charge selon le plan le plus dense du composé YAgTe ₂	81					
IV.23	Contours de densité de charge selon le plan le plus dense du composé ErAgSe ₂	82					
IV.24	Contours de densité de charge selon le plan le plus dense du composé ErAgS ₂	82					
IV.25	La variation de la partie réelle et la partie imaginaire (// et ⊥) de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie d'excitation calculées pour les composés YAgX ₂ ,ErAgX ₂	85					
IV.26	L'indice de réfraction du composée YAgX ₂ ,ErAgX ₂ en fonction de l'énergie des photons obtenu par l'approximation TB-mBJ-GGA.	87					
IV.27	Coefficient d'absorption du composée YAgX ₂ ,ErAgX ₂ en fonction de l'énergie des photons obtenu par l'approximation TB-mBJ-GGA.	88					

IV.28	Variation de la capacité calorifique à volume constant C _v en fonction de la température à différentes pressions	93
IV.29	Variation de la capacité calorifique à volume constant Cp en fonction de la température à différentes pressions du composée YAgX ₂ ,ErAgX ₂ .	94
IV.30	Variation de la température de Debye θ_D en fonction de la pression pour $YAgX_2$, $ErAgX_2$	95
IV.31	Variation du coefficient de la dilatation thermique en fonction de la température à différentes pressions pour YAgX ₂ ,ErAgX ₂	95
IV.32	Variations de l'énergie de la cellule unitaire (unité de formule) en fonction de volume pour les trois structures étudiées (P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ , I $\overline{42}$ d et P $\overline{42}_1$ m) de YCuS ₂	99
IV.33	Représentation des transitions de phase entre les trois structures étudiées de YCuS ₂	102
IV.34	Représentations 3D des surfaces directionnelles du module de Young pour les structures étudiées de YCuS ₂	103
IV.35	Calcul de la structure de bande électronique et de la densité totale des courbes de YCuS ₂ dans les structures du groupe d'espace I- $42d$, P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ , P42 ₁ m	107
IV.36	Structure calculée de la bande épaisses et de la densité partielle des courbes d'états de YCuS ₂ dans les structures du groupe d'espace I $\overline{4}$ 2d, P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ , P $\overline{4}$ 2 ₁ m	108
IV.37	Courbes de dispersion des phonons et de densité partielle d'états des phonons obtenues avec/sans Division LO/TO de YCuS ₂ dans la structure de groupe d'espace I 4 2d	114
IV.38	Courbes de dispersion des phonons et de densité partielle d'états des phonons obtenues avec/sans Division LO/TO de YCuS ₂ dans la structure de groupe d'espace P-42 ₁ m	114
IV.39	Courbes de dispersion des phonons et de densité partielle d'états des phonons obtenues avec/sans Division LO/TO de YCuS ₂ dans la structure de groupe d'espace P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	115
IV.40	Représentation des vecteurs de polarisation des différents atomes pour les modes imaginaires des phonons de YCuS ₂ dans les structures I-42d et P-42 ₁ m.	115

Introduction générale

Dans le domaine des semi-conducteurs, les dernières années ont été caractérisées par Des efforts continus pour développer et maîtriser de nouveaux matériaux à fort potentiel technique. **Ces** composés ont permis l'apparition de nouveaux appareils électroniques tels que les transistors RF de nos téléphones portables, les diodes électroluminescentes pour les afficheurs, les diodes lasers de nos lecteurs de DVD ,laser (LD), les détecteurs UV, source de lumière blanche, électronique de puissance.

Il existe de nombreuses techniques développées au cours des dernières décennies pour calculer les propriétés structurales et électroniques, en particulier la méthode ab-initio qui est devenue aujourd'hui un outil incontournable. Ils sont aussi l'outil de choix pour prédire de nouveaux matériaux, et ils peuvent parfois remplacer des expériences en laboratoire très coûteuses, voire impossibles.

D'une part, les énergies renouvelables peuvent jouer un rôle dans les futures pénuries d'énergie dues à l'épuisement des ressources énergétiques naturelles disponibles sur Terre et à l'augmentation significative de la consommation mondiale d'énergie. Ces derniers sont abondants et n'émettent pas de gaz à effet de serre. L'énergie photovoltaïque possède toutes les caractéristiques pour être un bon candidat à cette alternance énergétique, et ce d'un point de vue écologique, à condition que ses coûts de production soient réduits pour être compétitifs. Cela nécessite une compréhension précise des matériaux des cellules solaires et des phénomènes quantiques qu'ils contiennent. Malgré les nombreux développements de l'énergie solaire depuis les années 1950, cette source d'énergie est sous-utilisée. Cela s'explique notamment par deux raisons qui en font la principale direction de recherche dans le domaine du photovoltaïque.

Parmi ces énergies renouvelables, on peut citer la production d'énergie solaire (cellules solaires ou cellules solaires [1] (générée par l'effet photovoltaïque. La conversion de la lumière en électricité (conversion photovoltaïque) se produit dans les matériaux semi-conducteurs. Le photovoltaïque peut jouer un rôle important dans la transition vers un système d'approvisionnement énergétique durable au XXIe siècle et peut répondre à une part importante des besoins en électricité de plusieurs pays. De par sa situation géographique, l'Algérie dispose d'un avantage en matière de développement de l'énergie solaire, avec des heures d'ensoleillement allant de 2650 heures/an au nord à 3500 heures/an au sud, ce qui en fait l'un des pays ayant les heures d'ensoleillement les plus longues au monde.

La première méthode "quantique" développée à cet effet fut celle de Hartree et Hartree-Fock. Par quelques approximations, la célèbre équation de Schrödinger est transformée en un système d'équations qui peut être résolu numériquement. Cependant, ces méthodes souffrent de deux inconvénients : elles nécessitent des calculs poussés sur les solides, et surtout, elles ignorent les corrélations électroniques, une caractéristique majeure du comportement quantique des électrons. Ces problèmes peuvent être résolus avec l'avènement de la théorie fonctionnelle de la densité "DFT", qui est basée sur deux théorèmes de Hehoneberg et Kohn (1964) dans lesquels l'équation de Schrödinger est remplacée par une autre équation équivalente, mais avec uniquement une densité d'électrons variable. Parmi les méthodes ab-initio les plus connues est les plus utilisables, on cite la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) utilisée pour le calcul des propriétés physiques des matériaux. Elle est restée de loin la plus utilisée et la plus efficace pendant plusieurs années. Son avantage réside dans le fait qu'elle peut traiter un grand nombre d'atomes.

Ce travail s'inscrit dans le cadre des recherches visant l'utilisation de matériaux semiconducteurs de structure chalcopyrite à base des terres rares pour la conversion photovoltaïque. Un intérêt particulier s'est porté sur l'étude des terres rares en raison de leurs propriétés magnétiques et électriques distinctes, bien qu'elles ne partagent qu'une gamme structurelle commune. [2]. Ces Terres sont caractérisées par des propriétés électroniques et magnétiques inhabituelles qui peuvent être liées à la présence de lanthanides avec des couches d'électrons f partiellement remplies. Ces lanthanides jouent un rôle important dans la physique des matériaux avancés et semblent être critiques pour l'industrie de ce siècle [3,4]. Certaines applications incluent leur utilisation pratique dans l'optique non linéaire, les composants électro-optiques, la fabrication du verre, les alliages de meulage, les lasers composés, les lasers phosphorescents et l'électronique. [5]. Les terres rares sont un groupe de métaux aux propriétés similaires. Ils ont été découverts dans la topographie granitique de la Suède au 18ème siècleau début du 20ème siècle, une Des terres rares ont à leur tour été découvertes, qui sont des nitrures composés d'azote et d'éléments des terres rares aux propriétés très intéressantes, notamment dans les domaines de l'électronique et de la spintronique [6.7]. Utilisées en petite quantité dans de nombreuses applications, les terres rares sont des "vitamines" indispensables au développement des nouvelles technologies, notamment des technologies "vertes". Malgré leur nom, elles ne sont pas plus rares que le cuivre ou le plomb, mais leurs faibles concentrations dans les minerais ne rend pas toujours leur extraction économiquement viable ». [8].

Le manuscrit est organisé autour de quatre sections principales :

- Une introduction générale, y compris une référence au rôle de la simulation et de la modélisation en science des matériaux.
- Le chapitre I, représente une description, la structure chalcopyrite et son domaine d'application.
- Le chapitre II, est consacré à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), ainsi qu'aux équations de Kohn-Sham et les différentes approximations utilisées pour la détermination du potentiel d'échange et de corrélation à savoir celle de la densité locale (LDA) et celle du gradient généralisé (GGA).
- Le chapitre III, nous présenterons le formalisme de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) utilisé dans cette étude, ainsi qu'une description de l'algorithme du code de calcul WIEN2K.
- Le chapitre IV, nous avons présenté les résultats de nos calculs relatifs aux différentes propriétés pour les composés ternaires des composés ABX₂ (A=Y,Er B=Ag,Cu, X =Se,S,Te)

Nous terminerons ce travail par une synthèse globale des résultats obtenues donnée sous forme de conclusion général.

Référence :

[1] J.R. Sites, X.-X. Liu, Solar Energy Mater. Solar Cells 41/42 (1996) 373

[2] A.G. Petukhov, W.R.L. Lambrecht, B. Segall,"Electronic structure of rare –earth pnictides", Phys. Rev. B vol 53, no 8, 1996, pp 4324–4339.

[3] De M and De S K, J. Phys. Chem. Solids .vol 60, 1999, 337-346.

[4] H.Takahasi and T. Kasuya, J.Phys. C 18, 1985, 2697.

[5] A.Werner, H.D.Hochheimer, R.L.Meng, E.Bucher, Phys. Lett.A97, 1983, pp 207–209

[6] Venu Mankad, Sanjeev K. Gupta, Prafulla K. Jha, Results in Physics, 5G, 7 (2012).

[7] Eva MONROY, Epitaxie par jets moléculaires des nitrures III-V: physique de la

croissance de couches minces et de nanostructures, habilitation soutenue en (2005).

 [8] Jean-Pierre Clamadieu, Emmanuel Butstraen, responsabilité environnement N°58,98-98(2010)



Généralité sur les matériaux chalcopyrites à base de terre rares

I.1. Généralité sur les terres rares

I.1.1. Introduction :

Le terme « éléments de terres rares » (ETR) réfère à la période du tableau périodique commençant par le lanthane et se concluant par le lutécium, appelée aussi famille des lanthanides. Le scandium et l'yttrium sont souvent inclus dans cette famille d'éléments puisque leurs propriétés chimiques sont très semblables à celles des lanthanides. En dépit de leur nom, l'abondance des ETR dans la croûte terrestre est plus importante que les éléments du groupe du platine ou du mercure, tel que montré à la **Figure I.1** [1,2], par exemple, l'abondance terrestre du scandium est de $2,2x10^{-3}$ % massique comparativementà $5x10^{-7}$ % massique pour l'or.[3] La principale difficulté dans l'exploitation des ETR découle de leurs faibles concentrations dans les gisements. De ce fait, déterminer avec précision la concentration en ETR dans les gisements pose plusieurs défis analytiques débutant à la préparation du minerai et allant jusqu'à son analyse, en particulier pour les gisements ayant une concentration en ETR inférieure à 2% [2, 3]



Figure I.1 Abondance relative des éléments dans la croûte terrestre [4]

Dans ce chapitre nous allons aborder une étude bibliographique sur les terres rares et de ces composants, leurs définition, propriétés et applications technologiques.

I.1.2 Une courte histoire des terres rares :

La découverte des terres rares débute en 1787 en Suède. Rappelons au passage, que le mot « terres » était le nom donné par les chimistes aux oxydes métalliques supposés être des corps simples. L'épithète « rares » rappelle les difficultés rencontrées par les chimistes pour les isoler et leur concentration supposée faible dans les minerais. Carl Axel Arrhenius, chimiste suédois décrit pour la première fois un minéral noir et dense dans les pegmatites d'Ytterby. Envoyé pour analyse au chimiste finlandais Johan Gadolin, ce dernier découvrira en 1794 une nouvelle « terre » contenue dans ce minéral, l'yttria, qui donnera son nom à l'ytterbite, connue depuis sous le nom gadolinite [5]. Cependant, un minéral rougeâtre a été découvert plus tôt, en 1751, par le minéralogiste suédois Axel Fredrik Cronstedt dans la mine de cuivre de Bastnäs. Ce n'est qu'en 1803 que les chimistes suédois Jöns Jakob Berzelius et Wilhelm Hisinger isolent une nouvelle.

Tout au long du XIX^e siècle, différents chimistes découvrent que les quelques terres isolées précédemment contiennent en fait plusieurs autres éléments chimiques aux propriétés proches. Par exemple, Carl Gustaf Mosander découvre en 1839 que l'oxyde de cérium est aussi composé d'un oxyde d'un autre élément qu'il nommera lanthane (du grec lanthano, être caché). En 1843, il découvre que l'ytterbium est en fait un mélange contenant deux autres éléments, le terbium et l'erbium. Le dernier élément de REE, le lutétium, est découvert en 1907. Enfin, il est à noter que le prométhium est découvert en 1947 dans les produits de fission de l'uranium du réacteur d'Oak Ridge (États-Unis). Les REE ont donc été découvertes par séparation progressive, certaines à partir du cérium (terres cériques), les autres à partir de l'yttrium (terres yttriques). À noter que le gadolinium sera identifié dans les deux types de terres. Par ordre de découverte (Figure I.2) : Y (1794), Ce (1803), La (1839), Er (1843), Tb (1843), Sc (1876), Yb (1878), Ho (1879), Sm (1879), Tm (1879), Gd(1880), Nd (1885), Pr (1885), Dy (1886), Eu (1901), Lu (1907) et Pm (1947).



Figure I.2. Filiation des découvertes successives des REE . (d'après asianmetals.com et vanderkrogt.net).

I.1.3. Définition :

« Terres rares » est un nom collectif donné, pour des raisons historiques et pratiques à un ensemble d'éléments métalliques du tableau périodique (Figure I.3). Les terres rares (REE de l'anglais *Rare Earth Elements*) sont des éléments dits « en traces » dans la plupart des environnements naturels. Les REE constituent un groupe de 17 éléments métalliques, cohérents en termes de rayon ionique, charge et coordination. Selon les définitions (Henderson, 1984 ; Lipin et Mckay, 1989 ; Jones et al., 1996 ; Atwood, 2012), les REE comprennent les lanthanides (de ⁵⁷La à ⁷¹Lu), l'yttrium (³⁹Y) et parfois le scandium (²¹Sc). L'appartenance du Sc à ce groupe fait débat car son comportement dans les environnements géologiques est généralement différent de celui des autres REE. De même, le prométhium (⁶¹Pm) avec sa demi-vie extrêmement courte, est quasi-inexistant dans la nature, en raison de leurs propriétés chimiques voisines car ils se situent dans la même colonne de classification périodique. Cette particularité résulte de leur structure électronique, qui est identique pour les couches extérieures et ne diffères d'un élément au suivant que par addition d'un électron dans la couche profonde 4f. [6]

Selon les configurations spécifiques des électrons au sein de chaque atome, les REE peuvent être divisées en deux sous-groupes : (1) les terres rares légères (LREE pour Light Rare *Earth Elements*) avec La-Ce-Pr-Nd-Sm-Eu-Gd et (2) les terres rares lourdes (HREE pour *Heavy* Rare Earth Elements) avec Tb-Dy- Ho-Er-Tm-Yb-Lu-Y. Il faut cependant noter que l'appartenance de certaines REE à l'un des deux sous-groupes est encore discutée (ex. Gupta et Krishnamurthy, 2005; Chakhmouradian et Wall, 2012; McLennan et Taylor, 2012; Weng et al., 2013 ; Zepf, 2013). Il existe ainsi une classification propre à l'industrie minière différente de celle préconisée par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC). Pour des raisons économiques liées à l'abondance géologique, aux coûts du traitement du minerai, aux techniques de séparation, etc., de nombreux acteurs de l'industrie minérale considèrent uniquement comme LREE : La-Ce-Pr-Nd. Ces mêmes acteurs industriels séparent et vendent leurs concentrés de terres rares sous forme d'oxydes, il est d'usage de considérer ces éléments en termes d'oxydes de terres rares (REO pour Rare Earth Oxides). Ainsi, les termes oxydes de terres rares légères (LREO pour *Light Rare Earth Oxides*) et oxydes de terres rares lourdes (HREO pour Heavy Rare Earth Oxides) sont généralement considérés au cours de toute la chaîne de valeur allant de l'exploration minière, en passant par l'extraction minière jusqu'à leur séparation.



Figure I.3. Les Terres Rares dans la classification périodique des éléments [7].

On les appels des terres rares « rares » parce qu'elles ne sont pas fréquemment trouvées en concentrations commercialement rentables. Certains éléments, dont le cérium, atteignent même une abondance relative comparable à celle du cuivre. Leur qualitatif de « rare » a pour origine plutôt des difficultés technologiques à les extraire et à les purifier, car il y a peu d'exploitation et d'usines de traitement pour répondre à la demande mondiale. De plus, il ne s'agit pas d'une « terre» mais bien de métaux présents naturellement sous forme d'oxydes d'apparence terreux historiquement confondre avec terres. En somme, les terres rares ne sont ni « rares » ni des « terre » **[8].**

I.1.4. Configuration électronique des terres rares :

La configuration électronique des terres rares correspond au remplissage des orbitales f, en désignant par [Xe] celle de xénon : [Xe] $6s^2 5d^14f^n$ où n varie de 1 pour le Lanthane à 14 pour Lutécium (Tableau I.1)

Numéro atomique	Dénomination	Configuration électronique Ln	Configuration électronique Ln ³⁺
21	Scandium	$[Ar] 3d^{1}4s^{2}$	[Ar]
39	Yttrium	$[Kr] 4d^15s^2$	[Kr]
57	Lanthane	$[Xe]5d^1 6s^2$	[Xe]
58	Cérium	$[Xe] 4f^1 5d^1 6s^2$	$[Xe] 4f^1$
59	Praséodyme	$[Xe] 4f^3 6s^2$	$[Xe] 4f^2$
60	Néodyme	$[Xe] 4f^4 6s^2$	$[Xe] 4f^3$
61	Prométhium	$[Xe] 4f^5 6s^2$	$[Xe] 4f^4$
62	Samarium	$[Xe] 4f^6 6s^2$	$[Xe] 4f^5$
63	Europium	$[Xe] 4f^7 6s^2$	$[Xe] 4f^6$
64	Gadolinium	$[Xe] 4f^7 5d^1 6s^2$	$[Xe] 4f^7$
65	Terbium	$[Xe] 4f^9 6s^2$	[Xe] 4f ⁸
66	Dysprosium	$[Xe] 4f^{10} 6s^2$	$[Xe] 4f^9$
67	Holmium	$[Xe] 4f^{11} 6s^2$	$[Xe] 4f^{10}$
68	Erbium	$[Xe] 4f^{12} 6s^2$	[Xe] 4f ¹¹
69	Thulium	$[Xe] 4f^{13} 6s^2$	$[Xe] 4f^{12}$
70	Ytterbium	$[Xe] 4f^{14} 6s^2$	[Xe] 4f ¹³
71	Lutécium	$[Xe] 4f^{14} 5d^1 6s^2$	$[Xe] 4f^{14}$

Tableau I.1.Configuration électronique des terres rares et de leurs ions trivalents.

 $[Ar] = 1s^{2} 2s^{2} 2p6 3s^{2} 3p^{6}$ $[Kr] = 1s^{2} 2s^{2} 2p^{6} 3s^{2} 3p^{6} 3d^{10} 4s^{2} 4p^{6}$ $[Xe] = 1s^{2} 2s^{2} 2p^{6} 3s^{2} 3p^{6} 3d^{10} 4s^{2} 4p^{6} 4d^{10} 5s^{2} 5p^{6}$

I.1.5. Propriétés fondamentales des terres rares :

Les propriétés fondamentales est qu'ils ont des électrons «f» qui se trouvent être, à cause des paramètres associés à leur fonction radiale (n=4) profondément enfouis au coeur de l'atome. Les électrons 4f sont plus proches du noyau de l'atome et sont relativement insensibles à la nature de la liaison chimique y compris dans l'état condensé (liquide ou solide). La conséquence est qu'ils conservent à l'état condensé les propriétés des atomes libres. En pratique, un atome libre dans un plasma, excité dans un arc électrique, va émettre toutes sortes des raies lumineuses. Cela se traduit par le fait qu'on observe pour lanthanides, en milieu solide, ou même liquide, en émission et en absorption, des raies fines qui peuvent être mesurées avec une très grande précision. Il faut ajouter que ce sont les seuls éléments de la classification périodique de Mendeleïev qui ont ces propriétés. Voilà ce qui fait l'importance des «terres rares» car on ne trouvera jamais le moyen de faires des transitions monochromatiques avec des raies aussi fines.

I.1 5.1. Propriétés optiques :

Pour le cérium [Xe] $6s^25d^14f^1$, l'électron f apparaît dans la configuration de base de l'atome neutre. Le cérium peut former des ions trivalents par la perte des deux électrons 6s et de l'électron 5d. Dans la plupart des combinaisons chimiques, la valence trois prédomine pour les ions lanthanides. Dans le cas du gadolinium (milieu de la série) la configuration de base est [Xe] 6s²5d¹4f⁷, et par conséquent, le métal est "naturellement" trivalent (comme le lanthane et le lutétium). Les transitions électroniques pour les terres rares se situent entre niveaux discrets et cela se traduit par des absorptions et des émissions de lumière à caractère fortement monochromatiques. Ainsi, de nombreux niveaux d'énergies, se succèdent à intervalles rapprochés entre le procheinfrarouge et l'ultraviolet. Dans le domaine de l'absorption, certaines terres rares trivalentes permettent l'obtention de colorations très particulières mises à profit dans l'industrie du verre et de la céramique où les terres rares entrent dans la composition des pigments (vert de praséodyme, violet au néodyme ou rose de l'erbium). Au niveau de l'émission, les applications se sont développées, en liaison avec la disponibilité industrielle des terres rares à des puretés suffisantes : télévision couleur, éclairage fluorescent et radiographie médicale. Une grande variété d'émission peut être obtenue en fonction de la nature de la terre rare mise en jeu et des positions respectives des niveaux d'énergie excités ou fondamentaux. Ainsi, en télévision couleur, l'image est reproduite grâce à l'excitation cathodique sélective de

trois luminophores (bleu, vert et rouge) à base de lanthanides déposés sur la face interne de l'écran.

I.1 5.2. Propriétés chimiques et structurales :

Un aspect critique des ETR qui pose problème pour toutes les compagnies minières est la similitude des propriétés chimiques et physiques de ces éléments (tableau I.1). Ces similitudes entre les ETR proviennent du fait que la couche électronique 4f, qui commence à se remplir pour les éléments de cette période, se retrouve plus près du noyau que les électrons des orbitales 5s et 5p. Cette inversion dans l'emplacement des orbitales par rapport au noyau favorise l'ionisation de ces noyaux via la perte des électrons dans les orbitales atomiques 5s et 5p, qui contiennent 2 et 1 électrons, respectivement (Tableau I.1). D'autre part, les électrons des orbitales f, avec leurs moments angulaires élevés, sont responsables des propriétés magnétiques des matériaux produits à partir d'éléments de terres rares. Les électrons dans les orbitales varient de façon importante d'un atome (Figure I.4) à un autre puisque les interactions inter électroniques sur l'atome permettent de nombreux états lorsque le nombre d'électrons f change.



Figure I.4. Répartitions des électrons et rayons ioniques des différentes couches électroniques chez les ETR [9].

Tous les ETR se retrouvent sous forme trivalente (nombre d'oxydation = +3), que ce soit dans divers composés inorganique ou dans les métaux. Sous cette forme, le nombre d'électrons f va de zéro pour le lanthane à quatorze pour le lutécium, avec une couche électronique à moitié remplie pour le gadolinium. En raison de la stabilité des couches électronique complètes et à demi-remplies, les éléments Sm, Eu, Tm et Yb se retrouvent également sous forme divalente (+2), tandis que Ce et Tb peuvent être tétravalents (+4). L'yttrium a des propriétés très similaires aux ETR lourds, bien qu'il apparaisse dans la cinquième période du tableau périodique, et non pas dans celle des lanthanides. Les propriétés chimiques de l'yttrium se rapprochent plus du Lu que du La. [10,11]

	Numéro atomique	Masse atomique	Valence en solution aqueuse	Bandes d'absorption principales entre 200 et1000 nm [12,13]
Sc	21	44,95591	3	327,4; 390,7;391,2; 393,3; 399,7; 402,0;402,4; 405,4;408,2
Y	39	88,90585	3	407,7; 410,2;412,8; 414,3
La	57	138,9055	3	379,5; 384,9;403,2; 407,7;408,7
Ce	58	140,115	3, 4	210,5; 222,0;238,0; 252,0
Pr	59	140,90765	3	444,5; 469,0;482,2; 588,5
Nd	60	144,24	3	354,0; 521,8;574,5; 739,5; 742,0; 797,5;803,0; 868,0
Pm	61	145	3	
Sm	62	150,36	2, 3	362,5; 374,5;402,0
Eu	63	151,965	2, 3	375,5; 394,1
Gd	64	157,25	3	272,9; 273,3;275,4; 275,6
Tb	65	158,92534	3, 4	283,4; 350,3;367,7; 487,2
Dy	66	162,50	3	350,4; 365,0;910,0
Но	67	164,93032	3	287,0; 361,1;416,1; 450,8;537,0; 641,0
Er	68	167,26	3	364,2; 379,2;487,0; 522,8;652,5
Tm	69	168,93421	2, 3	360,0; 682,5;780,0
Yb	70	173,04	2, 3	975,0
Lu	71	174,967	3	Aucune

 Tableau I.2 Propriétés chimiques des ETR. [10,11]

Page | 12

I.1 5.3. Propriétés magnétiques :

Les terres rares ont des propriétés magnétiques exceptionnelles, leur aimantation à saturation est très supérieure à celle du fer, cependant *l'ordre magnétique* n'existe qu'à des températures inférieures à celles de l'ambiante. A température ambiante, les terres rares sont donc paramagnétiques ou diamagnétiques. Afin d'augmenter les températures de Curie et d'utiliser les terres rares pour leurs propriétés magnétiques, on a cherché à associer les terres rares avec des éléments comme le fer, le cobalt ou le nickel présentant de bonnes propriétés magnétiques et des températures de Curie élevées (supérieures à 400-500 °C). Cela a débouché sur les alliages terres- rares/métaux de transition et sur l'industrialisation des aimants samarium/cobalt (Tc> 700 °C) dont les produits d'énergie volumique sont supérieurs à 0,16 MJ/m³ pour des champs coercitifs del'ordre de 800 kA/m contre des valeurs ne dépassant pas 30 à 50 kJ/m³ pour les ferrites ou les alliages Al-Ni-Co. Cela a permis une miniaturisation mise à profit dans de nombreux dispositifs (par exemple dans l'audiovisuel pour la mise au point d'écouteurs miniatures avec les baladeurs). [14]. Les aimants néodyme-fer-bore atteignent des performances remarquables, ce qui a permis le développement de nombreuses applications domestiques (hautefidélité, téléphonie et électroménager) ou de l'imagerie médicale (IRM). Les nouveaux supports effaçables et réenregistrables dans la technologie laser (mini-disque) représente une autre illustration des applications de ces aimants permanents. Toutes ces applications nouvelles, faisant appel à la spécificité des propriétés des lanthanides, permettent de penser que ces éléments prendront dans l'avenir une importance industrielle croissante, et expliquent que les spécialistes les considèrent comme les "matériaux du XXIe siècle".

I.1.5.4. Propriétés thermiques et thermodynamiques :

La dureté et le point de fusion des éléments augmente du *Ce* au *Lu*, cela est du à la l'augmentation de l'attraction entre les atomes avec la réduction de la dimension, Les métaux de terres rares sont particulièrement tendres malléables ductiles et très réactifs aux températures élevées ou finement divisés, ils ont des points fussions allant de (*768 C[•] pour le cérium a 1663 C[•] pour luthétum*) [14], De toutes ces propriétés particulières (*catalytiques, chimiques, électroniques, magnétiques et optiques...*) les terres rares associées a leur versatilité, nous devons constater que les terres rare sont eu une utilisation variées les sortants de l'obscurité pour donner une importance technologie, environ mentale et considérable

Eléments	Enthalpie d'ionisation (KJ/MOL)			E^{\bullet} (M^{4+}/M^{3+})	E^{\bullet} (M^{3+}/M^{2+})	E^{\bullet} (M^{3+}/M)	$\Delta_{atm} H$	$\varDelta_{hyd} H$
	1st	2nd	3rd	V	V	V	KJ/MOL	KJ/MOL
Ce	541	1047	1940	1.61	-	-2.483	419	-3370
Pr	522	1018	2090	2.86	-	-2.462	356	-3413
Nd	530	1034	2128	-	-	-2.431	328	-3442
Pm	536	1052	2140	-	-	-2.423	301	-4878
Sm	542	1068	2285	-	-1.0	-2.414	207	-3515
Eu	547	1085	2425	-	-036	-2.407	178	-3547
Gd	595	1172	1999	-	-	-2.397	398	-3571
Tb	569	1112	2122	2.7	-	-2.391	389	-3605
Dy	567	1126	2230	-	-	-2.353	291	-3637
Но	574	1139	2221	-	-	-2.319	301	-3667
Er	582	1151	2207	-	-	-2.296	317	-3691
Tm	589	1163	2305	-	-	-2.278	232	-3717
Yb	603	175	2408	-	-1.205	-2.267	152	-3739
Lu	513	1341	2054	-	-	-2.255	-	-3760

Tableau I.3. Propriétés thermodynamiques des ETR [15].

Le tableau suivant donne pour chaque terre rare quelques-unes de ses applications majeures :

Terre rare	Symbole	Numéro	Туре	Utilisation Fréquentes
Cérium	Ce	58	Légère	Polissage du verre, transistors, convertisseurs catalytique
Dysprosium	Dy	66	Lourde	Aimants de forte puissance ,surveillance des radiations
Erbium	Er	68	Lourde	Coloration du verre, fibre optique, lasers médicaux
Europium	Eu	63	Lourde	Écran plats, tubes phosphorescents
Gadolinium	Gd	64	Lourde	Techniques médicales, réacteurs nucléaires
Holmium	Но	67	Lourde	Aimants de forte puissance, lasers
Lanthane	La	57	Légère	Piles rechargeables, fibres optiques
Lutécium	Lu	71	Lourde	Télémétrie
Néodyme	Nd	60	Légère	Aimants de forte puissance, télémétrie
Praséodyme	Pr	59	Légère	Aimants de forte puissance, coloration jaune
Prométhium	Pm	61	Légère	Énergie atomique
Samarium	Sm	62	Légère	Aimants de forte puissance, guidage d'armement,rayon X
Scandium	Sc	21	Lourde	Traceurs, alliages métalliques
Terbium	Tb	65	Lourde	Tubes phosphorescents
Thulium	Tm	69	Lourde	Rayon X, lasers
Ytterbium	Yb	70	Lourde	Techniques médicales, acier inoxydable
Yttrium	Y	39	Lourde	Lampes fluorescentes, isomants thermiques,alliages métallique

Tableau I.4. Les utilisations des ETR.

I.1.6. Les caractéristiques des éléments Y et Er :

➢ Histoire de Yttrium :

C'est en 1789 qu'un chimiste finlandais, Johan Gadolin, identifie dans un échantillon de gadolinite un nouvel oxyde. Cette roche avait été découverte deux ans auparavant par le lieutenant Carl Axel Arrhenius près du village suédois d'Ytterby. Ces travaux seront confirmés en 1797 par Anders Gustaf Ekeberg qui décidera de baptiser ce nouvel oxyde « Yttria » [16]. Le Suédois Carl Gustav Mosander parviendra près de 50 ans plus tard à isoler plusieurs composés de l'yttrium via le processus de la cristallisation fractionnée. C'est en 1828 que Friedrich Wöhler isola le métal par réduction du chlorure.

Définition de Yttrium :

L'yttrium est l'élément chimique de numéro atomique 39, de symbole Y. L'yttrium est un élément de transition d'apparence métallique (**Figure I.5**), qui possède un comportement chimique proche de celui des lanthanides [17], et classé historiquement parmi les terres rares, avec le scandium et les lanthanides. Dans la nature, il ne se rencontre jamais à l'état natif, mais le plus souvent combiné avec des lanthanides dans des minerais de terres-rares. Son seul isotope stable est Y. C'est également le seul isotope naturel.

• Origine :

L'yttrium est produit par capture de neutrons, en partie dans le cœur des étoiles massives et lors de l'explosion en supernova en fin de vie de ces étoiles, et pour une part lors de la fin de vie des étoiles de plus faible masse, quand elles deviennent instables (elles pulsent) et juste avant de former une nébuleuse planétaire, en éjectant leur enveloppe.



Figure I.5. Yttrium, sublimé dendritiques.(d'après techno-science.net)

• Utilisation de l'yttrium :

Les principales utilisations de l'yttrium sont :

- ✓ Associé à l'Europium, utilisé pour les phosphores rouges des tubes cathodiques ;
- ✓ Lasers solide infrarouge "YAG"
- ✓ Les luminophores : les sels d'yttrium qui n'ont pas de propriété de luminescence propre sont employés comme support des terres rares qui possèdent ces propriétés.

- ✓ La métallurgie : l'yttrium métal est employé pour améliorer la tenue aux chocs thermiques des aciers pour pipeline.
- ✓ Les céramiques : l'oxyde d'yttrium, à des teneurs supérieures à 7 %, est utilisé pour stabiliser, à haute température, la forme cubique de la zircone (ZrO₂).
- ✓ Améliore la tenue mécanique de l'aluminium, du magnésium
- ✓ Alliages supraconducteurs

Histoire de Erbium :

Erbium (après la petite ville suédoise de Ytterby) Il a été découvert par Carl Gustav Mosander en 1843. Mosander sépare l '*yttria* [18] de gadolinite en trois fractions distinctes, qui appelle yttria, erbium et terbia. Erbium et terbia temps, cependant, ont été confondus ; après la 1860 ce qui était connu sous le nom terbia il a été rebaptisé erbium et 1877 ce qui était connu comme erbium a été rebaptisé terbia. Un échantillon de l'oxyde d'erbium (Er₂OU₃) (Figure I.6) Suffisamment pur a été isolé de façon indépendante dans 1905 de Georges Urbain et Charles James. Le métal pur n'a pas été obtenu jusqu'à ce que le 1934, quand il a été préparé pour la première fois réduction son chlorure avec des vapeurs d'anhydre potassium.



Figure I.6. Échantillon d'erbium .(d'après techno-science.net)

• Définition :

L'erbium est un métal faisant partie de la famille des lanthanides et vient en douzième position à la suite du lanthane dans la classification périodique. Ce métal à l'éclat argenté et assez mou ne se trouve à l'état naturel qu'à l'état combiné. Il est assez rare dans la croûte terrestre (environ 0.3 ppm soit 300 mg/tonne de roche), ses principaux minerais étant la monazite, le xenotime et l'euxenite. Bien qu'il n'ait aucun rôle biologique et que sa toxicité soit faible, il peut se trouver en concentration détectable dans les os, le foie et les reins. Les dérivés de l'erbium (sels) possèdent une délicate coloration rosée.

Page | 17

L'erbium est un élément de la famille des terres rares. Il est principalement utilisé comme pigment dans l'industrie céramique et comme luminophore.

 Origine : L'erbium est un élément produit principalement (à 83%) par capture de neutrons rapides, comme par exemple lors de la fusion d'étoiles à neutrons, où les neutrons rapides dans les cœurs très denses des étoiles sont capturés et grossissent les noyaux des éléments du pic du fer.

• Utilisation de Erbium :

- Médecine nucléaire : synoviorthèse isotopique des doigts dans la polyarthrite rhumatoïde (erbium 169).
- ✓ Industrie nucléaire : du fait de sa forte capacité d'absorption des neutrons.
- ✓ Alliages : il diminue la dureté et facilite l'usinage du vanadium.
- ✓ Colorants : pour le verre et les glaçures pour porcelaine. L'oxyde d'erbium donne une couleur rose.
- ✓ Filtres photographiques : coloré en rose, il permet de rehausser la qualité des photos prises en ambiance nuageuse.
- ✓ Lasers médico-chirurgicaux :
- ✓ Chirurgie : le laser YAG dopé à l'erbium concurrence ceux dopés à l'holmium.
- ✓ Dentisterie : le laser Erbium est le plus polyvalent des lasers dentaires.
- ✓ Télécommunications optiques : les amplificateurs optiques à base de fibres dopées erbium sont devenus un élément standard des réseaux de télécommunications optiques longue distance.
- ✓ Panneaux solaires photovoltaïques : usage potentiel à la suite de la découverte d'un nouvel effet électronique.[19]

I.2.Les Chalcopyrites :

Les composés ternaires de type $A^{II}B^{IV}C_2 \ ^V$ et $A^{I}B^{III}C_2 \ ^{VI}$ ont Attiré l'attention en raison de leur intérêt propriétés semi-conductrices, électriques, structurelles, mécaniques et optiques. Par rapport à leurs analogues binaires, ces composés ont Des écarts d'énergie plus élevés et des points de fusion plus bas à cause desquels ils sont considérés comme importants dans les études de croissance cristalline et les dispositifs applications. Ces composés ternaires sont des semiconducteurs avec bande interdite directe et structure cristalline de chalcopyrite tétragonale. La structure de la chalcopyrite est un super-réseau de zinc-blende cubique structure. Il peut être obtenu à partir de la structure zinc-mélange par ordonnant les deux sous-réseaux cationiques. En conséquence, la symétrie de la structure est abaissée et elle n'est plus cubique mais tétragonale avec le rapport des paramètres de réseau c/a égal à, ou pour la plupart cas, un peu moins de 2. Ainsi les composés I–III–VI₂ et II–IV–V₂ sont des analogues ternaires du mélange de zinc bien compris Composés binaires II – VI et III – V, respectivement. Ces familles de sont pertinents dans de nombreux domaines dont l'optique non linéaire, dispositifs optoélectroniques et photovoltaïques. En raison de la présence de deux types de liaisons dans les chalcopyrites, et elles deviennent anisotrope ; Cette anisotropie donne lieu à une biréfringence élevée. Haute susceptibilité non linéaire couplée à une biréfringence élevée dans ces composés les rend très utiles pour une deuxième harmonique efficace génération et adaptation de phase. En dehors de cela, l'autre important sont actuellement une technologie intéressante ; ce sont des matériaux prometteurs pour l'électronique, l'optoélectronique et les champs photoniques, en raison de leur potentiel et de leurs excellentes propriétés optiques électroniques, linéaires et non linéaires. Ce type de matériau est récemment largement utilisé pour les diodes électroluminescentes, les cellules solaires, les détecteurs photovoltaïques, les éliminateurs de lumière optique, les lasers et modulateurs [20.21].

Les composés chalcopyrite ABC_2 de type I-III-VI₂ avec des anions chalcogénures et II-IV-V₂ avec des anions pnictides font toujours l'objet de nombreuses études en raison de leurs applications à fort potentiel [21-22]. Ce sont les matériaux les plus préférables pour les technologies photovoltaïques. Ces matériaux de type Chalcopyrite sont des semi-conducteurs bien connus avec une bande interdite d'énergie allant de 1 à 3 eV [23, 24].qui convient à la préparation de cellules solaires de haute qualité en raison de sa grande capacité d'absorption du spectre de la lumière visible [25].

I.2.1. Historique sur les composés chalcopyrites :

Le nom Chalcopyrite vient du mot grec "chalkos" qui signifie "cuivre" et du mot "pyrites" qui signifie faire feu. Au début de 1969, la première interaction non linéaire mettant en jeu un cristal à structure chalcopyrite était réalisée par Goryunova et ses collaborteurs [26]. Ils ont observé la génération de second harmonique par réflexion sur plusieurs composés ternaires. Mais les rayonnements du laser à rubis utilisé et de son harmonique étant très fortement absorbées par les semi-conducteurs qu'ils étudièrent. Les résultats de leurs mesures ne donnèrent donc pas de renseignements utiles dans les plages de transparence. Ce ne fut qu'après la démonstration expérimentale des possibilités de réaliser des interactions paramétriques à l'accord de phase que l'intérêt envers cette famille fut réellement éveillé.

La possibilité de réaliser un accord de phase sur ces cristaux fut démontrée presque simultanément au cours de l'année 1970-1971 dans trois laboratoires sur trois cristaux différents : $AgGaS_2[27]$ à Bagneux (France), $ZnGeP_2[28]$ à Holmdel (U.S.A.) et CdGeAs_2[29] à l'Université de Stanford (U.S.A.). Au cours de l'année 1971-1972, Boyd et ses collaborateurs [30-31] menèrent une étude approfondie des propriétés linéaires et non linéaires optiques de plus de dix cristaux à structure chalcopyrite. Ces travaux aboutirent à une bonne connaissance des plages d'accord de phase1 des principaux composés de la famille. La première théorie des constants diélectriques linéaires et des susceptibilités du deuxième ordre des composés ternaires était proposé par Chemla [32,33], ainsi qu'une explication de la formule générale des chalcopyrites II-IV-V₂ [33].

Enfin, au cours de 1972, des mélanges de fréquences discrètes et continûment accordables sur des plages étendues de fréquences on été réalisés. La conversion paramétrique la plus élevée jamais observée dans l'infrarouge moyen a été obtenue sur un cristal à structure chalcopyrite [34]. Une théorie des processus du deuxième ordre qui explique les caractéristiques particulières des composés I-III VI₂, faisant intervenir un métal noble a été proposé par Levine [35]. Des calculs précis des susceptibilités du deuxième ordre des composés II-IV- V_2 basés sur les orbitales moléculaires des liaisons diatomiques et l'évaluation des valeurs moyennes des multipôles dans l'états de base ont été élaborés par Scholl et Tang [36]. A titre d'exemple intéressons-nous aux caractéristiques et applications du biséléiure de gallium et d'argent AgGaSe₂. Ce cristal est, peut-être, le plus intéressant de tous les composés connus en ce qui concerne les mélanges de fréquences dans l'infrarouge moyen. Ces pertes résiduelles sont très faibles et la plage de transparence est très étendue [37]. Le coefficient non linéaire de ce dernier a été mesuré relativement à celui de l'arséniure de gallium, mais aussi de manière absolue par mesure directe dans l'efficacité de conversion de la génération d'harmonique du rayonnement d'un laser à gaz carbonique à excitation transverse. Pour les détails de l'étude expérimentale voir référence [38].

I.2.2. Définition :

Les composés de structure de type chalcopyrite $(I-II-VI_2)$ et $(I-IV-V_2)$ font toujours l'objet de nombreux travaux. Ils constituent une extension naturelle des composés de structure Zinc Blende (II-VI) et (III-V) dont ils découlent cristallographiquement. Ces matériaux formés à partir d'un élément de la I colonne, un élément de la III colonne et élément de la VI Colonne de la classification périodique de Mendeleïev.

Page / 20



Figure I.7. Portion de tableau périodique montre les deux familles de semi-conducteur en phase chalcopyrite.

I.2.3. Structure cristalline des chalcopyrites :

La maille chalcopyrite (**II-IV-V**₂) nommée d'après le minéral CuFeS₂, dérive de la structure zinc blende dans laquelle les atomes de zinc sont remplacés par un cation avec un nombre de valence plus élevé (Fe³⁺ ou In³⁺ par exemple) et un cation de valence moins élevée (Cu⁺) de manière ordonnée. Ces changements conduisent à une maille de type centrée tétragonale dans la classification de Bravais (groupe d'espace I2d, a = 5.28Å et c = 10.41 Å). Si les cations de valences différentes sont répartis de manière aléatoire, la structure zinc blende est obtenue (groupe d'espace F43m, a = 5.41 Å), se cristallisent dans le système cristallin tétragonal (quadratique) **a**=**b**≠**c** et α = β = γ =90.le paramètre de maille c devrait être le double du paramètre a, or les chalcopyrites présentent, de par l'alternance des cations, des modifications structurales qui sont : un déplacement anionique u et une compression quadratique c/a.





Page | 21

La structure chalcopyrite est étroitement liée à la structure Zinc Blende (Figure 1.10).et contient huit atomes par maille primitive, les atomes II (Y, Er), IV (IV=Ag) et V(Se,Te,S) occupent les positions de *Wyckoff* 4a (0,0,0), 4c (0,0,0,5) et 8d (u, 0,25,0,125), respectivement En d'autres termes, le réseau est basé sur un arrangement cubique serré d'anions V avec deux cations (II et IV) occupant la moitié des sites tétraédriques. Chaque cation II et IV est entouré de quatre anions V, et chaque anion V est entouré de deux cations II et de deux cations IV. Généralement, le réseau chalcopyrite est caractérisé par trois paramètres structuraux : les constantes de réseau *a* et c, ainsi que le paramètre de déplacement d'anions *u*.

Le paramètre μ n'influe que sur les distances entre premier voisin (d_{AX} et d_{BX}). De plus, en raison des différences de rayon entre les deux cations, le réseau est distordu avec une hauteur de cellule unie légèrement inférieure au double de la base. Le cristal entier se trouve compressé le long de l'axe cristallographique c.

Les deux atomes A et B sont coordonnées par un tétraèdre d'atomes X. Les deux distances les plus importantes d_{AX} et d_{BX} sont liées à la longueur de cellule et l'atome X par sa position interne libre par la relation :

$$\mu = \frac{1}{4} + \frac{(d_{AX}^2 - d_{BX}^2)}{a^2}$$
(I-1)

$$D_{AX}^{2} = \sqrt{a^{2}\mu^{2} + \frac{4a^{2} + c^{2}}{64}}$$
(I-2)

$$D_{BX}^2 = \sqrt{a^2(\mu - \frac{1}{2})^2 + \frac{4a^2 + c^2}{64}}$$
(I-3)

Pour une chalcopyrite idéale, c'est à dire c = 2a, on a et μ = 0.25.

Composé	YAgTe ₂	YAgSe ₂	ErAgSe ₂	ErAgS ₂
d _{A-Ag}	2.96	2.74	2.73	2.813
d_{B-X}	2.81	2.71	2.73	2.729

Tableau I.5. Les longueurs des liaisons $(d_{A-Ag} et d_{B-X}, en Å)$ pour les composés $ErAgS_2,YAgSe_2,YAgTe_2$, $ErAgSe_2$.

Page | 22

Avec :

Et :


Figure I.9. Structure des Composés a-ErAgS₂ b-YAgSe₂ c-YAgTe₂ d- ErAgSe₂.

Sphalérite ou Zinc-Blende (ZnS) :

Cette structure appartient au système cubique à faces centrées (**Figure I.10**), dans cette structure les cations (atomes de Cu et In ou Ga) sont repartis au hasard sur les sites du réseau et les anions (atome de Se, S, Te) sont aux centres des tétraèdres cationiques et forment eux aussi un réseau cubique à faces centrées. Le groupe d'espace associé à cette structure est F43m.



Figure I.10. Structure Sphalérite.

I.2.4. Types de chalcopyrites :

Les composés ternaires de type I-III-VI₂ stabilisent dans la structure chalcopyrite dans une température ambiante, cette structure appartient au système quadratique (**Figure I.9**), dans ce cas, les cations ont une structure bien ordonnée, quant à l'atome de (Se, S, Sb), il occupe un site tétraédrique et lié à deux atomes de cuivre et deux atomes d'indium ou galium.

Fondamentalement, trois types de structures chalcopyrites sont présents.

- Chalcopyrites pures
- o Chalcopyrites défauts
- Chalcopyrites dopées

Les groupes d'espace de la structure chalcopyrite sont :

- Chalcopyrite CuFeS₂: *I* 4 2d 4 2m
- o Eskebornite CuFeSe₂: I 4 2d 4 2m
- o Gallite CuGaS₂: I 4 2d 4 2m
- o Roquesite CuInS₂: I 4 2d 4 2m
- Lenaite AgFeS₂: *P 4 2mc 4mm*
- o Laforetite AgInS₂: I 4 2d 4 2m

En effet, la différence des rayons entre les cations et de leurs forces de liaisons avec l'anion génère une distorsion η de la maille élémentaire suivant la direction <001> formant la structure quadratique qui est caractérisée par $\eta = c/2 a$ (où c < 2a).

Page | 24 _

I.2.5. Importance des composés chalcopyrites :

Les principaux avantages de ces matériaux semi-conducteurs ou ses structures chalcopyrites ont les suivants :

- ✓ Ce sont des semi-conducteurs à gap direct.
- Ils ont des coefficients d'absorptions optiques très élevés dans le domaine des longueurs d'ondes supérieures à leurs gaps.
- Possibilité de déposer ces matériaux par plusieurs techniques de dépôt des couches minces et sur différents types de substrat (métallique, flexible). [39].
- ✓ La possibilité de changement de type de conduction (n ou p) de ces semi-conducteurs et de son gap sans passer par le dopage par des atomes étrangers
- ✓ Ils ont des paramètres de maille et des affinités électroniques compatibles avec ceux des matériaux qui rentrent dans la fabrication de la cellule solaire (CdS, ZnO).
- ✓ Leur insensibilité aux joints de grains, contrairement à la cellule solaire à base de silicium. [40].
- ✓ La longueur de diffusion des porteurs de charge minoritaire dans CuInSe2 est très acceptable pour les applications photovoltaïques
- ✓ Ces matériaux ont une excellente stabilité physique au cours du temps sous des conditions d'exploitation normales ainsi que sous des conditions sévères telles que l'irradiation par les rayons X, par les électrons, ou par les protons. Ce qui favorise les cellules à base de ces semi-conducteurs pour les applications spatiales.

Référence :

[1] Jordens, A., Ying, P.C., Waters, K.E. *Miner. Eng.* 41 (2013) 97.

[2] C.K. Gupta, N. Krishnamurthy, *Int. Mater. Rev.* 37 (1992) 197.

[3] Taylor, S.R. Geochim. Cosmochim. Ac. 28 (1964) 1273.

[4] Tableau n° 6 de l'article (en) « Abundances of the elements in the solar system », Space Science Reviews, vol. 15, no 1, septembre 1973 (DOI 10.1007/BF00172440)

[5] B Bakiz, Etude de système de matériaux évolutifs : interaction solides- gaz, propriétés catalytiques et électriques dans le cas d'hydroxycarbonates, carbonates et oxydes à base terres rares (La,Ce,Lu), Thèse de doctorat, université du sud Toulon Var, France, (2010)

[6] A Jordens, Y P Cheng, K E Waters, A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals, Minerals Engineering ,41,97-114, (2013).

[7] G P Hatch, Recent dynamics in the global critical rare earth market and the regionalization /globalization of the metals markets, International Seminar on rare earth ,44, Malaysia, (2013).

[8] K Champagne, Cadre de reference sur l'exploitation des terres rares au Quèbec selon le développement durable, Maîtrise en Environnement, Université de Sherbrooke, Quèbec ,(2014).

[9] Whitty-Léveillé, Laurence, Développement d'une méthode d'analyse des éléments de terres rares (ETR) par ICP-MS/MS,Mémoire Université Laval 2016.

[10] Elliot, R. Magnetic Properties of Rare Earth Metals, New York, Springer (1972), 420p

[11] Zawisza, B., Pytlakowska, K., Feist, B., Polowniak, M., Kita, A., Sitko, R. J. Anal. At. Spectrom. 26 (2011) 2373

[12] Fassel, V. A., Mossotti, V.G. Anal. Chem. 35 (1963) 252-253

[13] Gupta, C.K., Krishnamurthy, N. Extractive Metallurgy of Rare Earths, CRC Press (2005), 484 p.

[14] Roger Rumbu, introduction à la métallurgie extraction, Third Edition March (2016)

[15] M.Attou. Étude des propriétés structurales, élastiques et thermodynamiques des matériaux GdX (X=Mg, Be, Ca) par la méthode FC-LAPW ,Thèse de doctorat USTO-Mb ORAN (2019)

[16] David R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press Inc, (2009), 90^e éd., 2804 p.

[17] C.R. Hammond, *The Elements*,Fermi National AcceleratorLaboratory (2008), « Yttrium »p.4–33

[18] John Emsley, *Nature's building blocks : an A-Z guide to the elements*, Oxford, Oxford University Press, (2001), 538

[19] W. M. Haynes, ed., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, FL, 95th Edition, Internet Version 2015, accessed December 2014.

[20] L.L. Kazmerski, Ternary-compound of thin-fim solar cells, Nuovo Cimento D 2 (1983) 2013–2028.

[21] H. Horinaka, S. Mononobe, N. Yamamoto, A criterion for applying chalcopyrite semiconductors to optical line elimination filters, Japan, J. Appl. Phys. 32 (1993)109

[22] E. Rosencher, B. Vinter, Optoelectronics, Cambridge University Press, Cambridge, UK, (2002)

[23] S.N. Rashkeev, S. Limpijumnong, W.R.L. Lambrecht, Second-harmonic generation an birefringence of some ternary pnictide semiconductors, Phys. Rev. B 59(1999) 2737–2748

[24] L. Yu, A. Zunger, Indentification of potential photovoltaic absorbers based on first-principles spectroscopic screening of materials, Phys. Rev. Lett. 108 (2012) 068701.

[25] H. Xiao, J. Tahir-Kheli, W.A. Goddar, Accurate band gaps for semiconductors from density functional theory, J. Phys. Chem. Lett. 2 (2011) 212–217.

[26] N. A. Goryunova, S. M. Ryvkin, I. M. Fishman, G. P. Shpen'kov, and I. D. Yaroshetskyii, *Soviet. Phys. semiconductors* 2 (1969) 1271-1274.

[27] D. S. Chemla, P. J. Kupecek, D. S. Robertson and H. C. Smith, *Optics Communic.*, 3 (1971) 29-31.

- [28] G. D. Boyd, E. Buehler and F. G. Strorz, *Appl. Phys. Letters.* 18 (1971) 301-304.
- [29] R. L. Byer, H. Kildal and R.S. Feigelson, *Appl. Phys. Letters.* 19 (1971) 237-240.
- [30] G. D. Boyd, E. Buehler and W. B. Gandrud, *Appl. Phys. Letters.* **19** (1971) 446-448.
- [31] G. D. Boyd, H. Kasper and J. H. Mcfee, *I.E.E.E. J. Q.E.* **7** (1971) 563-573.
- [32] D. S. Chemla Phys. Rev. Lettrs. 26 (1971) 1441-1444
- [33] D. S. Chemla Ann. Telecommunic 27 (1972) 311-498.
- [34] H. Kildal and J. C. Mikkelsen, *Optics. Communic.* **10** (1974) 306-309.
- [35] B. F. Levine, *Phys. Rev.* 7B (1973) 2591-2600
- [36] F.W. Scholl and C. L. Tang, *Phys. Rev.* 8B (1973) 4607-4611.
- [37] H. Kildal and J.C. Mikkelsen, Optics. Communic. 9 (1973) 315-318

[38] R. L. Byer, M. M. Choy, R. L. Herbst, D.S. Chemla and R.S. Feigelson, *Appl. Phys. Letters.* 24 (1974) 65-68.

[**39**] K.G. Deepa, R. Jayakrishnan, K.P. Vi-Jayakumar, C.S. Kartha, V. Ganesan, Sol. Energy 83 (2009) 964-968.

[40] A.H. Moharram, M.M. Hafiz, A. Salem, Appl. Surf. Sci. 172 (2001) 61-67.



Théorie de la Fonctionnelle de La Densité (DFT)

ans ce chapitre précédent, La DFT est une méthode de calcul quantique utilisée par les chercheurs dans le cadre de la simulation numérique en physique et en chimie. Elle permet de reproduire la structure électronique de systèmes complexes généralement de manière fidèle et dans un laps de temps assez court grâce au développement des ordinateurs.

Elle permet de reproduire la structure électronique de systèmes complexes généralement de manière fidèle et dans un laps de temps assez court grâce au développement des ordinateurs. Elle est considérée "méthode ab-initio" car elle utilise des théorèmes rigoureux ("Hohenberg-Kohn", Kohn-Sham"...), les résultats ne dépendent donc pas d'un paramètre ajustable par l'utilisateur. Néanmoins le terme d'échange et corrélation rend toute solution exacte impossible. Comme dans les méthodes semi-empiriques il est donc nécessaire d'approximer cette fonctionnelle. Ce qui la classe comme une méthode à part (entre semi-empirique et ab-initio) parmis les méthodes de calculs numériques. Nous commençons dans ce chapitre par évoquer l'historique du développement de cette méthode. De l'équation de Shrodinger jusqu'aux équations de Kohn-Sham puis nous finissons......

II.2. L'équation de Schrödinger :

L'équation de Schrödinger[1] mise au point en 1925 par Erwin Schrödinger est pour la mécanique quantique ce que la relation fondamentale de la dynamique est pour la mécanique classique. Le but de la DFT est de résoudre cette équation sans introduire de paramètre lié à l'expérience. Ce qui se résume à déterminer l'énergie et la fonction d'onde, respectivement E et Ψ , de l'équation suivante :

$$H \Psi = E \Psi \tag{II-1}$$

E : l'énergie propre du système.

H : est l'opérateur Hamiltonien du système quantique étudié,

Ψ : sa fonction propre (*fonction d'onde*).

L'Hamiltonien H du système (opérateur mathématique) [2] résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction (*répulsion ou attraction*) suivant la charge des particules (*ions, électrons*,)

$$H = T_N + T_e + V_{N-N} + V_{N-e} + V_{e-e}$$
(II-2)

Où T_N est l'énergie cinétique des noyaux, T*e* est l'énergie cinétique d'électrons, V_{N-N} est le potentiel d'interaction coulombienne répulsive noyau-noyau, V_{N-e} est le potentiel d'interaction coulombienne attractive noyau-électron et V_{e-e} est le potentiel d'interaction coulombienne répulsive électron-électron. La résolution de l'équation de Schrödinger d'un système de N-noyaux et N-électrons en interaction est plus difficile, pour simplifier ce problème il faut faire des approximations.

L'hamiltonien s'écrit en développant chaque terme de l'équation (II.2) comme suit:

$$H = \underbrace{-\sum_{\alpha=1}^{N} \left\{ \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_i^2 \right\}}_{T_{\alpha}} + \underbrace{\sum_{i=1}^{n} \left\{ \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right\}}_{T_i} + \underbrace{\sum_{\alpha,\beta>\alpha} \left\{ \frac{Z_{\alpha}Z_{\beta}e^2}{r_{\alpha\beta}} \right\}}_{V_{\alpha\beta}} - \underbrace{\sum_{\alpha,\beta>\alpha} \left\{ \frac{Z_{\alpha}e^2}{r_{\alpha\beta}} \right\}}_{V_{\alpha i}} + \underbrace{\sum_{i,j>i} \left\{ \frac{e^2}{r_{ij}} \right\}}_{V_{ij}}$$
(II-3)

Où :

- *m*: est La masse de l'électron.
- r_{ij} : est la distance entre l'électron *i et* l'électron *j*.
- M_{α} : est la masse du noyau.
- R_{α} : est la distance entre les centres des noyaux α et β .
- Z_{α} , Z_{β} : Les nombres atomiques des noyaux α et β .

D'une façon condensée, H s'écrit :

$$H = T_{\alpha} + T_i + V_{\alpha\beta} + V_{\alpha i} + V_{ij}$$
(II-4)

Où :

- T_{α} : est l'énergie cinétique des électrons.
- T_I : est l'énergie cinétique des noyaux.
- V_{ij} : est l'énergie d'interaction électron-électron.
- $V_{\alpha i}$: est l'énergie d'interaction noyau-électron.
- $V_{\alpha\beta}$: est l'énergie d'interaction noyau-noyau.

Dans l'équation (II.3), la masse de l'électron *m*, sa charge *e*, la constante réduite de Planck \hbar , et la permittivité du vide $4\pi\varepsilon_0$ sont tous posés égales à le système d'unité atomique

L'équation (II.1) s'écrit :

$$(T_{\alpha} + T_{i} + V_{\alpha\beta} + V_{\alpha i} + V_{ij})\Psi = E\Psi$$
(II-5)

Cette forme complexe de l'équation de Schrödinger rend sa résolution analytique assez difficile malgré les connaissances mathématiques actuelles, la résolution de l'équation (II.1) reste impossible.

II.3. L'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer :

L'approximation de Born-Oppenheimer dite adiabatique est la première des approximations utilisée pour la résolution de l'équation de Schrödinger pour les systèmes complexes, Cette approximation basé sur négligence du mouvement des noyaux à partir des électrons se basant sur la différence de masse entre les noyaux atomiques et les électrons $M_n \gg m_e$, Alors que la vitesse des électrons est plus grande que la vitesse du noyau [3].Alors $V_{NN} = Cte$, et $T_N = 0$, donc défini un nouvel hamiltonien:

$$H_e = T_e + V_{N-e} + V_{e-e} \tag{II-6}$$

L'équation de Schrödinger peut être écrite sous la forme suivante :

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \tag{II-7}$$

Avec Ψ_e , *E* : l'état propre et l'énergie propre du système de Ne électrons.

E_{TOTALE} L'énergie totale du système est alors donnée par:

$$\boldsymbol{E_{Totale}} = \boldsymbol{E_e} + \boldsymbol{E_{noy}} \tag{II-8}$$

En effet l'état fondamental du système de Ne électrons est par définition l'état qui minimise l'énergie E_e c'est dans la recherche de minimum d'énergie que les techniques ab-initio vont intervenir.

II.4. Approximation de Hartree :

Bien que l'approximation de Born-Oppenheimer ait traité la partie électronique seulement, nous sommes devant un problème à N corps à cause du terme d'interaction électron-électron. Hartree proposa une méthode permettant de calculer les fonctions d'onde et les énergies approchées d'ions et d'atomes, donc l'approximation développée par Hartree [4, 5]consiste à modéliser l'interaction de Coulomb par un potentiel effectif $V_{Hartree}$ agissant sur chaque électron et traduisant l'effet moyen de l'ensemble des autres électrons, défini par :

$$V_{Hartree} = \sum_{j} \int dr' \psi_{j}(r) \psi_{j}^{*}(r) \frac{1}{|r'-r|}$$
(II-9)

De ce fait, la fonction d'onde $\psi(r)$ à *N* électrons se ramène à un produit de *N* fonctions d'ondes mono-électroniques ψ_i à un seul électron

$$\Psi(r_1, r_2, r_N) = \prod_i^N \psi_i(r_i)$$
(II-10)

Chaque fonction d'onde mono électronique est alors solution de:

$$H_{eff}\psi_i(r) = \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{Hartree}(r) + V_{ext}\right]\psi_i(r) = \varepsilon_i\psi_i(r)$$
(II-11)

Le potentiel de Hartree dépendant de l'orbitale i, la résolution de l'équation (II.11) doit se faire de manière auto cohérente. L'état fondamental est obtenu en remplissant les n premiers niveaux électroniques. Cette approche sert encore aujourd'hui de base pour résoudre le problème des électrons en interaction, en particulier via l'approche de Khon-Sham.

Cependant différents problèmes sont rencontrés : l'Hamiltonien de départ n'est qu'une approximation de champ moyen et les électrons ne sont pas traités comme des fermions. L'approximation de Hartree surestime nécessairement la répulsion coulombienne puisqu'elle néglige les corrélations. De plus, les électrons étant considérés sans spin, donc les solutions ne sont pas antisymétriques et ne vérifient pas le principe de Pauli.

II.5. Approximation de Hartree-Fock :

L'approximation de Hartree-Fock [6] est l'extension de l'approximation de Hartree, incluant la symétrie de permutation des fonctions d'ondes qui mène à l'interaction d'échange. L'échange est dû au principe d'exclusion de Pauli, qui découle du principe de Heisenberg, lequel stipule que toute fonction d'onde pour un système donné doit être antisymétrique vis à vis de l'échange de deux particules. Fock a donc proposé d'exprimer la fonction d'onde d'un système à N électrons, en utilisant une combinaison linéaire des fonctions d'ondes des électrons indépendants, sous la forme générale d'un déterminant de Slater :

$$\Psi_{\acute{e}l}(r_1, r_2, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \cdots & \psi_N(r_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(r_N) & \cdots & \psi_N(r_N) \end{vmatrix}$$
(II-12)

Où $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ st un facteur de normalisation et ψ représente la fonction d'onde d'un système de n électrons dans la représentation spin orbite. Inter changer deux électrons revient à inter changer deux lignes du déterminant ci-dessus, ce qui a comme conséquence le changement de signe de $\psi_{\acute{el}}$. Le principe de Pauli-Heisenberg est donc satisfait puisque les fonctions d'onde des deux électrons occupant le même état de spin ne peuvent pas exister. Afin de chercher les fonctions d'ondes spin-orbitales mono électroniques $\psi_i(\vec{r})$, (orthonormées) qui minimisent l'énergie, on résout l'équation de Schrödinger en insérant $\psi_{\epsilon l}(r)$ sous la forme du déterminant de Slater et l'Hamiltonien Ĥ des quatre termes d'énergie; ainsi nous aurons :

$$\left(-\frac{1}{2}\vec{\nabla}^2 + U_{ext}(\vec{r}) + U_H(\vec{r}) + U_X(\vec{r})\right)\psi_i(\vec{r}) = E(\vec{r})$$
(II-13)

Où $U_{ext}(\vec{r})$ est le potentiel externe en \vec{r} , $U_H(\vec{r})$ est le potentiel de Hartree (défini dans la section précédente) et U_X est le potentiel d'échange exprimé par :

$$U_X(\vec{r}) = -\int \frac{\Sigma \psi_i^*(\vec{r'})\psi_i(\vec{r'})\psi_j(\vec{r'})\psi_j(\vec{r'})}{\left|\vec{r}-\vec{r'}\right|} d^3\vec{r'}$$
(II-14)

L'hypothèse d'antisymétrie de la fonction d'onde $\psi \ell l(r)$ fait donc apparaître un terme d'échange entre l'électron situé en \vec{r} et celui situé en $\vec{r'}$.

Où la fonction d'onde s'écrit sous la forme $\psi_I(x) = \Phi_i(x_i)\alpha_i(\chi_i)$. Avec α la fonction orthonormée de spin $(\pm \frac{1}{2})$.

Une autre méthode récente permet de prendre en compte la corrélation électronique et peut être utilisée sur de gros systèmes tels que les complexes de métaux de transition. Ces méthodes sont mono-déterminantes, elles consistent à décrire le système en fonction de sa densité monoélectronique, ce sont les méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle densité (méthodes DFT).

II.6. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

La DFT est la théorie qui a permis le développement considérable que l'on connaît du calcul ab-initio. Le principe fondamental de cette théorie réside dans le fait que toutes les propriétés d'un système à plusieurs particules en interaction peuvent être considérées comme une fonctionnelle de la densité de l'état fondamental $\rho_0(r)$. L'idée originale de la DFT a vu le jour dans les travaux de Thomas [7] et Fermi [8] en 1927. Bien que leurs approximations ne soient pas suffisamment appropriées pour des calculs de structure électronique, cette approche élucide la manière de fonctionnement de la DFT. Dans leur premiers travaux, Thomas et Fermi ont écarté les interactions entre les électrons, considérant ainsi le système comme un gaz homogène et son énergie cinétique comme fonctionnelle de la densité (locale). Les deux auteurs ont négligé les effets d'échange-corrélation qui surgissent entre les électrons, cependant ce défaut fut corrigé par Dirac [9] en 1930, qui a introduit l'approximation d'échange locale.

Les théorèmes constituant la théorie de base de la fonctionnelle de la densité ont été formulés par Hohenberg, Kohn et Sham. Avant d'aborder les fondements de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité, il parait essentiel de définir la quantité centrale de cette théorie : la densité électronique.

II.6.1 Théorèmes et équations de Hohenberg et Kohn :

L'approche de Hohenberg et Kohn [10]vise à faire de la DFT une théorie exacte pour les systèmes à plusieurs corps, nous présentons leurs énoncés et nous les expliquerons brièvement dans ce qui suit.

<u>**Théorème 1**</u>: « L'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité des particules $\rho(r)$ pour un potentiel externe vext (r) donné ».

Ce théorème met en évidence une correspondance unique entre le potentiel extérieur et la densité électronique. Puisque celle-ci fixe le nombre d'électrons, alors elle détermine aussi de manière unique la fonction d'onde et par là les propriétés électroniques du système. Ainsi, pour un système donné, l'énergie s'écrit comme il suit :

$$E[\rho(r)] = \int V_{ext}(r)\rho(r)dr + F[\rho(r)]$$
(II-15)

Afin de calculer l'énergie d'état fondamental pour un potentiel externe donné, on doit utiliser le principe variationnel sur lequel se base le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn.

<u>Théorème 2</u> : Le second théorème de Hohenberg-Kohn stipule que l'énergie apparait comme une fonctionnelle de la densité, et que pour tout potentiel extérieur, la densité qui minimise cette fonctionnelle est la densité exacte de l'état fondamental et il s'énonce de la manière suivante :

« On peut définir une fonctionnelle universelle de l'énergie $F[\rho]$ en termes de la densité $\rho(\mathbf{r})$, valide pour tout potentiel externe $V_{ext}(\mathbf{r})$. Pour chaque $V_{ext}(\mathbf{r})$ particulier, l'énergie exacte de l'état fondamental du système est le minimum global de cette fonctionnelle et la densité qui minimise la fonctionnelle de l'énergie est la densité exacte de l'état fondamental ».

La valeur minimale de l'énergie est normalisée par :

$$E_0 = E(\rho_0) = minE[\rho(r)] \tag{II-16}$$

 ρ_0 la densité de l'état fondamental

La fonctionnelle de l'énergie totale E (écrite en termes de potentiel externe) qui résulte en tenant compte de ce deuxième théorème, est :

$$E[\rho(r)] = F_{HK}[\rho(r)] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}$$
(II-17)

Où V_{ext} représente le potentiel externe agissant sur les particules.

La fonctionnelle $F[\rho(r)]$ est universelle pour n'importe quel système à plusieurs électrons puisqu'elle ne dépend que de la densité des électrons. Si la fonctionnelle $F[\rho(r)]$ est connue, alors, il sera relativement facile d'utiliser le principe vibrationnel pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication sur la forme de $F[\rho(r)]$.Il est alors nécessaire de trouver des approximations suffisamment « exactes » permettant de traiter $F[\rho(r)]$

II.6.2 Equations de Kohn et Sham :

Kohn et Sham[11] ont écrit la densité électronique comme étant la somme des densités des particules libres. Ils ont utilisé le principe vibrationnel pour obtenir l'énergie de l'état fondamental et la densité donnant la fonctionnelle $Exc[\rho]$. Par conséquent, la fonctionnelle d'énergie $E_{Vext}[\rho]$ s'écrit sous la forme :

$$E_{Vext}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{XC}[\rho] + V_{ext}[\rho]$$
(II-18)

Où :

T₀ : est l'énergie cinétique du système sans interaction

V_H : désigne le terme Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons).

 V_{xc} : le terme qui comprend les effets de l'échange et de la corrélation.

 V_{ext} : inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux.

Le terme de Hatree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont les plus importants dans la description des états des électrons libres. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange et corrélation $\text{Exc}[\rho]$.

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{ext}(r) + \int \frac{d^3r_j}{|r_i - r_j|}\rho(r_j) + V_{ext}(r)\right]\psi_i(r) = \varepsilon_i\psi_i(r)$$
(II-19)

Avec $V_{\rm H}[(\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'$: le potentiel de Hertree.

$$V_{xc}[(\rho(r)] = \frac{\partial E_{xc}[(\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \qquad : le \text{ potentiel } d'échange \text{ et corrélation.}$$

Et la densité de l'état fondamental est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées : $\rho(r) = \sum_{occupe} |\varphi_i(r)|^2$

La détermination de l'état fondamental du système revient alors à résoudre d'une manière autocohérente, l'ensemble des équations (II-19), appelées équations de Kohn et Sham. La somme des trois termes $V_H+V_{xc}+V_{ext}$ constitue un potentiel effectif V_{eff} .

Cette méthode est formellement exacte, mais pour le calcul pratique de l'énergie d'échange et corrélation, qui est une fonctionnelle de la densité, nécessite l'introduction de certaines approximations.

II.6.3. Fonctionnelle d'échange et de corrélation :

La mise en place des équations de Kohn-Sham a permis de regrouper tous les effets quantiques du système de N électrons dans une seule fonctionnelle d'échange et de corrélation $E_{XC}[\rho(r)]$. Ainsi, pour résoudre ces équations, diverses approximations de cette énergie sont disponibles. Nous nous contentons de présenter par la suite, celles les plus utilisées qui sont : l'approximation de la densité locale (LDA : Local Density Approximation) et l'approximation du gradient généralisé (GGA : Generalized Gradient Approximation).

a) Approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation LDA [12](en anglais Local Density Approximation) est l'approximation la plus simple qui présente la continuité de la démarche de Kohn et Sham. L'idée de la LDA est de considérer le potentiel d'échange corrélation comme une quantité locale définie en un point r, dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce même point r. L'approximation LDA consiste à considérer la densité comme étant équivalente à celle d'un gaz d'électrons homogènes. L'énergie d'échange-corrélation s'exprime selon l'équation suivante :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(r)] d^3r$$
(II-20)

Où $\varepsilon_{XC}^{hom}[\rho(r)]$ est l'énergie d'échange et de corrélation par électron dans un gaz d'électrons dont la distribution est supposée uniforme.

LDA suppose que la fonctionnelle $\varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(r)]$ est purement local. Cette énergie est divisée en deux termes :

$$\varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = \varepsilon_x[\rho(r)] + \varepsilon_c[\rho(r)]$$
(II-21)

Où : $\varepsilon_x[\rho(r)]$ est l'énergie d'échange et $\varepsilon_c[\rho(r)]$ est l'énergie de corrélation

La partie échange est calculée via la fonctionnelle d'énergie d'échange formulée par Dirac [13] :

$$\varepsilon_{\rm X}(\rho) = -\frac{3}{4} (\frac{3}{\pi} \rho({\bf r}))^{1/3} \tag{II-22}$$

La fonctionnelle ε_{xc} peut être constante, mais généralement, elle est déterminée par des procédures de paramétrage comme celles de Wigner [14], Ceperly et Alder[15],Perdew et Zunger[16], Kohn et Sham[11],Hedin et Lundqvist[17] et Perdew et Wang [18].

Pour les systèmes magnétiques, le spin électronique introduit un degré de liberté supplémentaire et la LDA doit être alors étendue à *l'Approximation de la Densité Locale deSpin* (LSDA : *Local Spin Density Approximation*), où l'énergie d'échange et corrélation est fonctionnelle des deux densités de spin, haut et bas :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow},\rho_{\downarrow}] = \int \rho(r)\epsilon_{xc}[\rho_{\uparrow},\rho_{\downarrow}]d^{3}r \qquad (\text{II-23})$$

b) Approximation du gradient généralisé (GGA) :

Dans plusieurs cas, la LDA a donné des résultats fiables, mais dans d'autres cas elle a présenté des contradictions avec les résultats expérimentaux. La plupart des corrections qui ont été introduites à la LDA reposent sur l'idée consistant à tenir compte des variations locales de la densité. Pour cette raison le gradient de la densité électronique a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé GGA (generalized Gradient Approximations), dans laquelle l'énergie d'échange et de corrélation est en fonction de la densité électronique et son gradient :

$$E_{rc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) f[\rho(r), \nabla \rho(r)] d^3r \quad (\text{II-24})$$

 $f[\rho(r), \nabla \rho(r)]$ étant la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et son gradient, et si on tient compte du spin, l'équation (II.22) s'écrit :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho\uparrow,\rho\downarrow] = \int d^3 r f(\rho\uparrow,\rho\downarrow,\nabla\rho\uparrow,\nabla\rho\downarrow)$$
(II-25)

Les paramétrisations utilisées pour la GGA sont différentes. Parmi elles celles de Perdew*etal*. (1992) **[19]** et Perdew*et al*. (1996) **[20]**. Il existe plusieurs versions de la GGA les plus utilisées sont celles de Perdew et Wang **[21]** et Perdew**[22]**.

c) Approximation EV-GGA

La lacune majeur dans les deux approximations (GGA et LDA) est l'estimation de la valeur du gap énergétique, qui est essentiellement due au terme de corrélation qui est jugé trop simple, et pour corriger cette lacune, Engel et Vosko ont montré [23], que La GGA ne s'améliorer pas sur l'expansion du second ordre du gradient généralisé due la plupart du temps à l'annulation des erreurs locales, d'où la correction apportée au terme de corrélation, on mixons le second ordre du gradient généralisé avec le terme exacte de corrélation de Hartree-Fock. Cette nouvelle forme dite :(EVGGA) [24] s'avère meilleur pour le calcul du gap, mais malheureusement elle demeure pauvre si on s'intéresse aux calculs de l'énergie fondamental en fonction des paramètres structurales.

d) L'approximation WC-GGA

Cette nouvelle approximation est employée par Z. Wu et R.E. Cohen (WC) [25], la fonctionnelle d'énergie-corrélation est modifiée en combinaison avec l'approximation *PBE*. Cette approximation améliore les résultats des propriétés structurales par rapport aux autres approximations. L'approximation (WC) a des caractéristiques intéressantes, principalement parce que c'est une approximation de type GGA. La WC-GGA est facile à mettre en oeuvre, son calcul est efficace et ne contient pas de paramètre ajustable.

e) Approximation mBJ:

La fonctionnelle de Tran et Blaha^[24] notée (MBJ) est une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson. Cette dernière a prouvé rapidement son efficacité par rapport aux modes de calculs les plus souvent utilisés tel que LDA [11] et GGA [17]. Messieurs Tran et Blaha proposent dans leur article publié le 3 Juin 2009 dans *Physical Review Letters*, une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson [26].Le potentiel BJ modifié (mBJ) proposé par Tran et Blaha sous la forme suivante :

$$U_{x,\sigma}^{mBJ}(r) = c U_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c-2)\frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{5}{12}}\sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}}$$
(II-26)

D'où : L'indice σ est la notion de spin.

II.7. Résolution de l'équation de Kohn- Sham:

La résolution des équations de Kohn- Sham (II.19) nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitale s'appelés orbitales de Kohn-Sham écrites sous fourme :

$$\psi_j(r) = \sum C_{ij} \varphi_j \tag{II-27}$$

Où les φ_i : sont les fonctions de base

 C_{ii} : Les coefficients de développement.

La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients C_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de *KS* pour les points de symétrie dans la première zone de *Brillouin* permet de simplifier les calculs.

Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto cohérent illustré par l'organigramme de la **Figure I.1**. Ceci est réalisé en injectant la densité de charge initiale pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S) = 0 \tag{II-28}$$

Où *H* représente l'hamiltonien et *S* la matrice de recouvrement.

Et S la matrice de recouvrement.

Ensuite, une nouvelle densité de charge ρ_{out} est calculée en utilisant la densité de charge totale obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées. Si les calculs ne convergent pas, on mélange les deux densités de charge ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

Si l'on n'obtient pas la convergence des calculs, on mélange les densités de charges ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1-\alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \tag{II-29}$$

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



Figure II.1. Représentation du cycle auto-cohérent de résolution des équations de Kohn-

Sham

Références :

[1] E. Schrödinger, Phys.Rev.28 (1926) 1049.

[2] L.Landau and E. Lifchitz, Physique théorique, tom3 : Mécanique quantique (1975).

[3] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87 (1927) 457.

[4] D. R. Hartree: The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. i. theory and methods. Proc. Cambridge Phil. Soc., 24, 89(1928) 110.

[5] D. R. Hartree, The Calculation of Atomic Structure, John Wiley and Sons, New York, 86 (1957).

[6]V.Fock:N\"aherungsmethodezurL\"osungdesquantenmechanischenMehrk\"orperproblems.Zeitschrift f\"ur PhysikA Hadrons and Nuclei, 61(1) (1930) 126-148

- [7] L. H. Thomas. Proc.Cambridge Phil. Roy. Soc. 23, 542 (1927).
- [8] E. Fermi. Rend.Accad.Naz.Lincei. 6, 602 (1927).
- [9] P. A. M. Dirac, Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc. 26:376-385, (1930).
- [10] Hohenberg and W. Kohn. Phys. Rev. B, 136 :864-870, (1994).
- [11] W. Kohn and L.J. Sham, Phys.Rev. 140, A1133 (1965).
- [12] R.M. Ceperly and B.J.Provincia, Plenum, New York (1985).
- [13] J. C. Slater, Phys. Rev. 81, 385 (1951).
- [14] E.Wigner, Phys.Rev. 46, 1001 (1934).
- [15] D.M.Ceperley and B.J.Alder, Phys.Rev.Lett. 45, 566 (1980)
- [16] J.P.Perdew and A. Zunger, Phys.Rev. B 23, 5048 (1981).
- [17] L. Hedin and B. Lundqvist, J. Phys. C 4, 2064 (1971).
- [18] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 45, 13244 (1992).
- [19] J. P. Perdew , J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pedreson, D. J. Singh
- and C. Fiolhais, Phys. Rev. B 43, 6671 (1992).
- [20] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [21] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 33, 8800 (1986).
- [22] J. P. Perdew in 'Electronic Structure of Solids', Academie Verlag, Berlin, 11(1991).
- [23] E. Engel, S.H. Vosko, Phys. Rev. B 47, (1993) 13164.
- [24] F.Tran and P.Blaha, Phys Rev.Lett 102, 226401 (2009).
- [25] Z. Wu and R. E. Cohen, Phys. Rev. B 73(2006) 235116.
- [26] A. D. Becke and E. R. Johnson, J. Chem. Phys. 124, 221101 (2006).



Méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW)

III.1. Introduction

Afin de mieux comprendre les propriétés électroniques, optiques, thermiques et mécaniques des matériaux, plusieurs méthodes de calcul des structures électroniques ont été élaborées et mises à la disponibilité de tout chercheur physicien, chimiste ou biologiste :

- Les méthodes *empiriques* pour lesquelles les calculs nécessitent des résultats expérimentaux.
- Les méthodes *semi-empiriques* pour lesquelles les calculs nécessitant à la fois des résultats expérimentaux et des données fondamentales.
- Les méthodes *ab-initio* pour lesquelles les calculs nécessitent seulement les données fondamentales.

Ces dernières années, les chercheurs ont développé des méthodes basées sur des concepts théoriques appelées les méthodes de *premier principe*, parmi lesquelles on peut citer trois groupes de méthodes pour la résolution de l'équation de *Schrödinger* et basées sur la *théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)* :

- Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (*LCAO*) [1, 2], utilisables, par exemple, pour les bandes «d» des métaux de transition.
- Les méthodes dérivées des *ondes planes orthogonalisées (OPW)* [2, 3] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples.
- Les méthodes cellulaires du type *ondes planes augmentées (APW)* [4] et la méthode de la fonction de *Green* de *Korringa*, *Kohn* et *Rostoker(KKR)* [5, 6] applicables à une plus grande variété de matériaux.

Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [7] : Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales « Muffin-Tin » linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

III.2. La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) :

La méthode LAPW (linearized augmented plane wave), développée par Andersen [7], est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [4, 8].Rappelons en premier lieu les bases de la méthode APW.

Chapitre III

III.2.1. La méthode des ondes planes augmentées (APW) :

En 1937, Slater expose la méthode APW (augmented plane wave) dans son article **[4]**. Au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme «Muffin-Tin » (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon Rα. Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : Solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle (**Figure III.1**)



Figure. III.1. Potentiel « Muffin-Tin » (MT)

La fonction d'onde s'écrit de la forme suivante :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\alpha}} \sum_{G} C_{G} e^{i(G+K)r} & r > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} A_{lm} U_{l}(r) Y_{lm}(r) & r < R_{\alpha} \end{cases}$$
(III-1)

Où R_{α} représente le rayon de la sphère M_T , Ω le volume de la cellule, C_G et A_{lm} les coefficients du développement la fonction.

D'où $U_l(r)$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme:

$$\left\{-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l\right\} r U_l(r) = \mathbf{0}$$
(III-2)

V(r) représente le potentiel Muffin-Tin et E_l l'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales définies par (**II.2**) sont orthogonales à tout état propre du coeur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [7] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2rU_2}{dr^2}$$
(III-3)

Où U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 . Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (II.3) et en l'intégrant par partie.

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

Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau. Pour assurer la continuité de la fonction $\phi(r)$ à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques, nous trouvons que :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^{l}}{\Omega^{1/2} U_{l}(R_{\alpha})} \sum C_{G} j_{l} (|K + g|R_{\alpha}) Y_{lm}^{*}(K + G)$$
(III-4)

 j_l est la fonction de Bessel donné par : $\boldsymbol{j}_l(\boldsymbol{x}) = \sqrt{\frac{\pi}{2x}} \boldsymbol{j}_{l+\frac{1}{2}}(\boldsymbol{x})$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergie E_l sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APWs).

Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_l . En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice G. Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (II.4). En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_\alpha(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling[9] et par Andersen [7]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\phi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des

fonctions radiales U_l (R_α) et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}(r)$.donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

III.2.2. Principe de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode FP-LAPW, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales U_l (R_{α}) Y_{lm}(r) et de leurs dérivées $\dot{U}_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode APW (II.2) et la fonction doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l\right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r)$$
(III-5)

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

$$\boldsymbol{\Phi}(\boldsymbol{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\alpha}} \sum_{G} C_{G} e^{i(G+K)\boldsymbol{r}} & \boldsymbol{r} > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_{l}(\boldsymbol{r}) + B_{lm}(\boldsymbol{r}) \dot{U}_{l}(\boldsymbol{r})] Y_{lm}(\boldsymbol{r}) & \boldsymbol{r} < R_{\alpha} \end{cases}$$
(III-6)

Où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction $\dot{U}_l(r)$ et sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères. Les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. En effet, si El diffère un peu de l'énergie de bande E, une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW constituées d'une seule fonction radiale. Par conséquent, la fonction Ul *peut* être développée en fonction de sa dérivée $\dot{U}_l(r)$ et de l'énergie El.

$$U_{l} = U_{l}(E_{l}, r) + (E - E_{l})\dot{U}_{l}(E, r) + O((E - E_{l})^{2})$$
(III-7)

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

La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère de MT. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit elle, les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode FPLAPW entraine une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E-E_1)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E-E_1)^4$. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul E_1 , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque ceci 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.

Takeda et Kubler [10] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs (N-1) dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre E_{li} de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode LAPW standard pour N=2 et E_{ll} proche de E_{l2} , tandis que pour N>2 les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh [11] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cut-off des ondes planes.

III.2.3. Les rôles des énergies de linéarisation (E1) :

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

La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible.

Finalement, il faut remarquer que les divers E_l devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes et pour un calcul précis de la structure électronique, E_l doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même *l*.

III.2.4. Le développement en orbitales locales :

Le développement de la méthode LAPW consiste en une modification des orbitales locales de sa base afin éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres. L'idée principale est de traiter toutes les bandes avec une seule fenêtre d'énergie en particularisant l'état de semicoeur. Plusieurs propositions ont été faites par Takeda [10], Smrcka[12], Petru [13] et Schanghnessy [14]. Récemment Singh [15] a proposé une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions. Où les coefficients Cm sont de la même nature que les coefficients Am et Bm

précédemment définis. Par ailleurs, cette modification diminue l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence.

$$\phi_{lm} = \left[A_{lm} U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_{1,l}) + C_{lm} U_l(r, E_{2,l}) \right] Y_{lm}(r)$$
(III-8)

Où les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} précédemment définis. Par ailleurs, cette modification diminue l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence.

III.2.5. La méthode LAPW+LO :

Dans notre cas le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. L'idée principale est de traiter toutes des bandes avec une seule fenêtre d'énergie. Singh [15] a proposé une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions ce qui donne naissance à la méthode LAPW+LO:

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_{\alpha} \\ \left[A_{lm} U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_{1,l}) + C_{lm} U_l(r, E_{2,l}) \right] Y_{lm}(r) & r < R_{\alpha} \end{cases}$$
(III-9)

III.2.6 La méthode APW+lo :

Le problème de la méthode APW était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode LAPW+Lo, au prix d'un plus grand ensemble de fonctions de base.

Récemment, une approche alternative est proposée par Sjösted et al**[16]** nommée la méthode APW+lo. Dans cette méthode, l'ensemble des fonctions de base sera indépendant en énergie et a toujours la même taille que celui de la méthode APW. Dans ce sens, APW+lo combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. L'ensemble des fonctions de base de APW+lo contient les deux types de fonctions d'ondes. Les premières sont des ondes planes augmentées APW, avec un ensemble d'énergies E_l fixées :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{2} \sum_{G} C_{G} e^{i(G+K)} & r > R_{\alpha} \\ \frac{\Omega^{2}}{\sum_{lm} A_{lm} U_{l}(r) Y_{lm}(r)} & r < R_{\alpha} \end{cases}$$
(III-10)

Le deuxième type de fonctions sont des orbitales locales (lo) différentes de celle de la méthode LAPW+LO, définies par :

$$\phi(r) = \begin{cases} \mathbf{0} & r > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm}(r) \dot{U}_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r < R_{\alpha} \end{cases}$$
(III-11)

Dans le calcul, une base mixte LAPW et APW+lo peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre l. En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états 3d des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base APW+lo et le reste avec une base LAPW [17].

III.2.7. Le concept de la méthode FP-LAPW :

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW) [18] aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourrier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom Full-Potential. Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développe sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{k} V_{k} e^{ikr} & r > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_{\alpha} \end{cases}$$
(III-12)

De la même manière, la densité de charge est développée sous la forme :

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_{k} \rho_{k} e^{ikr} & r > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_{\alpha} \end{cases}$$
(III-13)

III.3. Description générale du code de simulation WIEN2k

Le code de simulation WIEN a été développé à l'institut de Chimie des Matériaux à l'université Technique de Vienne et publié par Blaha P., Schwarz K., Sorintin P. et Trickey [19]. Ce code a permis de traiter avec succès les systèmes supraconducteurs à hautes températures [20], les minéraux [21], les surfaces des métaux de transition [22], les oxydes non ferromagnétiques [23], les molécules ainsi que le gradient du champ électrique [24].

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 et WIEN97[25]). Nous avons utilisé la version WIEN2k (année 2000) qui a subi une amélioration notable, particulièrement en termes de vitesse, d'universalité (multi-plateformes), et de convivialité (interface utilisateur) [26].

Le package WIEN2k est écrit en FORTRAN90 et fonctionne sous un système d'exploitation UNIX (LINUX dans notre cas, qui est la version d'UNIX disponible sur les ordinateurs personnels PC à microprocesseurs Intel). Il est constitué de plusieurs programmes indépendants qui exécutent des calculs de structure électronique dans les corps solides en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de densité (*DFT*). Plusieurs propriétés des matériaux peuvent être calculées avec ce code, parmi lesquelles :

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

• L'algorithme du WIEN2k :

Le déroulement et l'utilisation des différents programmes du WIEN2k sont illustrés dans le diagramme suivant (**Figure III.2**). La première étape de calcul est l'initialisation qui consiste à exécuter une série de petits programmes auxiliaires qui vont produire des entrées pour les programmes principaux.

On commence dans un sous-répertoire correspondant à notre cas et on définit la structure dans *cas.struct*. On peut effectuer l'initialisation par la commande de ligne *init_lapw*, qui exécute la suite de sous-programmes suivants :

- <u>NN</u>: est un sous-programme qui énumère les distances entre plus proches voisins jusqu'à une limite spécifiée (définie par un facteur de distance f, d'habitude pris égal à2) et qui donc aide à déterminer la valeur du rayon de la sphère atomique. En outre, il permet un contrôle additionnel très utile du fichier de structure *cas.struct* (équivalence des atomes). Le fichier de sortie de ce sous-programme est appelé *cas.outputnn*.
- SGROUP : détermine le groupe spatial (space group) de la structure qui est définie dans le fichier *cas.struct*, et rend en sortie le fichier *cas.struct-sgroup*.
- SYMMETRY : est un programme qui énumère les opérations de symétrie du groupe spatial de notre structure à partir des informations contenues dans le fichier *cas.struct* (type de réseau, positions atomiques, etc.), et détermine le groupe ponctuel des

différents emplacements atomiques, et les matrices des opérations de rotation correspondantes.

- LSTART : produit des densités électroniques des atomes libres et détermine comment les différentes orbitales seront traitées dans les calculs de structure de bande (c'est-àdire on choisit la méthode 5 (LSDA, Perdew et Wang 92), 13, 14 (deux GGA Perdew et al 96, et Perdew et al 92, respectivement). De plus ce sous-programme demande l'énergie de coupure (cut-off) qui sépare les états du coeur de ceux de valence, habituellement prise égale –6,0 Ry [26].
- KGEN : génère une maille de points K dans la partie irréductible de la première zone de Brillouin (Z.B.). On spécifie le nombre des points K dans toute la 1ère Z.B.
- DSTART : produit une densité initiale pour le cycle SCF (cycle auto-cohérent ou'self-consistent') par une superposition de densités atomiques produites dans le sous-programme LSTART.

L'initialisation du calcul ayant ainsi créé toutes les entrées pour le cycle SCF, le processus est alors lancé et itéré jusqu'à la convergence de la solution. Ce cycle, qui peut être invoqué par la commande de ligne *run_lapw*, est constitué de cinq sous-programmes :

- LAPW0 (POTENTIEL) : est un sous-programme qui calcule le potentiel comme la somme du potentiel de Coulomb VC et du potentiel d'échange et corrélation Vxc ; il utilise la densité d'électrons totale comme input. LAPW0 divise l'espace en une sphère MT (muffin-tin) et une région interstitielle, et calcule le potentiel d'échange et corrélation numériquement sur une grille (grid).
- LAPW1 (BANDES) : est un sous-programme qui trouve l'Hamiltonien, la matrice de chevauchement, les valeurs propres et les vecteurs propres (ces sorties sont enregistrées dans le fichier *cas.vector*) par une méthode de diagonalisation ; cette dernière consomme la plus grande partie du temps de calcul.
- LAPW2 (RHO) : utilise le fichier *cas.vector*; il calcule l'énergie de Fermi, les expansion des densités d'électron de valence constituées des densités d'électrons à l'intérieur de chaque sphère MT (exprimée par des harmoniques sphériques) et dans la région interstitielle (exprimée par une série de Fourier).
- > **LCORE** : calcule les états du cœur de la partie sphérique du potentiel [26].
- MIXER : est un sous-programme dans lequel les densités d'électron du coeur, des états de semi-cœur (l'essentiel de leur charge est confiné à l'intérieur de la sphère atomique mais quelques pourcents sont en dehors de cette sphère), et des états de

valence sont ajoutées pour produire la nouvelle densité totale [26] qui sera utilisée à l'itération suivante.

Habituellement, le processeur dépense une petite partie seulement de son temps dans l'exécution des sous-programmes LAPW0, LCORE et MIXER ; la majorité du temps d'exécution est passé dans les sous-programmes LAPW1 et LAPW2.

Le fichier *cas.scf 0* est produit après la convergence du cycle SCF et contient l'énergie totale calculée (à la fin du fichier).



Figure III.2. L'organigramme du code WIEN2k.[27]

Références :

- [1] F. Bloch, Z. Phys. 52, 555(1928).
- [2] J.C. Slater, « Quantum Theory of Molecules and Solids », V2, Ch. 8 (1965).
- [3] C. Herring, *Phys. Rev.* 57, 1169 (1940).
- [4] J.C. Slater, *Phys. Rev.* **51**, 846 (1937).
- [5] J. Korringa, *Physica***13**, 392 (1947).
- [6] F.S. Ham, B. Segall, *Phys. Rev.* **124**, 1786 (1961).
- [7] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [8] J.C. Slater, Advences in Quantum Chemistry 1, 35 (1964).
- [9] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5, 2041 (1975).
- [10] T. Takeda and J. Kubler, J.Phys. F 5, 661 (1979).
- [11] D. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991).
- [12] L. Smrcka, Czech. J. Phys. B 34, 694 (1984).
- [13] J. Petru and L. Smrcka, Czech. J. Phys. B 35, 62 (1985).
- [14] D.J. Shaughnessy, G.R. Evans and M.I. Drby, J. Phys. F 14, 1671(1987).
- [15] D.J. Singh, « *Planewaves, pseudopotentials and the LAPW methode*» Kluwer Academic, Washinton (1994).
- [16] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, Solid State Commun. 114, 15 (2000).
- [17] G.H.K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordström, Phys. Rev. B. 64, (2001).
- [18] D. R Hamann, Phys. Rev. Lett. 212, 662 (1979).
- [19] P. Blaha, K. Schwarz and R. Augustyn, *Computer Code WIEN93*, TechnicalUniversity (1993).
- **[20]** K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl and P. Blaha, "Charge distribution and electric-field gradients in YbaCuO", Phys. Rev. B, 42, 2051 (1990).
- [21] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, "Ab initio calculation of electric-field-gradient tensors of forsterite", *Am. Mineralogist*, **81**, 545 (1996).
- [22] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke and M. Scheffler, "Frustrated H-induced instability of Mo (110)", Phys. Rev. Lett., 74, 1387 (1995).
- [23] X. G. Wang, W. Weiss, Sh. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R.Schlögl and M. Scheffler, "The hematite (α -Fe2O3) (0001) surface: Evidence for domains of Distinct chemistry", Phys. Rev. Lett., 81, 1038 (1998).
- [24] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, "Determination of the nuclear quadrupole moment of 57Fe", Phys. Rev. Lett., 75, 3545 (1995).
- [25] P. Blaha, K. Schwarz, P. Dufek and J. Luitz, WIEN97, Technical University, Vienna, (1997).
- [26] P Blaha, K. Schwarz, et al, Wien2k, an Augmented Plane Wave Plus Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Austria (2001).
- [27] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz: WIEN2k userguide (2013).



Résultats et discussions

IV.1 Introduction

Les composés ABC₂ à base des terres rares, notamment ceux à base d'yttrium, ont attiré l'attention de plusieurs chercheurs dans travaux expérimentaux et théoriques. Ils ont montré leur importance dans plusieurs domaines d'application tels que : diagramme de phase [1], magnétique [2], semi-conducteur [3], photovoltaïque [4], thermodynamique [5], dynamique de réseau [6], etc

Ces études ont montré que l'avantage de ces matériaux réside dans le fait qu'ils ont des propriétés physiques très variées et qu'ils cristallisent dans plusieurs types de structures (tétragonale, orthorhombique, hexagonale, etc.) [7]. Ces matériaux sont également très sensibles aux variations de température et de pression [8], ce qui montre également que leurs comportements physiques sont très variés en fonction des variations thermodynamiques [9].

M. Elamin Ketfi et al. [10] ont étudié les propriétés opto-électroniques, thermodynamiques et d'émission d'électrons de CuYZ₂ (Z = S, Se et Te), ils ont découvert qu'il s'agit de semi-conducteurs d'applications optoélectroniques prometteuses. Jan-Hendrik Pöhls et al. [11] ont fait une analyse détaillée des interactions de van der Waals des composés thermoélectriques XYZ₂ (TmAgTe₂, YAgTe₂ et YCuTe₂), ils ont étudié leurs propriétés thermo-électriques en utilisant des équations de transport semi-classiques de Boltzmann. Daifeng Zou et al. [12] ont montré que CuGaTe₂ a de bonnes propriétés thermoélectriques, leur travail contient également une étude détaillée sur ses propriétés vibrationnelles de réseau.

LD Gulay et al. [13] ont réalisé une étude expérimentale détaillée en utilisant la diffraction des rayons X sur poudre qui montre la structure cristalline de YCuS₂. Les constantes de réseau trouvées (a_0 , b_0 , c_0) sont proches de celles de la structure de type ErAgSe₂ (du groupe d'espace P2₁2₁2₁) [14], ce qui a montré que cette structure est la plus probable par rapport à celle de CuYS₂ du groupe d'espace Pnma. Récemment, un autre travail a été réalisé par ChengwuXie et al. [15] qui ont étudié les phonons de surface nodaux de YCuS₂ dans la structure du groupe d'espace P2₁2₁2₁, leurs résultats montrent qu'il est dynamiquement stable dans cette structure.

Les chercheurs s'intéressent de plus en plus aux propriétés ; électronique, optique et magnétique des composés de base de Yttrium et Erbium, de structure chalcopyrite (Y, Er– $IV-V_2$). Pour cette raison, les propriétés ; structurelles, élastiques, électroniques, mécaniques et optique de ces composés ternaire YBX₂ et ErAgX₂ vont être calculé dans cette étude.

Malgré l'importance de ces composés, ils ne sont pas bien connus. Aucune étude expérimentale et théorique n'a identifié la structure cristalline chalcopyrite de ces composés encore. Cependant, il est possible de trouver quelques études théoriques sur les propriétés structurales et électroniques de groupe d'espace P-42₁m et P2₁2₁2₁.

Nous présentons dans ce chapitre les principaux résultats obtenus tels que les propriétés structurales (paramètres de réseau, le paramètre interne, le module de rigidité et sa dérivée), les propriétés électroniques (structure de bandes et densité d'états électronique) et les propriétés optiques (constante diélectrique, réflectivité, conductivité, l'absorption et l'indice de réfraction) et les propriétés thermiques des composés ABX₂ (A=Y, Er ;B=Ag, Cu ; X=S, Se, Te)dans la phase chalcopyrite (I-42d).

IV.2. Détails de calcul

Pour atteindre les principaux objectifs de ce travail, plusieurs approches théoriques et techniques ont été adoptées. Pour étudier les propriétés considérées dans ce travail, la détermination des fichiers de structure est le point de départ, pour les structures de groupe d'espace I-42d, $P\overline{4}2_1m$ et I4₁/amd de la chalcopyrite, les positions atomiques ont été tirées à partir des travaux antérieurs [16,17], pour la structure du groupe d'espace $P2_12_12_1$ et I4₁/amd, les fichiers de structure ont été considéré à partir de la base de données du projet des matériaux [18]. Le présent travail a été principalement réalisé par la méthode FP-(L) APW+lo[19,20] implémentée dans le code WIEN2k [21-23], notamment pour les propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques.

Pour cette méthode, et après avoir défini les fichiers de structure des deux matériaux étudiés de chaque une, Nous choisissons $\ell_{max} = 10$ comme coupure maximale pour la fonction d'onde interne du moule à muffins, qui est représentée par l'expansion des harmoniques sphériques, et l'extérieur (la région interstitielle) par l'expansion en série de Fourier. La valeur de $R_{min}K_{max}$ (R_{min} représente le plus petit rayon muffin-tin et K_{max} représente la plus large valeur choisie pour le vecteur d'onde des fonctions ondes planes), qui représente l'énergie de coupure et le nombre de points sélectionnés pour échantillonner la première des différentes phases magnétiques (AFM, FM et NM). Les « K-Points »de la zone de Brillouin sont regroupés dans **le Tableau IV.1**. Il contient également différentes valeurs des rayons RMT muffin-tin choisis pour les différentes atomes formant les composés étudiés, et ces valeurs sont également maintenues pour les différentes phases magnétiques afin de mieux prédire les phases les plus stables. GGA-PBE **[24]** a été choisi pour le potentiel d'échange-corrélation. Le maillage de la zone de Brillouin **[25]** dépend de

la taille des structures (systèmes) et du nombre d'opérations de symétrie de chacune d'elles, donc, pour les structures P2₁2₁2₁, I $\overline{4}$ 2d et P $\overline{4}$ 2₁m, nous avons respectivement choisi 600, 1000 et 850 k points. L'énergie totale des calculs SCF a été adoptée pour une convergence énergétique de 10⁻⁵ Ry. Les configurations électroniques pour les chalcopyrites YAgX₂ (X=Se,Te) et ErAgX₂ (X=Se,S) à l'état fondamental sont : Y :[Kr] 5s² 4d¹, Ag :[Kr] 5s¹ 4d¹⁰, Se :[Ar] 4s² 3d¹⁰ 4p⁴, S :[Ne] 3s² 3p⁴ et Er :[Xe] 6s² 4f¹².

				RMT					
Composé	Phase	R _{min} K _m	_{ax} K _{point}	Y	Ag	Te	Se	Er	S
YAgTe ₂	AFM	8.00	600	2.21	2.26	2.31			
	FM		1000						
	NM		1000						
YAgSe ₂	AFM		600						
	FM	8.00	1000	1.9	2.3		2.1		
	NM		1000						
	AFM		600						
ErAgSe ₂	FM	8.00	1000		2.4		2.35	2.5	
	NM		1000						
ErAgS ₂	AFM		600						
	FM	8.00	1000		2.3			2.4	2.05
	NM		1000						

Tableau.IV.1. Nombre de K-Points, $R_{min}K_{max}$ et les rayons muffin-tin RMT choisis pour les paramètres d'entrée pour les différentes phases magnétiques étudiées « AFM, FM et

NM »

IV.3. Etude des chalcopyrites ternaires

IV.3.1. Propriétés structurales des composés ternaires

Les composés ABC₂ cristallise sous condition ambiante (température et pression) en ayant une structure tétragonale, Ce travail consiste à comparer cette dernière structure avec d'autres structures possibles, telles que la chalcopyrite dans le groupe d'espace I-42d et la tétragonale dans le groupe d'espace $P\overline{4}2_1m$, I4₁/amd et pour la structure du groupe d'espace $P2_12_12_1$. Le but de cette comparaison est d'identifier d'éventuelles transitions de phase entre ces structures. Pour ces différentes structures et confirmant que la phase structurale la plus
stable est celle du groupe d'espace $P\overline{4}2_1m$ et $I4_1/amd$, ces courbes sont été obtenus après une relaxation des paramètres internes [26] et une optimisation des rapports b/a et c/a pour la structure orthorhombique du groupe d'espace $P2_12_12_1$ et de toutes les structures étudiées respectivement.

Les Figures.IV.(5-8) nous montrons l'énergie totale calculée en fonction du volume pour les structures chalcopyrites et tétragonales des composés YAgSe₂,YAgTe₂ et ErAgS₂, ErAgSe₂ Pour les systèmes cristallins des chalcopyrites, les constantes de réseau calculées (le rapport c/a, la distorsion tétragonale $\eta = c/2a$, le paramètre interne μ , le volume d'équilibre V₀, le module de compressibilité B₀ et sa dérivée de pression B') sont illustrées dans le **Tableau. IV.2**. On peut voir clairement quelles phases P-42₁m et I4₁/amd sont en bon accord avec les résultats expérimentaux disponibles [16,27] et d'autres résultats théoriques. On remarque que, pour un volume relativement plus important, on retrouve la structure chalcopyrite du groupe spatial I-42d, ce résultat montre la présence d'éventuelle des transitions de phase structurelles entre ces structures. L'ajustement de ces courbes de variation E=f(V) par l'une des équations d'états EOS (Murnaghan EOS a été utilisé pour ce travail [28]) permet la détermination de plusieurs paramètres structuraux tels que les constantes de réseau (a₀, b₀ et c₀), le module de masse B₀ ainsi que sa dérivée de pression. La courbe obtenue est ajustée à l'équation d'état de Murnaghan donnée par l'expression suivante :

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

Où *E* est l'énergie totale, E_0 est l'énergie de l'état fondamental, *B* est le module de compressibilité, *B'* est la dérivée première du module de compressibilité, V est le volume de la maille et V₀ est le volume d'équilibre. Les paramètres structuraux d'équilibre calculés et les données théoriques (**Tableau.IV.1**). Une concordance raisonnable de nos résultats avec ceux de la littérature est observée.

La **Figure. IV.10** représente les transitions de phase entre les trois structures étudiées, YAgSe₂, YAgTe₂ et ErAgS₂. À l'aide du logiciel Vesta **[29]**, nos calculs montrent clairement les transitions de phase entre les trois structures étudiées, en indiquant les valeurs des pressions de transition entre chacune des deux phases structurales. À nos connaissances, aucune donnée théorique et expérimentale sur les structures chalcopyrites de ces composés n'est disponible pour la comparer aux travaux actuels.



Figure IV.1. La variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire du composé chalcopyrite YAgTe₂



Figure IV.2. La variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire du composé chalcopyrite YAgSe₂

[•] Page | 57



Figure IV.3. La variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire du composé chalcopyrite ErAgSe₂



Figure IV.4. La variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire du composé chalcopyrite ErAgS₂

⁻ Page | 58



Figure IV.5. Variations de l'énergie de la cellule unitaire (unité de formule) en fonction de volume pour les trois structures étudiées (P2₁2₁2₁, I-42d et I4₁/amd) de YAgSe₂.



Figure IV.6. Variations de l'énergie de la cellule unitaire (unité de formule) en fonction de volume pour les deux structures étudiées (I-42d, P-42₁m) de YAgT₂.



Figure IV.5. Variations de l'énergie de la cellule unitaire (unité de formule) en fonction de volume pour les deux structures étudiées ($I4_1/amd$, I-42d) de $ErAgS_2$



Figure IV.7 Variations de l'énergie de la cellule unitaire (unité de formule) en fonction de volume pour les deux structures étudiées (P2₁2₁2₁, I-42d) de ErAgSe₂

	Phase	a ₀ (Å)	c ₀ (Å)	μ(Å)	η	B(GPa)	$E_0(Ry)$
	NM	6.59	13.68	0.269	1.03	39.49	-89187.777130
YAgTe ₂							
	FM	6.59	13.69	0.269	1.03	39.43	-89187.777104
		6.61	12 69			20.28	90197 777090
	AUW	0.01	15.00			39.30	-07107.777009
	NM	6.18	13.09	0.254	1.05	45.58	-54254.617471
YAgSe ₂							
0 -	FM	6.17	13.07	0.254	1.05	42.32	-54254.617026
	AFM	6.17	13.07		1.05	42.36	-54254.617032
	NM	5.96	13.96	0.250	1.14	41.09	-93110.470371
ErAgSe ₂		<i>C</i> 00	12.40	0.250	1 1 4	40.22	02110 725107
	FIVI	0.09	13.40	0.250	1.14	40.33	-95110.755197
	AFM	6.09	13.40		1.14	40.28	-93110.7508015
	NM	5.25	13.60	0.262	1.29	51.56	-76862.235566
ErAgS ₂							
0	FM	5.51	13.23	0.262	1.20	52.73	-768862.400957
	AFM	5.44	13.06		1.20	54.27	-76862,5131623
							-

Les valeurs en gras représentent la phase magnétique la plus stable. Tableau. IV.2. Paramètres des mailles $(a_0 \text{ et } c_0)$), le paramètre interne u, le module de compressibilité $B_0(GP)$ et l'énergie totale de la maille élémentaire E_0 des composés chalcopyrites étudiées.

On note, l'absence des résultats calculés antérieurement pour faire la comparaison aux nos calculs pour les trois structures des groupes d'espace I $\overline{4}2d$, I 4_1 /amd et P $\overline{4}2_1$ m

Chapitre IV

Composé	Phase	a ₀ (Å)	b ₀ (Å)	c ₀ (Å)	B(GPa)	E ₀ (Ry)
YAgTe ₂	NM	7.18	7.18	4.713	48.11	-89187.902140
<i>P-42</i> ₁ <i>m</i>	FM	7.19	7.19	4.70	49.00	-89187.901824
<i>No</i> (113)	AFM	4.72	4.72	7.20	51.6	-89187.901879
	Expérimentale	7.154 ^{a,b}	7.154 ^{a,b}	4.604 ^{a,b}		
	Autres calculs	7.126 [°]	7.126 [°]	4.742 [°]		
YAgSe ₂	NM	8.20	8.20	12.03	60.41	-108509.267587
I4 ₁ /amd	FM	8.16	8.16	11.97	60.35	-108509.267574
<i>No</i> (141)	AFM	4.86	4.86	7.36	51.8	-108508.737316
YAgSe ₂	NM	4.29	6.85	13.85	61.55	-108509.356285
$P2_12_12_1$	FM	4.18	7.11	13.59	60.89	-108509.345938
NU(19)	Expérimentale	4.28 ^d	6.85 ^d	13.86 ^d		
ErAgS ₂	NM	5.432	5.4328	14.298	50.38	-186220.720337
I4 ₁ /amd	FM	5.446	5.432	14.495	53.84	-186221.185554
No(141)	AFM	5.434	5.434	14.464	53.55	-186221.189965
	Expérimentale					
ErAgSe ₂	NM	4,262	6,727	13,77	55.73	-186220.925214
$P2_{1}2_{1}2_{1}$	FM	4,281	6,784	13,40	85.34	-186221.432401
No(19)	AFM	4.28	6.791	13.73	55.42	-186221.432959
	Expérimentale	4.18 ^e	6.68 ^e	13.79 ^e		
	Autres calculs	4.18 ^{f,g}	6.68 ^{f,g}	13.79 ^{f,g}		

Les valeurs en gras représentent la phase magnétique la plus stable. Tableau. IV.3. Paramètres des mailles $(a_0 \text{ et } b_0, c_0)$, le module de compressibilité B_0 et l'énergie totale de la maille élémentaire E_0 des composés tétragonale et orthorhombiques étudiés.

^aRéf[16] ^bRéf[30] ^cRéf[31] ^dRéf[32] ^eRéf[33] ^fRéf[34] ^gRéf[35].

IV.3.2 Pressions de transition

Il existe une méthode simple pour obtenir la pression de transition à température nulle pour ces composés, la pente de la tangente commune des courbes E-V est représenté sur **la Figure.IV.9** (a), (b) et (c). Nous pouvons obtenir avec précision raisonnable les pressions de transition de phase de la structure chalcopyrite (I-42d) vers la structure de sel gamme. Les valeurs de ces pressions sont -4.04, -3.84 et (65.45 ; -2.70) GPa pour YAgTe₂ ($P\bar{4}2_1m$), ErAgS₂ (I4₁/amd) et (I4₁/amd, P2₁2₁2₁) respectivement.

Cette dernière méthode peut être assez difficile pour calculer les pentes, et donc pour déterminer la structure la plus stable à pression et température finies, l'énergie libre de Gibbs peut s'écrire :

$$G = E + PV - TS \tag{IV.2}$$

doit être prise en compte. Cependant, dans notre calcul, nous ne considérons pas les effets de la température, donc le dernier terme est négligé, donc on va utiliser l'enthalpie

(IV.3)

A une pression donnée, la structure est stable, où l'enthalpie est à sa valeur la plus basse, et on calcule la pression (P_t) à laquelle l'enthalpie des deux phases est égale .

La figure IV.9 montre comment il est possible théoriquement d'utiliser ces types d'informations en utilisant la DFT pour prédire l'existence de transformations de phase induites par la pression. En utilisant la différence obtenue d'énergie libre de Gibbs ($\Delta G=0$) à la même grille de pression, À T=0, nos résultats prédisent une possible transition de phase induite par la pression de la structure du groupe d'espace I $\overline{4}2d$ à P $\overline{4}2_1m$ on est d'environ -4.04 GPa pour YAgTe₂, tandis que celui la pression de la structure de groupe d'espace I $\overline{4}2d$ à I4₁/amd est d'environ -3.84 GPa pour ErAgS₂, et pour YAgSe₂ la pression de la structure du groupe d'espace I $\overline{4}2d$ à P2₁2₁2₁ et de P2₁2₁2₁ à I4₁/amd une pression d'environ 65.45 et -2.7 GPa respectivement.

> Energie de formation

Pour confirmer la stabilité mécanique, nous avons procédé à la détermination de la stabilité chimique en calculant les énergies cohésives Ec et de formation E_f selon les équations [36,37] :

$$E_f = E_{Tot} (ABX_2) - (lE_{Bulk}^A + mE_{Bulk}^B + nE_{Bulk}^X)$$
(IV.4)

$$E_{c} = \frac{E_{Tot}(ABX_{2}) - (lE(A) + mE(B) + nE(X))}{l + m + n}$$
(IV.5)

où E représente l'énergie du composé et de chaque atome du composé, d'autre part, l, m et n représentent le nombre des atomes du composé. **Tableau.IV.4** regroupe les valeurs des composés ABX_2 (A=Y,Er;B=Ag; X=Te,Se,S) respectivement. La valeur négative de l'énergie de formation implique que les matériaux énergétiquement stable et exothermique et peut donc être synthétisé expérimentalement et il peut être fabriqué dans des conditions de laboratoire.

L'énergie cohésive reflète de la force qui relie atomes ensemble à l'état solide et est plus descriptif dans étude de la stabilité de phase. La valeur négative de cette dernière garantie la stabilité physique de ces composés contre décomposition.

	YAgTe₂	YAgSe₂	ErAgSe ₂	ErAgS₂
$E_{ m F}$ (Ry)	-1.78	-2.20	-1.84	-2.46
$E_{C}(Ry)$	-0.22	-0.27	-0.23	-0.30

Tableau. IV.4. calcul de l'énergie de formation et les énergies cohésives en utilisant l'approximation GGA .



Figure.IV.9. Variation des enthalpies en fonction de la pression hydrostatique pour(a) YAgTe₂ et (c) ErAgS₂ en chalcopyrite et structures de tétragonale et (b) YAgSe₂ 1-chalcopyrite et structure orthorhombique 2- orthorhombique et structure tétragonale. La flèche marque la pression de transition calculée Pt.



Figure.IV.10. Représentation des transitions de phase entre les trois structures étudiées de YAgSe₂, YAgTe₂, ErAgS₂

IV.3.3 Propriétés Elastiques

Pour déterminer la stabilité mécanique et la durabilité aux forces extérieures de nos composés, toutes les constantes élastiques (Cij) ont été calculées. Il est bien connu qu'il existe six constants élastiques indépendants pour tout système cristallin tétragonal[38] (**Tableau. IV.5**). Afin de déterminer la stabilité mécanique des composés, les critères de stabilité de Born-Huang [39] ont été vérifiés selon les inégalités (IV.4). À cet égard, on peut dire que nos composés sont mécaniquement stables.

$$C_{ii} > 0 \text{ pour i} = 1, 2, 3, \dots, C_{11} - C_{12} > 0$$
 (IV.6)
 $(C_{33})(C_{11} + C_{12}) - 2(C_{13})^2 > 0$

Plusieurs autres grandeurs mécaniques peuvent être déterminées par les constantes élastiques, notamment le module d'Young E, le module de cisaillement G, le coefficient de Poisson v, le module de compressibilité B. Pour prédire les limites inférieure, supérieure et la valeur moyenne de ces modules, Reuss [40], Voigt [41] et Hill [42] des approximations ont été utilisées, respectivement. Les équations nécessaires pour calculer les modules mentionnés d'un cristal tétragonale sont données explicitement dans les équations suivantes [43] :

$$B_V = \frac{1}{9} [2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13}]$$
(IV.7)

$$B_R = \frac{(C_{33})(C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}^2}{C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}}$$
(IV.8)

$$G_V = \frac{1}{30} \left[M + 3C_{11} - 3C_{12} + 12C_{44} + 6C_{66} \right]$$
(IV.9)

$$M = C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13} \tag{IV.10}$$

$$G_R = 15 \left[\frac{18B_V}{\left[(C_{33})(C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}^2 \right]^2} + \frac{6}{C_{11} - C_{12}} + \frac{6}{C_{44}} + \frac{3}{C_{66}} \right]^{-1}$$
(IV.11)

$$G = \frac{G_V + G_R}{2} \tag{IV.12}$$

$$B = \frac{B_V + B_R}{2} \tag{IV.13}$$

$$A = \frac{G_{\rm V} + G_{\rm R}}{2} \tag{IV.14}$$

$$E = \frac{9BG}{3B+G}$$
(IV.15)

$$v = \frac{3B - 2G}{6B + 2G}$$
(IV.16)

D'où ; G_R , G_V , B_V et B_R sont respectivement le module de cisaillement, le module de compressibilité des approximations de Voigt et de Reuss Planche.

Les constantes élastiques calculées Cij sont résumées dans le tableau 4, nous pouvons donc les synthétiser puisque les critères de stabilité sont vérifiés. Nous concluons également que nos composés sont plus résistants à la compression unidirectionnelle à la formation cisaillée en raison des valeurs des inégalités C₁₁> C₁₂et C₁₁> C₄₄. Le facteur d'anisotropie Zener montre le degré d'anisotropie élastique dans les solides. On remarque que la valeur de ce facteur est supérieure à l'unité ce qui indique que les alliages sont entièrement anisotropes. A partir du (Tableau. IV.5), la ductilité ou la fragilité de tout matériau peut être déduite à partir du rapport de Pugh (B/G) qui est le rapport du module de compressibilité B et le module de cisaillement G. Il est su que lorsque le rapport de Pugh est supérieur à 1,75 [44], la ductilité du matériau a tendance à augmenter. Pour nos matériaux étudiés, toutes les valeurs obtenues du rapport B/G sont supérieures à la valeur ce qui nous indique que ces matériaux ont une ductilité élevée. La compressibilité de tout matériau peut être comprise à partir de la valeur du coefficient de Poisson (v). Si le coefficient de Poisson atteint 0.5, le composé peut être considéré comme un matériau incompressible [45] et sa valeur peut prendre 0,25 pour les liaisons ioniques et 0,1 pour les liaisons covalentes [46]. Pour nos composés étudiés, le coefficient de Poisson prend des valeurs de 0,33, 0.38, 0.43, 0.36 pour YAgTe₂, YAgSe₂, ErAgS₂, ErAgSe₂ respectivement. Par conséquent, nos matériaux ont une incompressibilité élevée avec un type de liaison presque ionique. On montre que nos matériaux ont une grande anisotropie élastique dans la structure de la chalcopyrite. Ces remarques peuvent être confirmées par l'anisotropie élastique universelle de l'indice A^{u} [47], qui permet de confirmer de façon générale si un composé est élastiquement isotrope ou anisotrope, son équation est donnée par [47] :

$$A^{u} = \frac{5G_{V}}{G_{R}} + \frac{B_{V}}{B_{R}} - 6 \tag{IV. 17}$$

La structure de la chalcopyrite ($\overline{I42d}$) qui a une très grande anisotropie élastique indiquée par la valeur A^u est relativement très grande, Nous pouvons étudier l'anisotropie élastique en analysant tout l'espace 3D de toutes les directions de la variation du module de Young [48-49] afin de comprendre les directions pour lesquelles l'anisotropie élastique est grande ou petite. Dans le **Tableau. IV.5**, nous remarquons que la différence maximale entre les valeurs E_{Max} et E_{min} du module de Young en 3D sont très grandes, ce qui justifie la déformation de la surface de dépendance directionnelle du module de Young. La surface 3D de cette variation est représentée dans la **figure IV.11** en utilisant ELATE, il est à noter que pour un composé dont le module de Young est invariant (isotrope élastique), la surface de dépendance directionnelle est une sphère de rayon E .Alors que, si sa valeur varie avec le changement de direction, la surface se déforme par rapport à la forme sphérique.

Les composés	YAgTe ₂	YAgSe ₂	ErAgS ₂	ErAgSe ₂
C ₁₁	44.10	47.9	49.48	37.25
C ₁₂	36.71	38.9	46.19	28.43
C ₁₃	40.14	43.23	56.42	35.67
C ₃₃	51.25	57.77	100.49	58.9
C ₄₄	30.58	18.26	8.59	16.88
C ₆₆	27.57	13.80	11.51	14.55
$\mathbf{A}^{\mathbf{u}}$	7.40	2.38	3.89	2.06
$\mathbf{B}_{\mathbf{V}}$	41.92	44.92	57.50	36.99
B _R	40.39	43.39	45.75	32.44
$\mathbf{B}_{\mathbf{H}}$	40.94	44.16	51.63	34.72
Gv	19.24	11.94	8.43	11.90
G _R	7.77	8.12	4.83	8.59
G _H	13.50	10.03	6.63	10.25
$\mathbf{E}_{\mathbf{V}}$	50	32.91	24.11	32.253
$\mathbf{E}_{\mathbf{R}}$	21.91	22.94	14.01	23.697
$\mathbf{E}_{\mathbf{H}}$	36.51	27.98	19.08	27.996
E _{max}	71.74	44.60	33.94	42.939
E _{min}	10.46	12.79	5.97	12.669
B/G	3.03	4.05	7.24	3.13

Tableau. IV.5. Constantes de rigidité élastique C_{ij} [GPa], l'élasticité universelle indice d'anisotropie A^U . Valeurs Reuss, Voigt et Hill de : module de compressibilité B [GPa], module de cisaillement G [GPa] et module de Young E [GPa]., maximum E_{max} et minimum E_{min} Valeurs topologiques du module de Young.



Figure IV.11. Représentation 3D de la surface de dépendance directionnelle du module de Young.

IV.3.4. Propriétés Electroniques

L'importance des propriétés électroniques réside dans le fait qu'il permet de déterminer la nature de l'alliage à travers les différents liens existant entre les éléments qui le constituent. Les propriétés électroniques s'intéressent principalement à la structure de bande, la densité partielle (PDOS) et la densité totale d'état (TDOS).

Alors nous avons utilisé la méthode FP-LAPW pour calculer les structures de bande et les densités d'états électroniques (DOS) de YAgTe₂, YAgSe₂ et ErAgSe₂, ErAgS₂.

> Structure des bandes d'énergie et propriétés magnétiques :

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'énergies ou de structure de bandes. Le plus simple rapprochement de la structure de la bande d'énergies pour un composé ternaire chalcopyrite est obtenu par intégration de la structure de bande du zinc blende binaire analogue dans la zone de Brillouin da la chalcopyrite (**Figure IV.12**).

Le volume de la maille élémentaire du réseau chalcopyrite est quatre fois plus grand que celui du zinc blende, tandis que la zone de Brillouin est quatre fois plus petite.

Les **Figures (IV.13 16)** représentent les structures de bandes électroniques calculées le long des lignes de hautes symétries en utilisant GGA-PBE.



Figure. IV 12. La représentation graphique de la première zone de Brillouin pour les deux structures (a) : zincblende et (b) : chalcopyrite.

Le moment magnétique total d'un composé qui a un comportement antiferromagnétique, est un paramètre important pour mieux comprendre la nature de son champ magnétique. Dans cette vue, les moments magnétiques partiels (μ_B) de chaque atome et le moment magnétique total (μ_B) de cette chalcopyrite ont été calculé et illustré dans le **Tableau.IV.5**. Il ressort clairement du tableau que la plus grande contribution au moment magnétique total provient de l'atome Er.

La polarisation magnétique peut nous informer sur le comportement électronique d'un matériau solide et son expression est donnée par [50,51]:

$$P = \frac{\rho^{\uparrow}(\varepsilon_{\rm F}) - \rho^{\downarrow}(\varepsilon_{\rm F})}{\rho^{\uparrow}(\varepsilon_{\rm F}) + \rho^{\downarrow}(\varepsilon_{\rm F})}$$
(IV. 18)

Avec $\rho \uparrow (\varepsilon_F)$ et $\rho \downarrow (\varepsilon_F)$ représentent les densités d'états totales de spin-Up et spin-Dn au niveau de Fermi. D'après le **Tableau.IV.6**, la polarisation magnétique pour les composés ErAgSe₂ et ErAgS₂ est de 0.00 % avec $\rho \uparrow (\varepsilon_F) = \rho \downarrow (\varepsilon_F)$, ce qui confirme un comportement semi-conducteur et antiferromagnétique de ces deux composés. Ces remarques confirment notre analyse par les structures des bandes des différents composés.

	ErAgSe ₂	ErAgS ₂
$\mu_{\mathrm{Er}}(\mu_{\mathrm{B}})$	2.718	2.750
$\mu_{Ag}\left(\mu_{B}\right)$	0.023	0.024
μ_{Se} (μ_B)	0.00	
μ _S (μ _B)		-0.0005
μ _{ΤΟΤ} (μ _B)	0.00	0.00
$\mu_{\text{INIT}}(\mu_{\text{B}})$	0.0023	0.0036
Р	0.00%	0.00%

Tableau IV.6. Valeurs des calculs des moment magnétiques partiels et totaux (μ_B) et la polarisation des composés, du ErAgSe₂ ErAgS₂ en utilisant GGA-PBE



Figure.IV.13.Structure de la bande électronique de ErAgSe₂ obtenues par l'approximation GGA-PBE et mBJ.





⁻ Page | 73



Figure.IV.15. Structure de la bande électronique de YAgTe₂ obtenues par l'approximation GGA-PBE et mBJ



Figure.IV.16. Structure de la bande électronique de YAgSe₂ obtenues par l'approximation GGA-PBE et mBJ.

On définit le gap d'énergie comme la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction. Pour les deux composés YAgTe₂, YAgSe₂, et ErAgS₂, ErAgSe₂, le maximum de la bande de valence (VBM : valence band maximum) et le minimum de la bande de conduction (CBM : conduction band minimum) se trouvent au point de symétrie N et Γ .

D'après les résultats du **Figures (IV.13** \rightarrow **16)**, le calcul de la structure de bande a montré l'existence d'un gap énergétique, direct dans la direction Γ - Γ pour YAgTe₂,YAgSe₂ et un gap indirect dans la direction Γ - H pour les composés ErAgS₂, ErAgSe₂ pour spin up et spin dn, les densités d'états des deux spins sont identiques ce qui confirme le comportement antiferromagnétique de ces deux composés .D'autre part, le niveau de Fermi est au même niveau avec le haut de la bande de valence avec une présence d'un gap d'énergie entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction pour une valeur inférieure à 1 eV, ce qui indique un comportement semi-conducteur de ces deux composés et confirme ce qu'on a mentionné auparavant. Les résultats numériques des gaps énergétiques obtenus sont reportés dans le **Tableau IV.6**.

Composés YAgTe2 YAgSe2 ErAgSe2 ErAgS2	$E_g(eV)$					
Composes		GGA_PBE	TB_mBJ			
YAgTe ₂		1.65	2.11			
YAgSe ₂		1.81	2.56			
FrAaSez	Up	0.19	0.22			
Lingsty	Dn	0.19	0.24			
$ErAgS_2$	Up	0.17	0.77			
2111502	Dn	0.18	0.92			

Tableau IV.7. Les valeurs du gap pour les composés YAgTe₂, YAgSe₂ et ErAgS₂, ErAgSe₂

> Densités d'états électroniques (DOS)

Pour identifier l'origine de chaque bande, nous avons tracé les courbes de la densité d'états électroniques (**DOS**),qui représentent le nombre d'états électroniques en fonction de l'énergie. L'origine des énergies est généralement fixée au niveau de Fermi.

Pour les composés YAgSe₂,YAgTe₂ (Figures. IV.17, 18), on distingue les régions suivantes :

- La première région est située entre (-4.0, 0.00) eV, on remarque qu'il existe une forte participation de l'orbitale p et d de l'atome (Ag) et la deuxième est celle des deux orbitaux ,p pour les atomes (Se) et (Te) et d pour l'atome (Y).
- La deuxième région est située entre (2.00, 7.00) eV. Cette région est dominée par pour les atomes(Y) (Se) et (Te).

Pour les composés ErAgSe₂, ErAgS₂ (Figure. IV.19, 20) :

- La première région est située entre (-4.0, 0.00) eV, on remarque une forte participation de l'orbitale f pour l'atome (Er), l'orbitale d pour (Ag) et p pour les atomes (Se) et (S).
- La deuxième région est située entre (2.00, 7.00) eV. On remarque une faible participation entre, l'orbital d de l'atome (Er) et l'orbital p des atomes (Ag), (Se) et (S).



Figure. IV.17.La densité d'état totale et partielle du composé YAgSe₂







Figure. IV.19. La densité d'état totale et partielle du composé ErAgSe₂



Figure. IV.20.La densité d'état totale et partielle du composé ErAgS₂

Densité de charges

La densité de charge électronique est définie comme étant la probabilité de trouver un électron de charge e dans une certaine région de l'espace. De plus, les cartes de densité de charge servir comme un outil complémentaire pour décrire et expliquer le transfert de charge et visualiser la nature des liaisons chimiques (ionique, covalente, métallique...). Ce qui mène à une bonne compréhension de la structure électronique du système étudié.

L'iconicité qui est directement associée au caractère de la liaison chimique, fournit un moyen pour expliquer et classer les propriétés des solides. Il est bien connu que le caractère ionique dépend fortement de la densité de charge totale de valence. Pour connaitre la nature et le caractère des liaisons entre les atomes, et pour expliquer le transfert de charge ainsi que les propriétés des liaisons dans le cas du matériau YAgX₂,ErAgX₂, nous avons calculé la densité de charge de valence totale dans le plan le plus dense (110) pour les deux approximations GGA.

On définit la densité de charge électronique comme étant la probabilité de trouver un électron de charge **«e»** dans une certaine région de l'espace :

$$\rho(r) = e|\psi(r)|^2 \tag{IV. 19}$$

On obtient la densité de charge électronique totale dans le cristal en sommant sur tous les états électronique K occupés de toutes les n bandes du cristal

$$\rho(r) = 2e \sum_{nk} e |\psi(r)|^2 \tag{IV.20}$$

Une étude quantitative par le calcul du facteur d'ionicité « F_i » peut nous confirmer ces observations [52].Son expression est donnée par :

$$F_{i} = 1 - exp\left\{-\frac{(\chi_{A} - \chi_{B})^{2}}{4}\right\}$$
(IV. 21)

Avec : χ_A et χ_B étant respectivement les électronégativités des éléments A et B, d'où une valeur du facteur d'ionicité « *Fi* » proche de zéro indique que la liaison est covalente entre les atomes A et B tandis qu'une valeur proche de l'unité indique qu'elle est ionique. **Tableau.IV.8** contient les valeurs du facteur d'ionicité calculées par les électronégativités de *Pauling*[53]*et* celles de *Allred et Rochow*, d'où on remarque que, lorsque les valeurs de l'ionicité sont inférieurs à la valeur 0.25, un fort caractère covalent des liaisons présente entre les différents atomes, cependant, si l'ionicité est supérieure à 0.25, les liaisons atomiques ont un caractère ionique ce qui confirme notre analyse qualitative.

n A-B	Electroné PAU	gativité de LING	Electroné Allred&	gativité de Rochow	Facteur	cteur D'ionicité	
Liaiso	Atome A	Atome B	Atome A	Atome B	Fi (PAULING)	Fi (Allred&bRochow)	
Ү-Те	1.22	2.10	1.11	2.01	0.17	0.187	
Y-Se	1.22	2.55	1.11	2.48	0.35	0.378	
Y-S	1.22	2.58	1.11	2.44	0.37	0.361	
Ag-Te	1.93	2.10	1.42	2.01	0.0071	0.083	
Ag-Se	1.93	2.55	1.42	2.48	0.091	0.244	
Ag-S	1.93	2.58	1.42	2.44	0.100	0.229	
Er-Se	1.24	2.55	1.11	2.48	0.348	0.374	
Er-S	1.24	2.58	1.11	2.44	0.361	0.361	

Tableau.IV.8 Le facteur d'ionicité basé sur la règle de Pauling calculé par les électronégativités dePauling et Allred&Rochow pour les liaisons entres les atomes qui forment les composés ;YAgX₂,ErAgX₂.

Les Figures (IV.21 \longrightarrow 24) représentent les contours des densités de charge de valence totales pour le plan [110] des composés YAgSe₂, YAgTe₂ et ErAgSe₂, ErAgS₂.Pour expliquer la nature et le caractère des liaisons dans les matériaux étudiés, nous avons calculé les densités de charge totales en utilisant l'approximation GGA. Nous pouvons conclure que, pour ErAgSe₂ la liaison Er–Se est une liaison ionique en raison des interactions faible entre les orbitales Er(f), Se (p) et Ag(p).Aussi, une densité de charge maximale est observé entre les atomes Ag,Y et Se,Te ce qui suggère que les liaisons Ag-Y et Se-Te sont covalente, l'effet d'hybridation des états Y (d) - (Se,Te,) (p) et Ag (p) - (Se,Te,) (p) conduit essentiellement à la covalence. Finalement, la répartition de charge est principalement concentrée autour des sphères atomiques tandis qu'elle est absente dans les régions interstitielles. Donc, on peut conclure que les liaisons dans le composé ErAgSe₂ se caractérisent par une mixture covalente-ionique et pour les YAgSe₂,YAgTe₂ et ErAgS₂ les liaisons sont covalentes.



Figure. IV.21 Contours de densité de charge selon le plan le plus dense du composé YAgSe₂



Figure. IV.22. Contours de densité de charge selon le plan le plus dense du composé YAgTe₂



Figure. IV.24.Contours de densité de charge selon le plan le plus dense du composé ErAgS₂



Figure. IV.23. Contours de densité de charge selon le plan le plus dense du composé ErAgSe₂

IV.3.5. Etude des propriétés optiques

Les chalcopyrites sont largement utilisées dans la technologie des cellules solaires en raison de leurs propriétés électroniques et comportement optique. La connaissance des différentes voies et formes d'interaction de la lumière avec la matière en physique du solide est d'une grande importance. Par exemple, l'absorption, la transmission, la réflexion, la diffusion et l'émission aussi bien dans les recherches fondamentales que dans les applications industrielles. Dans certaines structures particulières, la dépendance énergétique des propriétés, mentionnée ci-dessus, sur la structure de la bande est très importante. Critique des informations sur les valeurs propres ainsi que sur les fonctions propres sont nécessaires pour calculer la fréquence/l'énergie en fonction des propriétés optiques.Donc lorsqu'une onde électromagnétique vient exciter un matériau, elle induit des effets de polarisation ainsi que le déplacement des électrons de conduction. Ces processus constituent la réponse optique du matériau et peuvent être caractérisés par la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$.

La Fonction diélectrique :

La grandeur, ou bien la quantité mesurable la plus importante à laquelle nous nous intéressons, est à priori la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ du système, qui est une quantité complexe [54](voir l'équation IV.25). Les propriétés optiques sont déduites de la fonction diélectrique du semi-conducteur donné par l'équation suivante :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \tag{IV.22}$$

Où :

 $\varepsilon_1(\omega)$: est la partie réelle et $\varepsilon_2(\omega)$: c'est la partie imaginaire.

La partie imaginaire de $\varepsilon_2(\omega)$ la fonction diélectrique est décrite par la relation [55] suivante :

$$\varepsilon_{2}(\omega) = \frac{\Omega e^{2}}{2\pi \hbar m^{2} \omega^{2}} \int d^{3}k \sum_{mn'} |\langle kn|p|kn'\rangle|^{2} f(kn) (1 - f(kn')) \delta(E_{kn} - E_{kn'} - \hbar \omega) \quad (IV.23)$$

La partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(\omega)$ peut être obtenue à partir de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ en utilisant la transformation de Kramers-Kronig[56]:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2}$$
(IV.24)

Pour les matériaux étudiés de structures de chalcopyrite, la fonction diélectrique est résolue en deux composantes, $\varepsilon_{\perp}(\omega)$ qui est représentée par des spectres de polarisation ordinaire selon la direction x (axe E \perp c) et $\varepsilon_{//}(\omega)$ correspondant à la polarisation extraordinaire le long de la direction de z (axe E // c). La **Figure IV.25** illustre les parties imaginaire et réelle du spectre de la fonction diélectrique électronique pour un rayonnement jusqu'à 40 eV.

La variation de la partie réelle et la partie imaginaire $\varepsilon_{1\perp}(\omega)$ et $\varepsilon_{1//}(\omega)$ de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie d'excitation calculée pour les composés YAgTe₂, YAgSe₂, ErAgSe₂ et ErAgS₂ est représentée graphiquement à la Figure.IV.25. Pour les quatre composés, les principaux pics pour $\varepsilon_{1\perp}(\omega)$ et $\varepsilon_{1/\ell}(\omega)$ sont confondues et attribués à environ 3.53, 4.35 et 1.18, 1.26 eV situées dans les spectres, visible et infrarouge pour YAgTe₂, YAgSe₂, ErAgSe₂ et ErAgS₂, respectivement. On voit clairement que $\varepsilon_{1\perp}(\omega)$ devient nulle aux valeurs d'énergie 8.87, 9.97, 7.85, 7.87 eV pour YAgTe₂, YAgSe₂, ErAgSe₂ et ErAgS₂ respectivement, cependant $\varepsilon_{1/2}(\omega)$ a une valeur nulle à environ 5.74, 9.51, 6.78, et 6.81 eV pour YAgTe₂, YAgSe₂, ErAgSe₂ et ErAgS₂ respectivement. $\varepsilon_{1\perp}(\omega)$ et $\varepsilon_{1/\ell}(\omega)$ indiquent une diminution spectaculaire dans la plage d'énergie entre 1.18 et 11.88 eV pour les quatre composés, au-delà de cette plage, $\varepsilon_{1\perp}$ et $\varepsilon_{1//}$ augmentent jusqu'à niveau zéro vers les énergies les plus élevées. Les valeurs négatives de $\varepsilon_{1\perp}$ et $\varepsilon_{1//}$ expriment que les ondes électromagnétiques incidentes sont totalement réfléchies par le milieu et le matériau présente une nature métallique . La constante diélectrique dans la limite statique $\varepsilon_{1(/,\perp)}(0)$ est une quantité physique très importante pour les semiconducteurs. Le constant diélectrique statique $\varepsilon_{1\perp}(0)$ pour YAgTe₂, YAgSe₂, ErAgSe₂ et ErAgS₂ est de 5.46, 4.53, 9.09 et 4.87 respectivement. Alors que, pour $\varepsilon_{1//}(0)$ est de 5.45, 4.66, 9.12 et 5.24eV pour YAgTe₂, YAgSe₂, ErAgSe₂ et ErAgS₂ respectivement, (Tableau.IV.8).

Nous avons également prédit l'anisotropie un axiale par la relation $\delta \varepsilon = [\varepsilon_{1\perp}(0) - \varepsilon_{1//}(0)/\varepsilon_{total}(0)]$ [57]qui avait des valeurs de 0,0014, 0.00, 0,002 et 0,0016 pour YAgTe₂, YAgSe₂, ErAgSe₂ et ErAgS₂, respectivement.

On peut voir clairement que les valeurs obtenus de $\varepsilon_{2\perp}(\omega)$ et $\varepsilon_{2//}(\omega)$ presque sont les mêmes et du fait que $\varepsilon_{2\perp}(\omega)$ et $\varepsilon_{2//}(\omega)$ sont directement proportionnel à l'absorption du milieu (**Figure.IV.27**), ces composés sont des limites d'absorption fondamentale dans la région du spectre, visible et infrarouge commencent à l'énergie $E_0 = (1.98, 2.53, 0.22, 0.68) eV$ pour YAgTe₂, YAgSe₂, ErAgSe₂ et ErAgS₂, respectivement , en l'identifiant à la structure de bande d'énergie , cette énergie correspond à la transition optique directe (Γ - Γ) et indirect (Γ -H). Il est également possible d'observer dans ce spectre deux pics principaux, marqués par E1 et E2, provenant des transitions de point critique, le premier pic E1 correspondant à l'absorption maximale des composés YAgTe₂, YAgSe₂, ErAgSe₂ et ErAgS₂ situé à une énergie de 4.12, 4.67, 1.40, et 2.16 eV respectivement, cette absorption étant due à la transition entre les états (p,d) de Ag et (p) pour Te,Se,S et (f) pour Er, et le second pic E2 situé à l'énergie 5.49, 5.16, 5.42, et 5.24 eV pour YAgTe₂, YAgSe₂, ErAgSe₂ et ErAgS₂, il est attribué aux transitions ($\Gamma \rightarrow \Gamma$ et $\Gamma \rightarrow H$),ce qui est important dans les applications technologiques, en particulier pour les dispositifs de communication. Pour YAgTe₂ et YAgSe₂ $\varepsilon_{2\perp}(\omega)$ et $\varepsilon_{2//}(\omega)$ présentent des pics maximums aux énergies 4.12 et 4.67 eV, respectivement, cependant pour ErAgSe₂ et ErAgS₂ ces pics se situent aux énergies 1.40 et 5.24 eV respectivement.



Figure.IV.25. La variation de la partie réelle et la partie imaginaire (// et \perp) de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie d'excitation calculées pour les composés $YAgX_2,ErAgX_2$

[•] Page | 85

L'indice de réfraction

L'indice de réfraction $n(\omega)$ lié aux interactions atomiques microscopiques est un paramètre physique très important, [58, 59].

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\varepsilon_1(\omega) + \sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} \right]^{\frac{1}{2}}$$
(IV.25)

D'après la courbe de dispersion calculée de l'indice de réfraction du notre composé (**Figure IV.25**),les valeurs obtenus de $n_{\perp}(\omega)$ et $n_{//}(\omega)$ sont confondues presque. Nous notons que YAgTe₂, YAgSe₂, ErAgSe₂ et ErAgS₂ montrent un indice de réfraction $n_{\perp}(\omega)$ et $n_{//}(\omega)$ élevé à basse énergiede 4.47, 3.61, 1.25, et 4.94 respectivement à environ 4.26, 3.61, 1.25 et 4.94 eV, situé dans le spectre IR et visible, ce qui confère à ces matériaux une grande importance pour l'application optoélectronique.

Le résultat obtenu sur l'indice de réfraction statique n(0) est de 2.33, 2.13, 3.01, et 2.28; il est présenté dans le (**Tableau .IV.9**),ces valeurs soient bonnes suffit la relation $n(0) = (\varepsilon(0))^{1/2}$. Il est à noter que lorsque le gap augmente, n(0) diminue et vice versa, ceci est en accord avec les relations de Penn pour les semi-conducteurs.

On définit la biréfringence Δn comme étant la différence entre la composante extraordinaire et ordinaire de l'indice de réfraction $(\Delta n(\omega) = n_e(\omega) - n_0(\omega)$ [60]. On peut voir un comportement anisotrope qui est traduit par le **Tableau.IV.9** regroupe les valeurs. L'indice de réfraction augmente avec l'énergie et il atteigne une valeur maximale dans la région visible.





Figure. IV.26. L'indice de réfraction du composée YAgX₂,ErAgX₂ en fonction de l'énergie des photons obtenu par l'approximation TB-mBJ-GGA.

Coefficient d'absorption

Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ est un paramètre qui indique la fraction de lumière perdue par l'onde électromagnétique lorsqu'elle traverse une unité d'épaisseur du matériau. C'est un paramètre important pour l'estimation des propriétés optiques des matériaux utilisés en tant que dispositifs optoélectroniques. Ce paramètre $\alpha(\omega)$ est entièrement lié à la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'expression [61]:

$$\alpha(\omega) = \left(\frac{4\pi}{\lambda}\right) k(\omega) \tag{IV.26}$$

Avec c est la vitesse de la lumière dans le vide et ω la fréquence.

Notre résultat suggère que nos composées a un comportent comme la nature semiconducteur.

Sur la Figure IV.26, On observe clairement que les absorptions $\alpha_{\perp}(\omega)$ et $\alpha_{//}(\omega)$ qui présentent les mêmes valeurs augmentent dans le spectre visible du rouge au violet. Dans le spectre ultraviolet (UV), YAgTe₂, YAgSe₂, ErAgSe₂ et ErAgS₂ voient une absorption maximale 262.409,266.409,165.06 et 197.74 10⁴cm⁻¹ jusqu'à 28.10 eV, ces pics sont au-delà de la région de la lumière visible et le maximum étant dans région UV, après cette valeur l'absorption diminue et devient nulle.II est observé que le bord d'absorption commence à partir de l'énergie $E_0 = (2.32, 2.89, 0.68, 1.00) eV$ pour YAgTe₂, YAgSe₂, ErAgSe₂ et ErAgS₂, respectivement marquée par A₀; elle est similaire à E₀ établie sur la courbe $\varepsilon_2(\omega)$ (Figure IV.26).

Les pics marqués par A₁ et A₂ sont obtenus à partir de transitions entre bandes le long de divers points de symétrie élevée dans le spectre de la bande électronique des quatre composés. Ces pics sont également similaires aux pics E1 et E2 obtenus respectivement dans la courbe ε_2 (ω).



Figure IV.27. Coefficient d'absorption du composée YAgX₂, ErAgX₂ en fonction de l'énergie des photons obtenu par l'approximation TB-mBJ-GGA.

	Présent							
	$\varepsilon_{//}(0)$	$\varepsilon_{\perp}(0)$	$\delta \varepsilon(0)$	$n_{//}(0)$	$n_{\perp}(0)$	$\Delta n(0)$	$\alpha_{//}(0)$	$\alpha_{\perp}(0)$
YAgTe ₂	5.45	5.46	0.0018	2.33706	2.3366	0.001	2.32	2.32
YAgSe ₂	4.66	4.53	-0.0141	2.1374	2.1320	0.0066	2.89	2.89
ErAgSe ₂	9.12	9.09	-0.0016	3.022	3.0154	0.0054	0.68	0.68
ErAgS ₂	5.24	4.87	-0.036	2.2961	2.2061	0.080	1.00	1.00

Tableau.IV.9.Les valeurs de l'indice de réfraction n(0), $\varepsilon(0)$; $\alpha(0)$ parallèle // et perpendiculaire \perp et la biréfringence $\Delta n(0)$, $\delta \varepsilon(0)$ des composés YAgX₂,ErAgX₂.

IV.3.6 Propriétés thermiques

Les propriétés thermiques des matériaux sont la base de la physique du solide et des applications technologiques. Il devient nécessaire d'étudier les propriétés thermiques des matériaux afin d'étendre nos connaissances sur leur comportement spécifique lorsqu'ils subissent de fortes contraintes de pression ou de température. Dans notre étude, nous avons examiné l'effet de la pression et de la température sur les propriétés thermiques des matériaux semi-conducteurs.

> Modèle quasi-harmonique de Debye

En physique statistique et en physique du solide, le modèle de Debye est une explication, développée par Peter Debye en 1912 du comportement de la capacité thermique des solides en fonction de la température. Ce modèle permet d'étudier les vibrations du réseau d'atomes formant le solide. Le modèle de Debye rejoint également la Loi de Dulong et Petit [61] à haute température. Afin d'examiner les comportements spécifiques de nos composés, quand ils sont soumis à des contraintes sévères telles que la haute pression et la haute température, nous avons utilisé le modèle quasi harmonique de Debye associé à la méthode FP-LAPW pour examiner les effets de ces paramètres sur nos matériaux. Dans notre étude, le modèle quasi-harmonique de Debye est implémenté dans le code Gibbs [62]. A partir des données calculées précédemment de l'énergie totale en fonction du volume, ce programme nous permet d'accéder aux propriétés macroscopiques en fonction de la température et de la pression en utilisant les relations thermodynamiques classiques.

Dans ce modèle, l'énergie de Gibbs (énergie de Gibbs hors équilibre) $G^*(V; P, T)$ peut être écrite sous la forme:

$$G^* = E(V) + PV + A_{Vib}[(\theta_D(V); T)]$$
(IV.27)

Où E(V) est l'énergie totale par cellule unitaire, PV correspond à la constante de pression hydrostatique, $\theta_D(V)$ est la température de Debye, et A_{Vib} est le terme vibrationnel, qui peut être écrit en utilisant le modèle de Debye de la densité d'état des phonons comme suit [63,64]

$$A_{Vib}\left[\theta_D(V);T\right] = nk_B\left[\frac{9\theta_D}{8T} + 3ln(1 - e^{\theta T})D(\theta_D(V);T)\right]$$
(IV.28)

Où n est le nombre d'atomes par molécule, $D(\theta_D / T)$ représente l'intégrale de Debye, et pour un solide isotrope, θ est exprimée par [63]:

$$\theta_D = \frac{\hbar}{k_B} [6\pi^2 V^{12} n]^{\frac{1}{3}} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_s}{M}}$$
(IV.29)

 $f(\sigma)$ est donnée à partir des Refs [65, 66], le facteur de Poisson σ est pris égale à 0.25 [67].*M* est la masse moléculaire, B_s est le module de compressibilité adiabatique, approximé par la compressibilité statique [61] :

$$B_s \approx B_T V \left(\frac{d^2 E}{dV^2}\right)$$
 (IV.30)

Par conséquent, la fonction de Gibbs $G^*(V; P, T)$ peut être minimisée par rapport au volume V.

$$\left[\frac{\partial G^*(V,P,T)}{\partial V}\right]_{P,T} \tag{IV.31}$$

Une fois l'état d'équilibre pour une pression et température (P, T) données a été obtenu, d'autres propriétés thermiques peuvent être également évaluées en utilisant le volume d'équilibre correspondant dans des expressions thermiques appropriées. Par exemple, La capacité calorifique à volume constant C_V , l'entropie et le coefficient de dilatation thermique α sont donnés par [36] :

$$C_V = 3nk \left[4D\left(\frac{\theta}{T}\right) - \frac{3\theta/T}{e^{\theta/T} - 1} \right]$$
(IV.32)

$$s = nk \left[4D\left(\frac{\theta}{T}\right) - 3\ln(1 - e^{-\frac{\theta}{T}}) \right]$$
(IV.33)

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{B_T V} \tag{IV.34}$$

Une autre propriété importante est le paramètre de Grüneisen, définie comme :

$$\gamma = -\frac{dln\theta\left(V\right)}{dlnV} \tag{IV.35}$$

En utilisant le modèle quasi-harmonique de Debye, nous avons pu calculer les propriétés thermiques pour différentes températures et pressions pour nos alliages à partir des données à l'équilibre E-V calculées pour T=0 K et P=0 GPa, dans le cadre de l'approximation PBE-GGA. Les propriétés thermiques ont été déterminées dans l'intervalle de température allant de 0 à 700 K, l'effet de pression a été étudié dans l'intervalle 0–25 GPa. Dans cette partie nous sommes intéressés à prédire l'effet de la température et de la pression sur les composés YAgSe₂, YAgTe₂, ErAgSe₂ et ErAgS₂ traités dans cette thèse. Ces propriétés sont déterminées dans la gamme de température allant de 0 à 700 alors que, l'effet de pression est étudié dans la gamme de 0 à 25 GPa avec un pas de 3, nous avons employé un programme de calcul (GIBBS), ce programme a été élaboré par Blanco et ces collègues [68-69]. Étant donné l'énergie d'un solide (E) en fonction du volume moléculaire (V), il est basé sur le modèle quasi-harmonique de Debye pour générer la température de Debye $\theta(V)$, obtient la fonction de Gibbs non-équilibre G^* (V; P, T), et minimise G^* pour dériver l'équation d'état thermique (EOS) V (P, T) et le potentiel chimique G (P, T) de la phase correspondante. D'autres propriétés macroscopiques sont également dérivées à partir des relations thermodynamiques en fonction de T et P. Les différentes équations utilisées dans les propriétés thermodynamiques suivantes :

\succ Capacité calorifique à volume constante C_V et à pression constante C_P

En tant que paramètres très importants, les capacités calorifiques d'une substance fournissent non seulement un aperçu essentiel de ses propriétés vibratoires, mais le sont également pour de nombreuses applications. Notre calcul des capacités calorifiques C_V et C_P en fonction de la température dans une plage de pression de **0** à **25GPa** pour les composés YAgSe₂, YAgTe₂, ErAgSe₂ et ErAgS₂. La capacité calorifique C_V des systèmes étudiés, révèle deux comportements différents en fonction de la température dans la gamme considérée, à des températures élevées, elle tend vers la limite de Dulong-Petit [70] $(C_V \approx 3R$ pour les solides monoatomiques) ; ce comportement est commun à tous les solides à haute température, par contre aux températures suffisamment basses, elle est proportionnelle à T³ [62].

D'après la **Figure.IV.28**, lorsque la température augmente C_V augmente considérablement aux basses températures, puis l'augmentation devient lente aux températures élevées jusqu'à atteindre la limite de *Dulong-Petit* comme prévu par la théorie.
Les valeurs de C_V obtenue_s à T=400 K et P=0 GPa pour YAgSe₂, YAgTe₂ et ErAgSe₂, ErAgS₂ sont égales à 196.54, 197.30 et 394.60, 391.93 *J/mol.K*, respectivement.

La capacité thermique massique à pression constante C_P est l'une des grandeurs thermodynamiques les plus importantes, car elle permet d'avoir accès aux variations d'enthalpie en fonction de la température pour une phase donnée. Elle s'exprime en joule par Kelvin et par Kilogramme (J/K.Kg) ou éventuellement en J/K.mol (capacité thermique molaire) à condition d'avoir définir la mole.

Figure.IV.29 montre que pour les hautes températures C_P affiche un comportement différent à celui de C_V elle ne tend pas vers une valeur constante. Elle continue de croitre, nous notons que la pression n'a pas d'effet considérable sur la capacité calorifique.

A une température T=400K et à pression nulle, les valeurs obtenues de C_P sont égale à 200.28 ;207,29 et 466.84 , 406.54 J/mol.K pour YAgSe₂ ; YAgTe₂ et ErAgSe₂ ; ErAgS₂ , respectivement.

> Température de Debye

La **Figure.IV.30** montre l'évolution de la température de Debye en fonction de la température et de la pression, on voit que θ_D est quasiment constant et décroît de 0 à 200 K. Il existe une relation linéaire avec l'augmentation de la température pour T > 200 K. on remarque aussi que lorsque la température est constante, la température de Debye augmente. La valeur θ_D calculée à pression et température nulles pour nos composés YAgSe₂, YAgTe₂, ErAgSe₂ et ErAgS₂ est égale à 250.53, 209.51, 219.12 et 292.84K respectivement. Ces valeurs de θ_D peuvent nous indiquer que le modèle de Debye quasi-harmonique est un modèle très pratique, il est raisonnable de prendre en compte les effets thermiques sans avoir besoin de tâches coûteuses dans les calculs.

Coefficient de dilatation thermique

La plupart des matériaux se dilatent lorsque leur température s'élève. Lorsqu'un atome gagne de l'énergie thermique, elle commence à vibrer car il a un plus grand rayon atomique. Par conséquent, la distance moyenne entre les atomes et les dimensions globales du matériau augmentent. Cela provoque une dilatation thermique α qui est lié à la force (la dureté) des liaisons atomiques. La liaison atomique forte a comme conséquence une plus petite dilatation thermique et des points de fusion élevée. Les variations du coefficient de dilatation thermique α en fonction de la température et de la pression de nos composés sont illustrées dans la **Figure IV.31**. On remarque qu'à une pression donnée, α augmente rapidement avec l'augmentation de la température jusqu'à **T=400K**, cependant à haute température, α tend progressivement à augmenter linéairement, ce qui conduit à dire que la

dépendance de la température avec le coefficient de dilatation α est très faible pour une température plus élevée. A pression P = 0 GPa et T = 400 K, les valeurs de α pour YAgSe₂,YAgTe₂, ErAgSe₂ et ErAgS₂ sont 4.09, 6.28, 9.14 et 5.61 K respectivement.



Figure.IV.28. Variation de la capacité calorifique à volume constant C_V en fonction de la température à différentes pressions



Figure.IV.29. Variation de la capacité calorifique à volume constant Cp en fonction de la température à différentes pressions du composée YAgX₂, ErAgX₂.





Figure.IV.30. Variation de la température de Debye θ_D en fonction de la pression pour YAgX₂ ,ErAgX₂



Figure.IV.31. Variation du coefficient de la dilatation thermique en fonction de la température à différentes pression.

[–] Page | 95

IV.4 Étude des transitions de phase et de la dynamique du réseau, des propriétés élastiques et électroniques, de YCuS₂ dans les structures de groupes $P2_12_12_1$, I-42d et P42₁m.

IV.4 .1 Détails de calcul

Le présent travail est une étude comparative et complémentaire qui met en évidence différent comportements physiques de YCuS₂. Plusieurs structures, très probables, ont été étudiées, en particulier la structure tétragonale du groupe d'espace P-421m, la chalcopyrite du groupe d'espace I-42d et celle trouvée expérimentalement, qui est orthorhombique du groupe d'espace P2₁2₁2₁. Aucune information dans la littérature n'est disponible sur la présence éventuelle de transitions de phase entre ces structures ou sur les propriétés physiques de celles du P-421m et du I-42d. Par contre, pour la structure P2₁2₁2₁, peu d'informations sur certaines propriétés sont disponibles, mais un manque énorme est noté pour ses propriétés élastiques et électroniques, son comportement dynamique et sa transition de phase. Toutes ces propriétés sont l'objectif principal de cette étude.

Pour arriver aux principaux objectifs de ce travail, plusieurs approches théoriques et techniques ont été utilisées. Pour étudier les propriétés envisagées dans ce travail, la détermination des fichiers de structure est le point de départ, pour les structures des groupes d'espace I-42d et P-42₁m, les positions atomiques ont été tirées de travaux antérieurs [16,17], pour la structure du groupe d'espace $P2_12_12_1$, le fichier de structure a été considéré à partir de la base de données « *materials project* »[18].

Le présent travail a été principalement réalisé par la méthode FP-(L)APW + lo [19,20] implémentée dans le code WIEN2k [21–23], en particulier pour les propriétés structurales, élastiques et électroniques, le calcul des forces de Hellmann-Feynman "HFF" pour l'étude dynamique et le calcul de la densité électronique pour l'étude des liaisons. Pour cette méthode, et après avoir défini les fichiers de structure des trois structures étudiées, les valeurs suivantes ont été choisies : 2.05, 2.0 et 1.7 (a.u) pour les rayons RMT des atomes Y, Cu et S respectivement. Imax = 10, Gmax = 12 et R. Kmax = 8,5 ont été respectivement adoptés pour la valeur maximale de l pour les ondes partielles utilisées à l'intérieur des sphères atomiques, le module maximal du vecteur G dans l'expansion de Fourier de la densité de charge et pour l'énergie de coupure qui définit le nombre des ondes planes. GGA-PBE [24] a été choisi pour le potentiel d'échange-corrélation. Le maillage de la zone de Brillouin [25] dépend de la taille des structures (systèmes) et du nombre des opérations de symétrie de chacune d'elles, donc, pour les structures P2₁2₁2₁, I-42d et P-42₁m, nous avons

respectivement choisi 500, 800 et 850 k-points. L'énergie totale des calculs SCF a été adopté pour une convergence d'énergie de 10^{-5} Ry.

Résultats et discussion :

IV.4 .2 Stabilité structurale et transitions de phase:

D'après les travaux expérimentaux de L.D. Gulay et al.[13], la structure la plus probable de YCuS₂ est orthorhombique de la même structure que $ErAgSe_2$ avec le groupe d'espace $P2_12_12_1$. Dans cette étude, nous voulons confirmer que cette structure du groupe d'espace $P2_12_12_1$ est celle de l'état fondamental en vérifiant sa stabilité dynamique et mécanique. De plus, ce travail est aussi une comparaison entre cette dernière structure avec des autres structures telles que la chalcopyrite du groupe d'espace I-42d et celle tétragonale du groupe d'espace P-42₁m. Le but de cette comparaison est de déterminer les transitions de phase possible entre ces structures.

Pour ces différentes structures, et afin de confirmer que la phase structurale la plus stable est celle du groupe d'espace $P2_12_12_1$, nous avons tracé dans la Fig. IV.31 les différentes variations de l'énergie de la cellule unitaire en fonction de son volume E = F(V)pour les trois structures étudiées ($P2_12_12_1$, I-42d et P-42₁m). Ces courbes ont été obtenues après une relaxation des paramètres internes [40] et une optimisation du rapport b/a pour la structure orthorhombique du groupe d'espace $P2_12_12_1$ et une optimisation du rapport c/a de toutes les structures étudiées.

D'après **Figure IV.31**, on peut clairement voir que la structure du groupe d'espace $P2_12_12_1$ a la plus basse énergie, confirmant qu'il s'agit de la structure la plus stable de YCuS₂. Pour un volume plus petit, on retrouve la structure du groupe d'espace $P-42_1m$ avec une énergie pas très éloignée de celle du groupe d'espace $P2_12_12_1$. Pour un volume relativement plus important, on retrouve la structure chalcopyrite du groupe d'espace I-42d. Ces résultats montrent la présence d'éventuelles transitions de phase entre ces structures. L'ajustement de ces courbes de variation E = F(V) a été effectué par l'équations d'états de Murnaghan [28], il permet la détermination de plusieurs paramètres structuraux tels que les constantes de réseau (a_0 , b_0 et c_0), module de compressibilité B_0 ainsi que sa dérivée de pression. Les différentes valeurs de ces paramètres structurels sont présentées dans le tableau IV.10, d'où l'on note l'absence des résultats de comparaison pour les deux structures des groupes d'espace I-42d et P-42₁m, tandis que les valeurs trouvées des constantes de

réseau pour la structure du groupe d'espace $P2_12_12_1$ sont très proches des résultats expérimentaux et théoriques, ce qui confirme la précision des résultats obtenus.

Le calcul de la différence d'enthalpie (Δ H) entre deux phases structurales permet de déterminer la pression de transition entre elles, pour laquelle Δ H = 0, elle représente la pression critique pour que la structure passe d'une phase structurale stable à une autre moins stable. **[42]**. Dans ce travail, sur la base de la différence d'enthalpie entre les différentes structures étudiées, il a été constaté que la pression de transition de la structure du groupe d'espace P2₁2₁2₁ à celle du P-421m est d'environ 37,16 GPa, alors que celle de la structure du groupe d'espace I-42d à celle du P2₁2₁2₁ est d'environ -9 GPa. Le signe négatif est évident car la pression de transition représente une transition d'une phase structurale stable à une phase moins stable, alors que la transition de la structure du groupe d'espace I-42d à P2₁2₁2₁ est une transition d'une phase moins stable. Par conséquent, la valeur positive de cette pression indique une transition de la structure I-42d, qui est à haute température, à la structure P2₁2₁2₁ qui est à la même température. Sur la **Figure IV.33**, à l'aide du logiciel Vesta **[29]**, nous représentons les transition entre chacune des deux phases.

YCuS ₂	I42d	$P\overline{4}2_{1}m$	$P2_{1}2_{1}2_{1}$	
	Notre travail	Notre travail	Notre travail	Autres calculs
\mathbf{a}_0	5.616	6.281	3.965	3.9704 ^{[13](exp.)} ,3.96 ^{[15](Theo.)}
b ₀	5.616	6.281	6.269	6.2756 ^{[13](exp.)} ,6.26 ^{[15](Theo.)}
C ₀	11.997	4.199	13.493	13.3863 ^{[13](exp.)} ,13.48 ^{[15](Theo.)}
В	66.5845	79.9693	80.5767	
В'	4.3149	4.3354	4.3937	
E ₀	-23357.2837	-23357.3617	-23357.3951	

Tableau. IV.10 Le paramètres des mailles (a_0 et c_0) (Å), le module de compressibilité $B_0(GPa)$, sa pression dérivative B' et l'énergie totale de la maille élémentaire $E_0(Ry)$ de YCuS₂ par rapport aux résultats expérimentaux et théoriques disponibles.



Figure IV.32. Variations de l'énergie de la cellule unitaire (unité de formule) en fonction de volume pour les trois structures étudiées (P2₁2₁2₁, I-42d et P-42₁m) de YCuS₂.

IV.4.3 Stabilité mécanique et anisotropie élastique :

Selon les objectifs de ce travail, il est important de vérifier la stabilité mécanique de $YCuS_2$ dans les trois structures étudiées, il est donc nécessaire de calculer leurs constantes élastiques Cij, qui représentent la réponse de ces structures à plusieurs légères contraintes appliquées δ . Les valeurs des constantes élastiques Cij des structures $P2_12_12_1$, I-42d et P-42₁m ont été obtenues par le modèle théorique implémenté dans le package IRelast[73], qui est détaillé dans les Réfs. [73–74]. On rappelle qu'une structure orthorhombique du groupe d'espace $P2_12_12_1a$ 9 constantes élastiques (C₁₁, C₁₂, C₁₃, C₂₂, C₂₃, C₃₃, C₄₄, C₅₅ et C₆₆), tandis qu'une structure tétragonale de groupe d'espace $I\overline{4}2d$ ou bien P-42₁m possède 6 constantes élastiques seulement (C₁₁, C₁₂, C₁₃, C₃₃, C₄₄et C₆₆). Selon Réf. [47], un matériau

est élastiquement stable si ses constantes élastiques Cij satisfont les conditions nécessaires et suffisantes de la stabilité élastique, donc, pour une structure tétragonale du groupe d'espace I-42d ou bien P-42₁m, ces conditions sont données par :

$$C_{11} > 0, C_{44} > 0, C_{55} > 0, C_{66} > 0, C_{11}C_{22} > (C_{12})^2,$$
 (IV.39)

$$C_{11}C_{22}C_{33}+2C_{12}C_{13}C_{23}-C_{11}(C_{23})^2-C_{22}(C_{13})^2-C_{33}(C_{12})^2>0$$
 (IV.40)

Les différentes valeurs des constantes élastiques Cij des différentes structures étudiées sont présentées dans le tableau IV.10, d'où, on peut constater qu'elles vérifient toutes les conditions de stabilité élastique nécessaires et suffisantes, ce qui permet de déduire que YCuS₂ est mécaniquement stable dans les trois structures étudiées (P2₁2₁2₁, I-42d et P-42₁m). L'estimation des constantes élastique Cij conduit à connaître le comportement élastique de YCuS₂ dans les différentes structures étudiées par la détermination d'autres grandeurs mécaniques liées telles que le module de compressibilité B, le module de Young E et le module de cisaillement G. Leur détermination est basée sur les approximations de Reuss, Voigt et Hill [48–52]. Les valeurs de B, E et G obtenues pour YCuS₂ dans les trois structures étudiées sont présentées dans le tableau IV.10,d'où, on peut voir que les valeurs obtenues du module de compressibilité B pour les trois structures sont très proches de celles obtenues dans la partie structurale par l'ajustement des courbes E = F (V), ce qui confirme la précision des résultats élastiques obtenus dans notre travail.

Par contre, les valeurs obtenues pour ces grandeurs mécaniques (B, E et G) sont grandes pour la structure $P2_12_12_1$, moins grandes pour la structure $P-42_1$ m tandis qu'elles sont relativement plus faibles pour la structure chalcopyrite (I-42d). Cet ordre permet de confirmer que la phase structurale la plus stable est celle du groupe d'espace $P2_12_12_1$, qui a des comportements élastiques plus élevés par rapport à ceux des deux autres structures. Par contre, on peut remarquer que pour ces grandeurs mécaniques, les valeurs de Reuss sont très proches de celles de Voigt et de celles de Hill pour la structure $P2_12_12_1$, ce qui indique que YCuS₂ a une faible anisotropie élastique (ou isotropie) dans sa structure la plus stable du groupe d'espace $P2_12_12_1$. Pour la structure P-421m, une différence considérée comme faible entre les valeurs obtenues des trois approximations, ce qui montre que YCuS₂ est élastiquement anisotrope mais son anisotropie n'est pas grande, alors que pour la structure chalcopyrite (I-42d), des grandes différences ont été notées, ce qui montrent que YCuS₂ a une grande anisotropie élastique dans la structure de la chalcopyrite. Ces remarques peuvent être confirmées par l'indice universel d'anisotropie élastique A^U[53], qui permet de

confirmer de manière générale si un composé est élastiquement isotrope ou anisotrope, Une valeur proche ou égale à zéro de A^U indique l'isotropie élastique, tandis que toute valeur éloignée indique l'anisotropie élastique. Les résultats trouvés de A^U (tableau IV.10) montrent que YCuS₂ a une faible anisotropie élastique (ou isotropie) dans la structure P2₁2₁2₁ (car la valeur A^U est proche de zéro) et il a une anisotropie élastique qui n'est pas très large dans la structure P-42₁m par rapport à celle de la structure chalcopyrite (I-42d) qui a une très grande anisotropie élastique indiquée par la valeur A^U qui est relativement très grande.

Selon des études antérieures [46,47], l'analyse directionnelle par les surfaces directionnelles de grandeurs mécaniques telles que le module de Young E, le module de cisaillement G et le coefficient de Poisson v permet de connaître avec précision la nature de l'isotropie/anisotropie élastique des matériaux et son origine en identifiant les directions pour lesquelles elle est faible ou grande. Ces surfaces directionnelles de ces grandeurs mécaniques donnent presque la même nature, donc, pour ce travail, nous nous contentons de la surface directionnelle du module d'Young E uniquement. Cette dernière pour les trois structures étudiées a été obtenue par le modèle théorique fourni par J. Nordmann et al. [75,76], qui a été utilisé dans nos études précédentes [46,77] et a approuvé sa précision. Selon ce modèle, la surface directionnelle du module de Young Le voung peut être obtenue par l'équation suivante [75,76]:

$$E(d) = [d \otimes d: \boldsymbol{S}: d \otimes d]^{-1}$$
(IV. 41)

Avec d étant un vecteur directionnel unitaire, qui varie en fonction de deux angles : polaire θ et azimutal φ , tandis que S représentant le tenseur d'élasticité inverse [75]. En utilisant cette équation, nous avons tracé sur la **Figure. IV. 34** les surfaces directionnelles du module d'Young E de YCuS₂ dans les structures $I\overline{4}2d$, P-42₁m et P2₁2₁2₁ respectivement, d'où nous voyons que les résultats obtenus confirment nos remarques précédentes. Ainsi, la surface directionnelle de YCuS₂ dans la structure P2₁2₁2₁ a une forme légèrement déformée par rapport à la forme sphérique (faible anisotropie élastique) et la majorité des points de la surface directionnelle sont de valeurs proches entre eux (entre les couleurs verte et rouge) malgré la présence de zones relativement petites (en bleu), qui représentent la valeur minimale E_{min} qui est éloignée de la valeur maximale E_{max} (voir Tableau 2) et qui sont localisées selon les directions [100] et [011].

Pour la structure P-42₁m, la surface directionnelle de module de Young E est déformée par rapport à la forme sphérique (anisotropie élastique), elle a une forme proche de celle d'un cubique avec une valeur minimale Emin (tableau IV.10) située selon les directions : [100], [010] et [001] tandis que la valeur maximale E_{max} (tableau IV.10) est localisée selon la direction [111]. Pour cette structure, la différence entre les valeurs topologiques maximales E_{max} et minimales E_{min} (tableau IV.10) et la déformation de la surface directionnelle du module de Young E confirment l'anisotropie élastique de YCuS₂ dans cette structure. Pour la structure chalcopyrite (I-42d), la déformation de la surface directionnelle de module de Young E est très grande, d'où, d'après tableau IV.10, on peut noter des grandes différences entre Emin et Emax, et d'après la Fig.IV.34, la valeur minimale est située selon les directions : [100], [010] et [001] et la valeur maximale est suit la direction [111]. Ces remarques confirment la grande anisotropie élastique de YCuS₂ dans la structure chalcopyrite (I-42d). Pour les trois structures, la valeur moyenne calculée Ea (tableau IV.10) à partir de tous les points de la surface directionnelle est très proche de celle de Reuss, ce qui confirme encore une fois la précision de ce modèle théorique utilisé. Cette précision est également confirmée par l'accord trouvé entre l'analyse directionnelle et les conclusions obtenues précédemment par l'analyse des valeurs de A^U et celles des différences entre les valeurs de Reuss, Voigt et Hill.

Pour les résultats élastiques de ce travail, on note l'absence de ceux de comparaison car cette étude est une première prédiction du comportement élastique de YCuS₂ dans les structures du groupe d'espace $P2_12_12_1$, I-42d et P-42₁m.



Figure. IV. 33. Représentation des transitions de phase entre les trois structures étudiées







Figure. IV.34. Représentations 3D des surfaces directionnelles du module de Young pour les structures étudiées de YCuS_{2.}

YCuS ₂	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	$P\overline{4}2_{1}m$	I42d
C ₁₁	147.375	124.236	65.041
C ₁₂	53.140	70.7101	57.372
C ₁₃	42.900	52.4311	62.544
C ₂₂	132.103	-	-
C ₂₃	55.200	-	-
C ₃₃	140.628	108.922	82.380
C ₄₄	57.778	48.685	45.779
C ₅₅	44.434	-	-
C ₆₆	49.730	53.833	36.265
A^{u}	0.0902	0.3975	8.8969
$B_{\rm V}$	80.287	78.726	64.153
B_R	80.275	77.491	61.109
\mathbf{B}_{H}	80.281	78.108	62.631
G_V	48.312	42.361	27.564
G _R	47.457	39.357	9.953
G_{H}	47.884	40.859	18.758
E_V	120.721	107.755	72.332
E _R	118.933	100.976	28.321
E_{H}	119.827	104.376	51.165
E _{max}	134.868	126.594	104.423
E_{min}	100.623	78.111	11.988
Ea	118.766	98.771	34.638

Tableau. IV.11. Constantes de rigidité élastique Cij[GPa], l'indice universel d'anisotropie élastique A^U. Valeurs de Reuss, Voigt et Hill de : le module de compressibilité B[GPa], module de cisaillement G[GPa] et module de Young E[GPa]. Les valeurs topologiques moyennes calculées E_a, E_{max} maximale et Emin minimale du module de Young.

IV.4 .4 Propriétés électroniques

. A notre connaissance, la littérature scientifique ne dispose pas d'informations sur le comportement électronique de YCuS₂ dans les structures de groupe d'espace P2₁2₁2₁, $I\bar{4}2det P-42_1m$, donc, et afin de mettre en évidence ce comportement, il est nécessaire d'adopter une méthode qui le traite avec précision. Il est bien connu que la fonctionnelle semi-locale GGA donne des topologies de bande avec précision [78] mais elle sous-estime l'énergie de gap [79,80] contrairement au potentiel de Becke-Johnson modifié par F.Tran et P.Blaha (TB-mBJ) [81], qui, généralement, donne des résultats très proches de ceux expérimentaux dans un temps relativement similaire à celui des fonctionnelles semi-locales mais avec une précision similaire aux méthodes considérées comme précises telles comme fonctionnelles hybrides et GW [2].

Pour montrer la précision du potentiel TB-mBJ par rapport à la fonctionnelle semilocale GGA, nous avons tracé les structures de bandes électroniques de YCuS₂ dans les structures de groupe d'espace $I\bar{4}2d$, $P\bar{4}2_1m$ et P2₁2₁2₁ respectivement en parallèle avec les courbes de leur densité d'états totale (**Figure.IV.35**), le chemin de k-point de haute symétrie adoptée dans la zone de Brillouin est celui idéal proposé par ref.[**82**]. A partir de ces figures, on peut voir que GGA et TB-mBJ donnent presque la même topologie de bandes avec des décalages principalement localisés dans les bandes profondes de la bande de valence (VB) et de la bande de conduction, tandis que les bandes du haut de la bande de valence sont presque identiques, ce qui montre clairement l'amélioration apportée par TB-mBJ. Les courbes de la densité d'états totale sont également similaires mais pas parfaitement identiques, ce qui montre clairement que le gap fondamental, celui entre les bandes profondes et celui du haut de la bande de valence, qui sont obtenues par TB-mBJ, sont grands par rapport à ceux obtenues par GGA. Ceux obtenus par TB-mBJ sont légèrement supérieures par rapport à ceux obtenues par GGA, ce qui indique que ceux trouvées par TBmBJ seront les plus précis, une fois le gap est mesuré expérimentalement

Pour la structure de bandes électroniques de P2₁2₁2₁, TB-mBJ a montré que le bas de la bande de conduction est situé entre les points de haute symétrie Z et Y mais plus proche de Y, tandis que GGA a montré qu'il se situe entre Y et Γ mais aussi plus proche de Y. Les deux approches (GGA et TB-mBJ) ont montré que le haut de la bande de valence est situé au point de haute symétrie Γ , par conséquent, le gap fondamental de la structure P2₁2₁2₁ est de nature indirecte. D'après cette même figure, GGA et TB-mBJ ont montré que gap direct est de type $\Gamma - \Gamma$ avec une valeur très proche de celui indirect (**Tableau. IV.11**), ce qui met en évidence l'importance optoélectronique de YCuS₂ dans sa forme la plus structure $P2_12_12_1stable$.

Pour la structure P-42₁m, GGA et TB-mBJ ont montré que le gap fondamental est de nature directe de type $\Gamma - \Gamma$. Pour la structure chalcopyrite (I-42d) , GGA et TB-mBJ ont montré que le bas de la bande de valence est situé au point de haute symétrie Γ , tandis que le haut de la bande de valence est situé entre Γ et X. Pour les structures $I\bar{4}2det P-42_1m$, on note que les valeurs des gap directs (**Tableau.IV.11**) sont légèrement plus élevées par rapport aux valeurs des gap indirects. Pour les trois structures étudiées, on note que les valeurs des gap fondamentaux obtenus par TB-mBJ sont légèrement plus élevées par rapport à celles obtenues par GGA, ce qui indique que celles trouvées par TB-mBJ seront le plus précis, une fois ces valeurs sont mesurées expérimentalement.

Pour analyser la contribution des états dans les bandes du haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction, nous avons tracé sur les Fig. IV.36 les structures des bandes épaisses (fat-bands) en parallèle avec les courbes des densités d'états partielles de YCuS₂ dans les structures de groupe d'espace I-42d, P-421m et P2₁2₁2₁ respectivement. D'après ces figures, on remarque que la contribution des états est similaire dans les trois structures, d'où l'on conclue que pour la bande de conduction, la présence d'une forte contribution des états Y-d avec une faible contribution des états Cu-d et une très faible contribution du reste des états de tous les éléments. Pour le haut de la bande de valence, on trouve une forte contribution des états Y-d. Pour les bandes de valence profondes, on retrouve la forte contribution des états S-p et Cu-d et une faible contribution des états Y-d. Pour l'ensemble de la bande de valence, on constate qu'il y a une hybridation entre les états Cu-d, Y-d et S-p, ce qui indique la présence du caractère covalent pour les liaisons entre ces atomes.

YCuS ₂	Band-gap	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	$P\overline{4}2_{1}m$	I42d
GGA	Direct	1.699	1.160	1.601
	Indirect	1.620	1.160	1.411
TB-mBJ	Direct	2.090	1.591	1.807
	Indirect	1.998	1.591	1.636

Tableau. IV.12. Valeurs calculées des énergies de bande interdite directe et indirecte [eV]de YCuS2 en utilisant GGA et TB-mBJ.



Figure. IV.35. Calcul de la structure de bande électronique et de la densité totale des courbes de YCuS₂ dans les structures du groupe d'espace I42d,P2₁2₁2₁, P42₁m.



Figure. IV.36. Structure calculée de la bande épaisses et de la densité partielle des courbes d'états de YCuS₂ dans les structures du groupe d'espace $I\overline{4}2d$, $P2_12_12_1$, $P\overline{4}2_1m$.

Page | 108

IV.4 .5. Propriétés dynamique et transitions de phase du composé YCuS₂

On a déjà confirmé la stabilité mécanique de YCuS₂ dans les trois structures étudiées (P2₁2₁2₁, I-42d and P-42₁m), mais pour montrer que sa structure P2₁2₁2₁ est celle de l'état fondamental, il est important de confirmer sa stabilité dynamique dans cette dernière structure. En outre, ce travail contient aussi une étude dynamique de YCuS₂ dans les deux structures moins stables (I-42d and P-42₁m) dans le but d'analyser la présence des modes imaginaires afin de chercher des possibles transitions de phase.

L'étude dynamique a été basée sur « la méthode direct »[83]implémentée dans le code PhononA[83-85]. Ce dernier est compatible avec tous les codes qui calculent les forces de Hellmann-Feynman. Pour notre travail, ces derniers, ont été calculé par la méthode FP-LAPW. La précision des résultats nécessite une dimension plus large (supercellule) des systèmes étudiés, de ce fait, pour les structures P2₁2₁2₁, I-42d and P-42₁m, les dimensions suivantes : $3\times2\times1$, $2\times2\times1$ et $2\times2\times2$, par rapport à la cellule conventionnelle, ont été respectivement choisies, ce qui a donné des supercellules de 96, 64 et 64 atomes respectivement. Comme ces structures contiennent des paramètre internes libres, les déplacements (±) positives et négatives des atomes ont été pris en considération pour réduire les effets anharmoniques [86], de ce fait, 24, 14 et 24 déplacements ont été considérés pour cette étude dans le calcul des forces. La division LO/TO a été considéré par le calcul des tenseurs de la charge effective de Born Z_{α,β}^{*} qui ont été obtenus par le code BerryPI[87], tandis que les constantes diélectriques ont été obtenues par la méthode FP-LAPW.

Nous rappelons que les trois structures étudiées sont non-centrosymétriques .D'autre part, dans la partie d'analyse des liaison de notre article, on a trouvé une forte contribution du comportement ionique dans la structure $P2_12_12_1$, ceci indique la présence d'un champ électrostatique macroscopique à longue distance qui affecte, au voisinage du point Γ , les modes de vibration des ions par division LO/TO de certains mode actives en infrarouge en deux modes ; l'un est transversal (TO) et l'autre est longitudinal (LO), de ce fait, il est important de prendre son effet en considération dans l'étude dynamique. La méthode directe nécessite l'ajout d'une correction pour prendre la division LO/TO en considération [88], qui est exprimé par un terme analytique qui s'ajoute à la matrice dynamique[89]. Ce terme dépend principalement des tenseurs de la charge effective de Born $Z_{\alpha,\beta}^*$, le calcul a été effectué avec le code BerryPI[87] par un calcul de la variation de

la polarisation total $P_{S,\alpha}$ en fonction des déplacements atomiques $\rho_{S,\beta}$ des ions S en utilisant sa relation écrite en fonction de la phase totale ϕ_{α} :

$$Z_{S;\alpha;\beta}^* = (2\pi)^{-1} \frac{\partial \phi_{\alpha}}{\partial \rho_{S,\beta}}$$
(IV. 39)

Pour notre calcul, le déplacement a été réalisé avec un changement des positions atomique d'une valeur de 0.01. Pour la constante diélectrique électronique, le calcul a été effectué avec le code WIEN2K.

En adoptant le chemin idéal de la zone de Brillouin proposé dans ref. [82], nous avons tracé dans (Figures .IV.37-39) les trois courbes de dispersion des phonons en parallèle avec celles de la densité d'états des phonons de YCuS₂ dans les trois structures étudiées (P2₁2₁2₁, I-42d and P-42₁m). Ces courbes contiennent une comparaison entre les résultats obtenus sans et avec la division LO/TO, d'où, on constate la présence d'une forte division LO/TO localisée principalement aux branches optiques de hautes fréquences et une autre faible pour les branches de basses fréquences. Cette division LO/TO a donné des branches discontinues au voisinage du point Γ ce qui est évident car les trois structures ne sont pas cubiques.

D'après les résultats obtenus, on trouve l'absence des fréquences imaginaires pour la courbe de dispersion des phonons de la structure $P2_12_12_1$, ce qui confirme la stabilité dynamique deYCuS₂ dans cette structure et confirme les résultats antérieurs. Ces résultats indiquent que YCuS₂ garde sa structure $P2_12_12_1$ même à très basses températures. La courbe de dispersion des phonons sans la division LO/TO est similaire à celle de ref.[15],ce qui confirme la précision des résultats obtenus.

Pour la structure P-42₁m, on note la présence d'un mode imaginaire au point de haute symétrie Γ (i0.682 THz), mais la fréquence imaginaire la plus élevée est localisée proche du point Γ de valeur (i0.844 THz) au point (0.7,0.7,0). Les vecteurs de polarisation des différents atomes de ce mode imaginaire sont représentés dans **Figure.IV.40**, l'analyse de ces distorsions par le programme« FINDSYM»[90], qui est compatible avec PhononA, a montré la présence d'une éventuelle transition de phase vers une structure de groupe d'espace P2₁2₁2 (N° 18), ce qui montre que la transition déjà étudiée dans la partie structurale de P-42₁m vers P2₁2₁2₁ n'est pas directe. Pour la structure (I-42d), il existe un seul mode imaginaire localisé au point Z de fréquence (i0.5187THz), les vecteurs de polarisation de ce mode sont représentés dans **figure.IV.40**, d'où, et par une analyse similaire à celle précédente, les distorsions ont montré une transition de phase vers la structure $P2_12_12_1(N^\circ 19)$, ce qui confirme que la transition du I-42d vers $P2_12_12_1$ déjà étudiée dans la partie structurale est directe. Ces résultats confirment que YCuS₂ est instable dynamiquement dans les structures I-42d et P-42₁m, ce qui indique qu'elles ne sont pas celles de l'états fondamental mais on les trouve soit à haute température (I-42d) ou bien à haute pression (P-42₁m).

Pour les trois structures, les courbes de densité d'états partielles des phonons obtenues sans la division LO/TO sont similaires (presque identiques) à celles obtenues avec la division LO/TO, car cet effet affecte quelques modes seulement au voisinage du point Γ . Pour les trois structures, on trouve que pour les modes acoustiques et ceux optiques de basses fréquences, une forte contribution des vibrations des atomes Y et Cu avec une faible contribution des celles de S car ils sont relativement plus lourds par rapport à ces derniers.Un peu loin des branches acoustiques (autours de ~4 THz), on constate une augmentation de la contribution des vibrations des atomes Y pour les structures $P2_12_12_1$ et P-42₁m tandis que pour la structure I-42d, on trouve toujours les deux contributions des atomes Y et Cu. Pour les hautes fréquences, la contribution la plus dominante est celle des atomes de S car ils sont légers tandis qu'on note une faible contribution des atomes de Y pour les structuresP2₁2₁2₁ et P-42₁m et une contribution relativement élevée pour la structure chalcopyrite (I-42d). Pour la structure $P2_12_12_1$, on constate la présence d'un seul gap tandis que pour la structure chalcopyrite, on constate la présence de deux gaps qui sont relativement larges. Pour la structure $P-42_1m$, on trouve un seul gap qui se disparait avec la division LO/TO. La fréquence maximale pour la structure P212121est celle du mode longitudinale $12B_3(RI)$ qui est de 10.748 THz situé au points Γ . Pour la structure P-42₁m, la fréquence maximale est de 10.716 THz localisé entre les deux points de haute symétrie ret X. Pour la structure chalcopyrite, la fréquence maximale est localisée au point de haute symétrie Γ , il s'agit de celle du mode longitudinal 3B₂(RI), sa valeur est de 10.055 THz.

Les modes au point de haute symétrie Γ suscitent une importance particulière, car elles permettent de mieux comprendre le comportement vibrationnel du YCuS₂ dans les trois structures étudiées. Nous rappelons que d'après K. Parlinski et P. Piekarz[89], pour les modes actives simultanément en Raman et infrarouge (RI), le division LO/TO se fait non seulement pour les modes actives en infrarouge, mais elle se produit aussi pour les modes actives en Raman qui ont la même symétrie que ceux actives en infrarouge. Ces modes sont appelées modes mixtes[89]. Nous rappelons que la structure P2₁2₁2₁ appartient au groupe de symétrie D_2 tandis que celles I-42d et P-42₁m appartiennent à celui D_{2d} , de ce fait, la représentation irréductible des modes optiques au points Γ sont respectivement donnée par :

$$\Gamma_{\text{opt}}(P2_12_12_1) = 12A(R) + 11B_1(RI) + 11B_2(RI) + 11B_3(RI)$$
(IV.40)

$$\Gamma_{opt}(I-42d) = 2A_2(S) + 6[2E(RI)] + 3B_1(R) + 3B_2(RI) + A_1(R)$$
(IV.41)

$$\Gamma_{opt}(P-42_1m) = A_2(S) + 6[2E(RI)] + 2B_1(R) + 3B_2(RI) + 3A_1(R)$$
(IV.42)

Les fréquences des différents modes de vibration des différentes structures étudiées sont montrées dans **Tableau.IV.12**. Les résultats montrent les valeurs obtenues sans et avec la division LO/TO pour connaitre son origine et indiquer son importance dans l'étude dynamique de YCuS₂. Pour ce tableau d₁, d₂ et d₃ indiquent la direction du vecteur unitaire qui est pointu vers le point Γ . Les résultats obtenus montrent que le vecteur de polarisation le plus large pour la structureP2₁2₁2₁ est celui de l'atome S du mode B₃(RI) de fréquence 9.075 THz avec un module |P|=0.4768. Pour la structure I-42d, le vecteur de polarisation le plus large est celui de l'atome S du mode E(RI) de fréquence 5.959 THz avec un module |P|=0.6395. Pour la structure P-42₁m, le vecteur de polarisation le plus large est aussi celui de l'atome S du mode E(RI) de fréquence 6.739 THz avec un module |P|=0.6967.

P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁		$P\bar{4}2_{I}m$		
Sans LO/TO division	Avec LO/TO division	Sans LO/TO division	Avec LO/TO division	
1.078 A(R) 1.828 A(R) 2.014 B1(RI) 2.299 B1(RI) 2.336 B3(RI) 2.348 B2(RI) 2.377 B2(RI) 2.391 A(R) 2.394 B3(RI) 2.525 B1(RI) 2.613 A(R) 2.629 B2(RI) 2.681 B3(RI) 2.907 A(R) 2.958 B1(RI)	TO 1.078 TO 1.828 TO/LO 2.014/2.033[11B1(RI)] $(d_1,d_2/d_3)$ TO/LO 2.299/2.299[11B1(RI)] $(d_1,d_2/d_3)$ TO/LO 2.336/2.342[12B3(RI)] $(d_2,d_3/d_1)$ TO/LO 2.348/2.348[11B2(RI)] $(d_1,d_3/d_2)$ TO/LO 2.377/2.377[11B2(RI)] $(d_1,d_3/d_2)$ TO/LO 2.394/2.396[12B3(RI)] $(d_2,d_3/d_1)$ TO/LO 2.525/2.526[11B1(RI)] $(d_1,d_2/d_3)$ TO 2.613 TO 2.629 TO/LO 2.681/2.682[12B3(RI)] $(d_2,d_3/d_1)$ TO 2.613 TO 2.629 TO/LO 2.681/2.682[12B3(RI)] $(d_2,d_3/d_1)$ TO 2.6907 TO/LO 2.958/3.223[11B1(RI)] $(d_1,d_2/d_3)$	-0.682 B1(R) 2.125 A1(R) 2.157 E(RI) 2.809 E(RI) 2.945 B2(RI) 3.010 B1(R) 4.862 E(RI) 5.442 E(RI) 5.823 B2(RI) 6.670 A2 6.739 E(RI) 7.179 A1(R) 8.649 E(RI) 8.945 A1(R) 10.501 B2(RI)	TO -0.682 TO 2.125 TO/LO 2.157/2.232[6E(RI)] $(d_1,d_2/d_1)$ TO/LO 2.809/2.811[6E(RI)] $(d_1,d_2/d_1)$ TO/LO 2.945/2.992[3B2(RI)] (d_1,d_2) TO 3.010 TO/LO 4.862/5.335[6E(RI)] $(d_1,d_2/d_1)$ TO/LO 5.442/6.054[6E(RI)] $(d_1,d_2/d_1)$ TO/LO 5.823/8.849[3B2(RI)] $(d_1,d_2/d_1)$ TO/LO 6.739/6.779[6E(RI)] $(d_1,d_2/d_1)$ TO/LO 6.739/6.779[6E(RI)] $(d_1,d_2/d_1)$ TO 7.179 TO/LO 8.649/10.223[6E(RI)] $(d_1,d_2/d_1)$ TO 8.945 TO/LO 10.501/10.501[3B2(RI)] (d_1/d_2)	
3.580 B2(RI) 3.790 B3(RI)	TO/LO 3.580/3.711[11B2(RI)] (d ₁ ,d ₃ /d ₂) TO/LO 3.790/3.790[12B3(RI)] (d ₂ ,d ₃ /d ₁)			
4.109 B2(RI)	TO/LO 4.109/4.116[11B2(RI)] $(d_1, d_3/d_2)$		I42d	
4.682 B3(RI)	$TO/LO 4.682/4.682[12B3(RI)] (d_2,d_3/d_1)$	Without LO/TO splitting	With LO/TO splitting	
 4.977 A(R) 5.126 B1(RI) 5.879 B3(RI) 5.923 A(R) 6.174 B1(RI) 6.356 A(R) 6.514 B2(RI) 6.625 B3(RI) 6.775 B2(RI) 6.781 B1(RI) 6.815 A(R) 6.906 B1(RI) 6.933 B2(RI) 6.943 B3(RI) 7.060 B2(RI) 7.062 B1(RI) 7.072 A(R) 7.118 B3(RI) 7.432 B1(RI) 8.077 B2(RI) 9.045 A(R) 9.075 B3(RI) 	$\begin{array}{c} \text{TO/LO 5.126/5.165[11B1[RI]]} (d_{1},d_{2}/d_{3}) \\ \text{TO/LO 5.879/6.620[12B3(RI)]} (d_{2},d_{3}/d_{1}) \\ \text{TO 5.923} \\ \text{TO/LO 6.174/6.780[11B1(RI)]} (d_{1},d_{2}/d_{3}) \\ \text{TO 6.356} \\ \text{TO/LO 6.514/6.767[11B2(RI)]} (d_{1},d_{3}/d_{2}) \\ \text{TO/LO 6.625/6.757[12B3(RI)]} (d_{2},d_{3}/d_{1}) \\ \text{TO/LO 6.775/6.842[11B2(RI)]} (d_{1},d_{3}/d_{2}) \\ \text{TO/LO 6.781/6.906[11B1(RI)]} (d_{1},d_{2}/d_{3}) \\ \text{TO/LO 6.781/6.906[11B1(RI)]} (d_{1},d_{2}/d_{3}) \\ \text{TO/LO 6.906/6.991[11B1(RI)]} (d_{1},d_{2}/d_{3}) \\ \text{TO/LO 6.906/6.991[11B1(RI)]} (d_{1},d_{3}/d_{2}) \\ \text{TO/LO 6.906/7.460[11B2(RI)]} (d_{2},d_{3}/d_{1}) \\ \text{TO/LO 7.060/7.460[11B2(RI)]} (d_{1},d_{3}/d_{2}) \\ \text{TO/LO 7.062/7.292[11B1(RI)]} (d_{1},d_{2}/d_{3}) \\ \text{TO/LO 7.118/8.898[12B3(RI)]} (d_{2},d_{3}/d_{1}) \\ \text{TO/LO 7.432/7.981[11B1(RI)]} (d_{1},d_{2}/d_{3}) \\ \text{TO/LO 7.432/7.981[11B1(RI)]} (d_{1},d_{3}/d_{2}) \\ \text{TO/LO 7.432/7.981[11B1(RI)]} (d_{1},d_{3}/d_{2}) \\ \text{TO/LO 7.452/7.9075[12B3(RI)]} (d_{2},d_{3}/d_{1}) \end{array}$	1.586 E(RI) 1.913 E(RI) 2.173 B2(RI) 2.982 B1(R) 3.433 E(RI) 4.627 B1(R) 5.959 E(RI) 6.334 B2(RI) 7.187 A2 8.270 E(RI) 8.451 A1(R) 8.853 E(RI) 9.065 B2(RI) 9.177 B1(R) 9.271 A2	TO/LO 1.586/1.593[6E(RI)] (d ₁ ,d ₂ /d ₁) TO/LO 1.913/1.928[6E(RI)] (d ₁ ,d ₂ /d ₁) TO/LO 2.173/2.221[3B2(RI)] (d ₁ ,d ₂ /d ₁) TO 2.982 TO/LO 3.433/3.433[6E(RI)] (d ₁ ,d ₂ /d ₁) TO 4.627 TO/LO 5.959/6.099[6E(RI)] (d ₁ ,d ₂ /d ₁) TO/LO 6.334/6.792[3B2(RI)] (d ₁ ,d ₂ /d ₁) TO/LO 8.270/ 8.375[6E(RI)] (d ₁ ,d ₂ /d ₁) TO 7.187 TO/LO 8.853/9.992[6E(RI)] (d ₁ ,d ₂ /d ₁) TO 8.451 TO/LO 8.853/9.992[6E(RI)] (d ₁ ,d ₂ /d ₁) TO 9.177 TO 9.271	
9.388 A(R) 9.388 B2(RI) 9.893 B1(RI) 10.747 B3(RI)	TO 9.388 TO/LO 9.388/10.605[11B2(RI)] (d ₁ ,d ₃ /d ₂) TO/LO 9.893/10.544[11B1(RI)] (d ₁ ,d ₂ /d ₃) TO/LO 10 747/10 748[12B3(R])] (d ₂ d ₃ /d ₄)			

 $\begin{array}{l} P2_12_12_1: \ d_1: \ (\xi,0,0), \ d_2: \ (0,\xi,0), \ d_3: \ (0,0,\xi) \\ P42_1m \ : \ d_1: \ \{(0,\xi,0), \ (\xi,\xi,0)\}, \ d_2: \ (0,0,\xi) \end{array}$

 $\overline{I42d}$: d₁: {(0,0, ξ), (- ξ , ξ , ξ)}, d₂: (ξ , ξ , - ξ)

Tableau. IV.13. Les Valeurs calculées des fréquences [THz] des différents modes de phonon zone-centre pour les différentes structures étudiées obtenues avec/sans division LO/TO pour YCuS₂.



Figure.IV.37. Courbes de dispersion des phonons et de densité partielle d'états des phonons obtenues avec/sans Division LO/TO de YCuS₂ dans la structure de groupe d'espace I-42d.



Figure.IV.38. Courbes de dispersion des phonons et de densité partielle d'états des phonons obtenues avec/sans Division LO/TO de YCuS₂ dans la structure de groupe d'espace P-42₁m.

'Page | 114 '



Figure. IV.39. Courbes de dispersion des phonons et de densité partielle d'états des phonons obtenues avec/sans Division LO/TO de YCuS₂ dans la structure de groupe $d'espace P2_12_12_1$.



Figure.IV.40. Représentation des vecteurs de polarisation des différents atomes pour les modes imaginaires des phonons de YCuS₂ dans les structures $I\overline{4}2d$ et $P\overline{4}2_1m$.

Référence

- [1] L.D. Gulay / Journal of Alloys and Compounds 313 (2000) 144 –147
- [2] T. Djaafri, et al. / Journal of Magnetism and Magnetic Materials 493 (2020) 165730
- [3] C. Wang et al. / Journal of Alloys and Compounds 802 (2019)
- [4] S. Sahin et al. / Journal of Alloys and Compounds 529 (2012)
- [5] G. Graw et al. / Journal of Alloys and Compounds 319 (2001)
- [6] K. Hense et al. / Journal of Alloys and Compounds 349 (2003) 28–36
- [7] I. Ijjaali et al. / Journal of Solid State Chemistry 177 (2004) 760–764.
- [8] M. Bendjemai et al. / Physica B: Physics of Condensed Matter 599 (2020) 412463
- [9] M. Benaadad, A. Nafidi, S. Melkoud et al., J Mater Sci 56 (2021) 15882–15897.
- [10] M. ElaminKetfi et al. / Materials Chemistry and Physics 277 (2022) 125553
- [11] Jan-Hendrik Pöhls et al. / J. Mater. Chem. A, 2018, 6, 19502–19519
- [12] D. Zou et al. / Journal of Alloys and Compounds 570 (2013) 150–155.
- [13] L.D. Gulay et al. / Journal of Alloys and Compounds 388 (2005) 59–64.
- [14] M. Julien-Pouzol, M. Guittard, Ann. Chim. 7 (1972) 253
- [15] Chengwu Xie et al. / Phys. Rev. B 104 (2021) 134303.
- [16] L.D. Gulay et al. / Journal of Alloys and Compounds 424 (2006) 159–163.
- [17] P. Pluengphon, T. Bovornratanaraks / Solid State Communications 218 (2015) 1–5
- [18] A. Jain, S.P. Ong, G. Hautier, W. Chen, W.D. Richards, S. Dacek, S. Cholia, D. Gunter, D.

Skinner, G. Ceder, K.A. Persson (*=equal contributions). The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation APL Materials, 2013, 1(1), 011002.

[19] G.K.H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, L. Nordström, Phys. Rev. B 64 (2001) 195134.

[20] K. Schwarz, P. Blaha, G.K.H. Madsen, Comput. Phys. Commun. 147 (2002) 71.

[21] P. Blaha, K. Schwarz, F. Tran, R. Laskowski, G.K.H. Madsen and L.D. Marks, J. Chem.Phys. 152 (2020) 074101.

[22] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, R. Laskowski, F. Tran, L.D. Marks, WIEN2k, an Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Karlheinz Schwarz, Techn, Universit^at Wien, Austria), 2018, ISBN 3-9501031-1-2.

[23] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, and S.K. Trickey, Comput. Phys. Commun. 59 (1990)339

[24] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.

[25] P. Blochl, O. Jepsen, O.K. Andersen, Phys. Rev. B 49 (1994), 16223.

[26] L. D. Marks, J. Chem. Theory Comput. 2021, 17, 9, 5715–5732

[27] Wang, Hai-chen, Botti, Silvana, A. l. marques, Miguel(2021). Predicting stable crystalline compounds using chemical similarity. npj Computational Materials.

[28] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30, (1944) 244

[29] K. Momma, F. Izumi, J. Appl. Crystallogr. 44 (2011) 1272–1276.

[**30**] M.-P. Pardo, M. Julien-Pouzol and M. J. Flahaut, Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences, 1973, 276, 599–602.

[**31**] J. Mater. Chem. A, 2018, 6, 19502.

[32] Guittard, M., Julien-pouzol, M.(1969). Chimie minerale. Etude cristallographique des systemes formes entre les seleniures L2 Se3 des terres rares et le selen. Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de lAcademie des Sciences, Serie C, Sciences Chimiques (1966-), 269.

[33] Julien Pouzol M., Laruelle P.: Structure cristalline de ErAgSe2. Acta Crystallographica, Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry 33 (1977) 1510-1512.

[34] Azam, S., Irfan, M., Bin Omran, S., Khenata, R., Adil, M., Gul, B., Vu, T. V. (2021). Electronic band structure and optical characteristic of silver lanthanide XAgSe2 (X = Eu and Er) dichalcogenides: Insight from DFT computations. Inorganic Chemistry Communications, 129,(2021)108586

[**35**] Pnictides and Chalcogenides II, Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter, Volume 27B5. ISBN 978-3-540-42997-5. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2003, p. 140

[36] J. Deb, H. Dua, D. Paul, U. Sarkar, AIP Conference Proceedings 2265 (2020), 030717

[**37**] Cheref, F. Dahmane, S. Benalia, D. Rached, M. Mokhtari, L. Djoudi, M. Merabet, N. Bettahar, Computational Condensed Matter 16 (2019), e00369.

[38] A. Gencer, O. Surucu, G. Surucu, E. Deligoz, Anisotropic mechanical properties of Tl4Ag18Te11 compound with low thermal conductivity, J. Solid State Chem. 289 (2020) 121469.

[**39**] C. Li, B. Wang, R. Wang, H. Wang, X. Lu, First-principles study of structural, elastic, electronic, and optical properties of orthorhombic BiGaO3, Comput. Mater. Sci. 42 (2008) 614–618.

[40] A. Reuss, Berechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizit[•]atsbedingung für Einkristalle, ZAMM - Zeitschrift Für Angew. Math. Und Mech. 9 (1929) 49–58.

[41] W. Voigt, Lehrbuch der kristallphysik (mitausschluss der kristalloptik), 1928. Leipzig, Berlin, B.G. Teubner.

[42] R. Hill, The elastic behaviour of a crystalline aggregate, Proc. Phys. Soc. 65 (1952) 349–354.

[43] G. Surucu, B. Yildiz, A. Erkisi, X. Wang, O. Surucu, The investigation of electronic, anisotropic elastic and lattice dynamical properties of MAB phase nanolaminated ternary borides: M2AlB2 (M=Mn, Fe and Co) under spin effects, J. Alloys Compd. 838 (2020) 155436.

[44] S.F. Pugh, XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals, London, Edinburgh, Dublin Philos. Mag. J. Sci. 45 (1954) 823–843.

[45] A. Erkisi, G. Surucu, The electronic and elasticity properties of new half-metallic chalcogenides Cu3TMCh4 (TM = Cr, Fe and Ch = S, Se, Te): an ab initio study, Philos. Mag. 99 (2019) 513-529

[46] .V.Bannikov, I.R. Shein, A.L. Ivanovskii, Electronic structure, chemical bonding and elastic properties of the first thorium-containing nitride perovskite TaThN3, Phys. Status Solidi Rapid Res. Lett. 1 (2007) 89–91,

[47] S.I. Ranganathan, M. Ostoja-Starzewski, Physical Review Letters, 101 (2008) 055504

[48] H. Bouafia et al., Solid State Sciences 118 (2021) 106677

[49] A. Dorbane, et al, Solid State Sciences 90 (2019) 56–67

[50] J. M. D Coey and C.L Chien MRS Bull. 28 (2003) 720.

[51] Warren E Pickett and Helmut Eschrig J. Phys.: Condens. Matter, 19 (2007) 315203

[52] L. Pauling, 'The Nature of Chemical Bond ', Ithaca, New York : Cornell Univ.Press., (1960).

[53] L. Pauling, The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals, Journal of the American Pharmaceutical Association. Cornell University Press Ithaca, (1967)

[54] R.M.A. Khalil et al / The investigation of optoelectronic, magnetic and dynamical properties of Ce and Ti doped 2D blue phosphorene: a dispersion corrected DFT study, J. Alloys Compd. 827 (2020),

[55] H. Ehrenreich, H. R. Philips, Phys. Rev. 128 (1962)1622.

[56] F. Wooten, Optical properties of solids, Academic press, New york, 1972

[57] A H Reshak, Z A Alahmed and S Azam Int. J. Electrochem. Sci. 9 975 (2014).

[58] F. Wooten, Optical Properties of Solids, Academic press, New york, 1972

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

[60] A. H. Reshak, S. Auluck, I.V. Kityk, Journal of Solid State Chemistry 181(2008) 789.

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

[62] P. Dulong, A.T. Petit, Ann. Chim. Phys. 10 (1819) 395

[63] Kuiying Chen, LR Zhao, and John S Tse. *Ab initio* study of elastic properties of ir and ir3x compounds. Journal of applied physics, 93: (2003)2414 2417.

[64] MA Blanco, E Francisco, and V Luana. Gibbs: isothermal-isobaric thermodynamics of solids from energy curves using a quasi-harmonic Debye model. Comput. Phys. Commun. 158(2004):57-72

[65] Blanco, M. A., Martín Pendás, A., Francisco, E., Recio, J. M., and Franco, R.J. Molec. Struct.Theochem.368 (1996) 245.

[66] Flórez, M., Recio, J. M., Francisco, E., Blanco, M. A., and Martín Pendás, A, Phys. Rev. B.66, (2002) 144112.

Page | 118

[67] Francisco, E.Recio, J. M., Blanco, M. A., Martín Pendás, A. 1998, J. Phys. Chem. 102 (1998) 1595.

- [68] Francisco, E., Blanco, M.A. and Sanjurjo, G., Phys. Rev. B. 63, (2001) 094107.
- [69] C.Zener: Phys. Rev. 82, (1951) 403–405
- [70] K.Sato, H. Katayama-Yoshida, , P.H Dederichs,: J. Supercond. 16 (2003) 31–35
- [71] Debye, P. Ann. Phys., 39, (1912) 789.
- [72] A. Benkabou, et al., Chin. J. Phys. 54 (2016) 33–41.
- [73] M. Jamal, et al., J. AlloysCompd. 735 (2018) 569–579.
- [74] A.H. Reshak, M. Jamal, Int. J. Electrochem. Sci. 8 (2013) 12252–12263.
- [75] J. Nordmann, M. Aßmus, H. Altenbach, Continuum Mech. Therm. 30 (2018) 689–708.
- [76] https://marcusassmus.github.io/visualising-elastic-anisotropy/
- [77] M. Nekous, et al., Mater. Chem. Phys. 278 (2022), 125684.
- [78] H. Bouafia et al., Computational Materials Science 75 (2013) 1–8.
- [79] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, Phys. Rev. B 50 (1994) 7279.
- [80] E. Engel and S.H. Vosko, Phys. Rev. B 47 (1993) 13164
- [81] F. Tran and P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 102 (2009) 226401
- [82] W. Setyawan, S. Curtarolo / Computational Materials Science 49 (2010) 299–312
- [83] K. Parlinski, Z.Q. Li, Y. Kawazoe, Phys. Rev. Lett. 78 (1997) 4063.
- [84] K. Parlinski, Software PhononA, 2017. Cracow.
- [85] K. Parlinski, Phys. Rev. B 98 (2018), 054305.
- [86] K. Parlinski, Y. Kawazoe, Eur. Phys. J. B 13 (2000) 679–683.
- [87] S.J. Ahmed, et al., Comput. Phys. Commun. 184 (2013) 647–651.
- [88] K. Parlinski, Mater. Sci. Poland 23 (2005) 2.
- [89] K. Parlinski, P. Piekarz, J. Raman Spectrosc. 52 (2021) 1346–1359.
- [90] H.T. Stokes, D.M. Hatch, B.J. Campbell, ISOTROPY, 2007 stokes.byu.edu/isotropy. html.a

Conclusion générale

Le présent travail de ma thèse de doctorat porte sur la synthèse et la caractérisation des matériaux chalcopyrites à base de terre rares notamment YAgTe₂, YAgSe₂, YCuS₂, ErAgSe₂, ErAgS₂. Récemment, ce type de matériau a été largement utilisé pour développer des cellules solaires photovoltaïques en couches minces ou multifonctions, nous tentons de comprendre les différentes propriétés optoélectroniques des composés de chalcopyrite III-III-V₂ à l'aide de méthodes de calcul quantique, dans le but de moduler et d'exploiter ces propriétés sous la proposition de cellules solaires à base de chalcopyrite issues de ces études.

Ce travail a été réalisé par plusieurs approches théoriques afin d'étudier plusieurs propriétés physiques de YAgTe₂, YAgSe₂, YCuS₂, ErAgSe₂, ErAgS₂ dans les structures probables :

 $P2_12_12_1,\,P\text{-}42_1m$, $I4_1\!/amd,\,et$ I-42d.

Concernant les composés ternaires, les paramètres du réseau, le rapport c/a, le paramètre interne u et le module de compressibilité ainsi que sa dérivée ont été estimées par l'ajustement des courbes de variation de l'énergie totale des mailles élémentaires des différents composés en fonction de leurs volumes par la fameuse équation de Murnaghan.

Les résultats obtenus pour la phase magnétique la plus stable des matériaux étudiés indiquent que ErAgSe₂ et ErAgS₂ sont antiferromagnétiques telle que le moment magnétique totale est nul à cause du comportement antiferromagnétique de ce composé et la forte contribution est celle de l'atome Er. Tandis-que YAgTe₂ et YAgSe₂, YCuS₂ sont non magnétique. La formation des bandes du haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction a été analysée par celle des courbes de la densité d'états

L'étude structurale a montré que la phase la plus stable est celle de structure P2₁2₁2₁ et P-42₁m, I4₁/amd,pour YCuS₂, YAgTe₂ et ErAgS₂,YAgSe₂ respectivement et celle I-42d pour ErAgSe₂, la différence d'enthalpie en fonction de la pression a permis possible d'identifier les différentes pressions de transition : pour YAgSe₂ et ErAgS₂ : I-42d \rightarrow I4₁/amd et YAgTe₂ : I-42d \rightarrow P-421m ,et pour ErAgSe₂ on trouve que la phase plus stable celle de chalcopyrite , pour le dernier matériaux YCuS₂ :I-42d \rightarrow P2₁2₁2₁ \rightarrow P-42₁m . Ces résultats ont montré que la structure I-42d est celle à haute température et celle d P-42₁m est à haute pression. Les valeurs des paramètres de réseau de la structure $P2_12_12_1$ et P-42₁m sont en bon accord avec ceux calculés par d'autres méthodes ab initio et les données expérimentales . Cette section comporte aussi une partie des résultats de notre article qui étudie pour la première fois la détermination de la phase magnétique la plus stable de YCuS₂ par l'analyse des courbes E=F(V) dans plusieurs structures étudies. Compte tenu du découpage LO/TO, l'étude dynamique a montré que YCuS₂ est dynamiquement stable dans la structure P2₁2₁2₁, qui confirme les résultats expérimentaux et théoriques et montre que cette structure est celle de l'état fondamental. Cette étude a montré l'instabilité dynamique des deux structures ; P-42₁m et I-42d et que la transition I-42d \rightarrow P2₁2₁2₁ est directe, tandis que celle P2₁2₁2₁ \rightarrow P-42₁m est indirect. Les fréquences des différents modes de centre de zone pour les différentes structures étudiées ont été présentées en détail selon aux différentes directions pointées vers Γ .

Les structures de bande calculées pour ces matériaux montrent que ces derniers sont des semiconducteurs à gap direct $\Gamma \rightarrow \Gamma$ pour YAgTe₂,YAgSe₂,YCuS₂ et indirect gap $\Gamma \rightarrow X$ pour YCuS₂ et indirect gap $\Gamma \rightarrow N$ pour ErAgSe₂ et ErAgS₂. Les valeurs des gaps d'énergie sont calculées par l'approximation par GGA et TB-mBJ.

Les résultats de constante élastique obtenus par le modèle théorique implémenté dans le package IRelast répondent aux critères de stabilité mécanique de la structure chalcopyrite, ce qui confirme la stabilité mécanique de tous les composés étudiés. Plusieurs autres grandeurs mécaniques, telles que le module de Young, le module de cisaillement et le coefficient de Poisson, ont également été déterminées à partir de la valeur de la constante élastique. L'anisotropie élastique a également été étudiée en estimant l'indice d'anisotropie universelle, et les valeurs obtenues étaient toutes loin de zéro, indiquant que tous les matériaux étudiés sont élastiquement anisotropes.

Concernant les propriétés optiques, on a étudié la partie imaginaire $\varepsilon 2$ et la partie réelle $\varepsilon 1$ de la fonction diélectrique pour reproduire la constante diélectrique ε_0 et l'indice de réfraction *n*.

Aussi on a calculé le coefficient d'absorption pour chaque composé étudié correspondent aux deux polarisations ($E\perp c$ et E//c). Les résultats obtenus montrent que ces matériaux et particulièrement sont des semi-conducteurs prometteurs pour des applications optoélectroniques et surtout comme de bons candidats pour les applications photovoltaïques.

Dans une autre étape, nous avons déterminé les propriétés thermiques des composés ternaires en utilisant le modèle quasi-harmonique de Debye, où nous avons montré les effets de la température et de la pression sur certaines propriétés macroscopiques de ces composés comme le coefficient de dilatation thermique α , la température de Debye, ainsi que les capacités calorifiques Cv et Cp, Des résultats importants ont été obtenus montrant la validité de ce modèle.

Ces résultats peuvent servir de référence pour de futurs travaux expérimentaux sur ces matériaux. De plus, ce travail présente une nouvelle idée pour une nouvelle cellule solaire, qui facilitera la conception de nouveaux matériaux.

Contents lists available at ScienceDirect



Journal of Physics and Chemistry of Solids

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



Study of phase transitions and lattice dynamics, elastic and electronic properties, bonding and weak interactions analysis of YCuS₂ in P2₁2₁2₁, I $\overline{4}$ 2d and P $\overline{4}$ 2₁m space group structures

A. Hireche Baghdad ^{b, **}, H. Bouafia ^{a, *}, B. Djebour ^a, B. Sahli ^a, S. Hiadsi ^b, M. Elchikh ^b, M. Attou ^b

^a Physical Engineering Laboratory, University of Tiaret, 14000, Algeria

^b Laboratoire de Microscope Électronique et Sciences des Matériaux, Université des Sciences et de la Technologie Mohamed Boudiaf, Département de génie physique, BP 1505, El m'naouar, Oran, Algeria

ARTICLE INFO

Keywords: YCuS₂ Dynamical stability Phase transitions Semiconductor Bonding analyses

ABSTRACT

The present work shows several physical behaviors of YCuS₂ that are still unknown, such as electronic properties, phase transitions, mechanical properties and several dynamical behaviors. This study has shown that YCuS₂ is elastically stable in the three studied structures ($P_2_1_2_1_2_1$, $P_2_1_m$ and $I_2_2_d$), while it is dynamically stable in $P_2_1_2_1_2_1$ structure only, which shows that this latter is that of the ground state and the rest ($P_2_1_2_m$ and $I_2_2_d$) are those of phase transitions. For $P_2_1_2_1_2_1$ structure, the found lattice parameters are very close to those of experimental and theoretical ones. Electronic properties have shown that YCuS₂ is a semiconductor in all three studied structures with a slightly wider band-gap for $P_2_1_2_1_2_1$ structure. These results highlight the optoelectronic importance of this compound. The dynamical study of YCuS₂ has been carried out taking into consideration the LO/TO splitting. The zone-center modes have been presented. Bonding analysis using QTAIM has shown the presence of an intermediate bonding type between the different atoms, while the different weak interactions have been identified and located by NCI method.

1. Introduction

The rare-earth-based ABC_2 compounds, especially those based on yttrium, have attracted the attention of several experimental and theoretical works. They have shown their importance in several fields of application such as: phase diagram [1], magnetic [2], semiconductor [3], photovoltaic [4], thermodynamic [5], lattice dynamics [6], etc.

These studies have shown that the interest of these materials resides in the fact that they have very varied physical properties and they crystallize in several types of structures (tetragonal, orthorhombic, hexagonal, etc.) [7]. These materials are also very sensitive to changes in temperature and pressure [8], which also shows that their physical behaviors are very varied depending on thermodynamic changes [9].

M. Elamin Ketfi et al. [10] have studied the optoelectronic, thermodynamic and electron transport properties of $CuYZ_2$ (Z = S, Se and Te), they found that they are semiconductors of promising optoelectronic applications. Jan-Hendrik Pöhls et al. [11] have performed a detailed analysis of van der Waals interactions of XYZ₂ thermoelectric compounds (TmAgTe2, YAgTe2, and YCuTe2), they investigated their thermoelectric properties using semi-classical Boltzmann transport equations. Daifeng Zou et al. [12] showed that CuGaTe₂ has good thermoelectric properties, their work also contains a detailed study on its lattice vibrational properties.

L.D. Gulay et al. [13] have performed a detailed experimental study using X-ray powder diffraction that shows the crystal structure of YCuS₂. The found lattice constants (a_0 , b_0 , c_0) are close to those of ErAgSe₂ structure type (of P2₁2₁2₁ space group) [14], which showed that this structure is the most probable in comparison to that of CuYS₂ of Pnma space group. Very recently, another work has been carried out by Chengwu Xie et al. [15] who studied nodal surface phonons of YCuS₂ in P2₁2₁2₁ space group structure, their results show that it is dynamically stable in this structure.

The present work is a comparative and complementary study which highlights several physical behaviors of YCuS₂. Several structures,

* Corresponding author.

https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2022.110756

Received 17 March 2022; Received in revised form 10 April 2022; Accepted 24 April 2022 Available online 27 April 2022 0022-3697/© 2022 Elsevier Ltd. All rights reserved.

^{**} Corresponding author.

E-mail addresses: asmaa.hirechebaghdad@univ-usto.dz (A. Hireche Baghdad), bouafia.hamza@univ-tiaret.dz (H. Bouafia).

which are very probable, have been studied, in particular the tetragonal structure of $P-42_1m$ space group, chalcopyrite of I-42d space group and that found experimentally, which is orthorhombic of $P2_12_12_1$ space group. No information in the literature is available on the possible presence of phase transitions between these structures or on the physical properties of those of $P-42_1m$ and I-42d. On the other hand, for $P2_12_12_1$ structure, little informations on some properties are available, but a glaring lack is noted for its elastic and electronic properties, its dynamical behavior and phase transition. All these properties are the main objective of this study, which also includes a detailed analysis of bonding and weak interactions of $P2_12_12_1$ structure.

2. Computational details

To achieve the main objectives of this work, several theoretical approaches and techniques have been adopted. To study the properties considered in this work, the determination of the structure files is the starting point, for the chalcopyrite (I-42d) and P-42₁m space group structures, the atomic positions have been taken from previous work [16,17], for P2₁2₁2₁ space group structure, the structure file has been considered from Materials Project Database [18].

The present work has been mainly carried out by means of FP-(L) APW + lo method [19,20] implemented in WIEN2k code [21-23], particularly for the structural, elastic and electronic properties, the calculation of Hellmann-Feynman forces "HFF" for the dynamical study and the calculation of the electron density for the study of bonding and weak interactions. For this method, and after having defined the structure files of the three studied structures, the following valueshave been chosen: 2.05, 2.0 and 1.7 (a.u) for $R_{\rm MT}$ radii of Y, Cu and S atoms respectively. $l_{max} = 10$, $G_{max} = 12$ and R. $K_{max} = 8.5$ have been respectively adopted for the maximum value of l for the partial waves used inside atomic spheres, the maximum modulus of G-vector in charge density Fourier expansion and for the cut-off which defines the number of plane waves. GGA-PBE [24] has been chosen for the exchange-correlation potential. The mesh of the Brillouin zone [25] depends on the size of the structures (systems) and the number of symmetry operations of each of them, therefore, for P212121, I-42d and P-421m structures, we have respectively chosen 500, 800 and 850 k-points. The total energy of the SCF calculations has been adopted for an energy convergence of 10^{-5} Ry.

The dynamical study has been based on the direct method [26] implemented in PHONONA code [26-28]. The latter is compatible with all codes that calculate Hellmann-Feynman forces HFF. For our work, the latter have been calculated by FP-(L)APW + lo method. The precision of the results requires a larger dimension (supercells) of the studied systems, therefore, for P212121, I-42d and P-421m structures, the following dimensions: $3 \times 2 \times 1$, $2 \times 2 \times 1$ and $2 \times 2 \times 2$, compared to the conventional-cell, have been respectively chosen, which gave supercells of 96, 64 and 64 atoms respectively. As these structures contain free internal parameters, positive and negative (\pm) displacements of atoms have been considered to reduce anharmonic effects [29]. Therefore, for the studied structures, 24, 14 and 12 displacements were respectively considered for P212121, I-42d and P-421m structures. LO/TO splitting has been considered by the calculation of Born effective charge tensors $Z_{\alpha,\beta}^*$, which have been obtained using BerryPI software [30] and the dielectric constants ε_{∞} , which have been obtained by FP-(L) APW method.

For the analysis of bonding and weak interactions, two theoretical approaches have been adopted: Quantum Theory of Atoms In Molecules "QTAIM" [31,32] and Non-Covalent Interactions "NCI" method [33–36]. These are implemented in Critic2 code [37,38]. These theoretical approaches require a higher number of k-points in order to locate the different critical points "CPs" [39], therefore, for the three studied structures, the number of k-points already adopted for the other properties has been doubled. The energy was also chosen as convergence criterion for this study with the same limit value of 10^{-5} Ry.



Fig. 1. Variations of unit-cell (formula unit) energy as a function of its volume for the three studied structures ($P2_12_12_1$, I-42d and P-42_1m) of YCuS₂.

3. Results and discussions

3.1. Structural stability and structural phase transition

According to the experimental work of L.D. Gulay et al. [13], the most probable structure of YCuS₂ is orthorhombic of ErAgSe₂ structure type with $P2_12_12_1$ space group. In this work, we want to confirm that this structure of P212121 space group is that of the ground state by checking its dynamical and mechanical stabilities. In addition, this work is also a comparison between this latter structure and other probable ones such as the chalcopyrite one of I-42d space group and the tetragonal one of P-42₁m space group. The objective of this comparison is to determine the possible phase transition between these structures. For these various structures, and in order to confirm that the most stable structural phase is that of $P2_12_12_1$ space group, we have plotted in Fig. 1 the various variations of unit-cell (formula unit) energy as a function of its volume E = F(V) for the three studied structures (P2₁2₁2₁, I-42d and P-421m). These curves have been obtained after a relaxation of the internal parameters [40] and an optimization of b/a ratio for the orthorhombic structure of P212121 space group and an optimization of c/a ratio of all the studied structures.

From Fig. 1, it can be clearly seen that the $P2_12_12_1$ space group

Table 1

Calculated values of: lattice constants $(a_0, b_0 \text{ and } c_0)$ [Å], bulk modulus B [GPa], its pressure derivative B' and the total energy E_0 [Ry] of YCuS₂ compared to available experimental and theoretical results.

YCuS ₂	I42d	$P\overline{4}2_1m$	$P2_12_12_1$	
	This work	This work	This work	Other works
a ₀	5.616	6.281	3.965	3.9704 [13] ^(exp.) , 3.96 [15] ^(Theo.)
b ₀	5.616	6.281	6.269	6.2756 [13] ^(exp.) , 6.26 [15] ^(Theo.)
c ₀	11.997	4.199	13.493	13.3863 [13] ^(exp.) , 13.48 [15] ^(Theo.)
В	66.5845	79.9693	80.5767	-
Β′	4.3149	4.3354	4.3937	-
Eo	-23357.2837	-23357.3617	-23357.3951	-



Fig. 2. Representation of the phase transitions between the three studied structures of YCuS₂.

structure has the lowest energy, confirming that it is the most stable structure of YCuS₂. For a smaller volume, we find the P-42₁m space group structure with an energy not far from that of P2₁2₁2₁ space group. For a relatively larger volume, we find the chalcopyrite structure of I-42d space group. These results show the presence of possible structural phase transitions between these structures. The fitting of these E = F(V) variation curves by one of the equations of states EOS (Murnaghan EOS has been used for this work [41]) allows the determination of several structural parameters such as the lattice constants (a₀, b₀ and c₀), bulk modulus B₀ as well as its pressure derivative. The different values of these structural parameters are shown in Table 1, from where we note the absence of comparison results for the two structures of I-42d and P-42₁m space groups, while the found values of the lattice constants for P2₁2₁2₁ space group structure are very close to experimental and theoretical ones, which confirms the precision of the obtained results.

The calculation of the enthalpy difference (ΔH) between two structural phases makes it possible to determine the transition pressure between them, for which $\Delta H = 0$, it represents the critical pressure so that the structure changes from one stable structural phase to another less stable [42]. In this work, based on the enthalpy difference between the different studied structures, it was found that the transition pressure from P2₁2₁2₁ space group structure to P-42₁m one is about 37.16 GPa, while that of I-42d space group structure to $P2_12_12_1$ one is about -9GPa. The negative sign is obvious because the transition pressure represents a transition from a stable structural phase to a less stable one, while the transition from I-42d space group structure to P212121 one is a transition from a less stable structural phase to the most stable one. Hence, the positive value of this pressure indicates a structural transition from I-42d structural phase which is at high temperature to $P2_12_12_1$ structural phase which is at the same temperature. In Fig. 2, using Vesta software [43], we represent the transitions between the three studied structures by indicating the values of the transition pressures between each two structural phases.

3.2. Mechanical stability and elastic anisotropy

According to the objectives of this work, it is important to check the mechanical stability of YCuS₂ in the three studied structures, therefore, it is necessary to calculate their elastic stiffness constants C_{ij} , which represent the response of these structures to different slight applied strains δ . The values of the elastic stiffness constants C_{ij} of P2₁2₁2₁, I-42d and P-42₁m structures have been obtained by the theoretical model implemented in IRelast package [44], which is detailed in Refs. [44–46]. We recall that an orthorhombic structure of P2₁2₁2₁ space group have 9 elastic stiffness constants (C₁₁, C₁₂, C₁₃, C₂₂, C₂₃, C₃₃, C₄₄, C₅₅ and C₆₆), while a tetragonal structure of I-42d or P-42₁m space group have 6

Table 2

Calculated values of: elastic stiffness constants C_{ij} [GPa], the universal elastic anisotropy index A^U . Reuss, Voigt and Hill values of: bulk modulus B [GPa], shear modulus G [GPa] and Young's modulus E [GPa]. The calculated average E_{a} , maximum E_{max} and minimum E_{min} topological values of Young's modulus.

a) -	max · · ·	iiiii ································	0
$YCuS_2$	$P2_12_12_1$	$P\overline{4}2_1m$	I42d
C11	147.375	124.236	65.041
C12	53.140	70.7101	57.372
C13	42.900	52.4311	62.544
C22	132.103	-	-
C ₂₃	55.200	-	-
C33	140.628	108.922	82.380
C44	57.778	48.685	45.779
C55	44.434	-	-
C ₆₆	49.730	53.833	36.265
A^u	0.0902	0.3975	8.8969
B_V	80.287	78.726	64.153
B_R	80.275	77.491	61.109
B_H	80.281	78.108	62.631
G_V	48.312	42.361	27.564
G_R	47.457	39.357	9.953
G_H	47.884	40.859	18.758
E_V	120.721	107.755	72.332
E_R	118.933	100.976	28.321
E_H	119.827	104.376	51.165
$E_{\rm max}$	134.868	126.594	104.423
Emin	100.623	78.111	11.988
E_a	118.766	98.771	34.638

elastic stiffness constants (C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} and C_{66}). According to Ref. [47], a material is elastically stable if its elastic stiffness constants C_{ij} satisfy the necessary and sufficient elastic stability conditions, hence, for a tetragonal structure of I-42d or P-42₁m space group, these conditions are given by:

$$C_{11} > |C_{12}|, (C_{11} + C_{12})C_{33} > 2(C_{13})^2, C_{44} > 0, \text{ and } C_{66} > 0$$
 (1)

While for an orthorhombic structure of $P2_12_12_1$ space group, these conditions are given by:

$$\begin{split} &C_{11}>0,\,C_{44}>0,\,C_{55}>0,\,C_{66}>0,\,C_{11}C_{22}>\left(C_{12}\right)^2\\ &C_{11}C_{22}C_{33}+2C_{12}C_{13}C_{23}-C_{11}\left(C_{23}\right)^2-C_{22}\left(C_{13}\right)^2-C_{33}\left(C_{12}\right)^2>0 \end{split} \tag{2}$$

The different values of the elastic stiffness constants C_{ij} of the different studied structures are shown in Table 2, from where, one can note that they verify all the necessary and sufficient elastic stability conditions, which makes it possible to deduce that YCuS₂ is mechanically stable in the three studied structures (P2₁2₁2₁, I-42d and P-42₁m).

The estimation of the elastic stiffness constants C_{ij} leads to know the



Fig. 3. 3D representations of directional surfaces of Young's modulus for the studied structures of YCuS₂.

elastic behavior of YCuS₂ in the different studied structures by the determination of other related mechanical quantities such as bulk modulus B, Young's modulus E and the shear modulus G. Their determination is based on the approximations of Reuss, Voigt and Hill [48–52]. The values of B, E and G that are obtained for YCuS₂ in the three studied structures are shown in Table 2, from where, it can be seen that the obtained values of the bulk modulus B for the three structures are very close to those obtained in the structural parts by the fit of E = F (V) curves, which confirms the precision of the elastic results of this

work.

On the other hand, the obtained values for these mechanical quantities (B, E and G) are large for $P2_12_12_1$ structure, less large for $P-42_1m$ structure while they are relatively lower for the chalcopyrite (I-42d) structure. This order makes it possible to confirm that the most stable structural phase is that of $P2_12_12_1$ space group, which has higher elastic behaviors compared to those of the two other structures. On the other hand, one can notice that for these mechanical quantities, the values of Reuss are very close to those of Voigt and those of Hill for $P2_12_12_1$



Fig. 4. Calculated electronic band structure and total density of states curves using GGA and TB-mBJ of YCuS₂ in I-42d space group structure.

structure, which indicates that YCuS₂ has a weak elastic anisotropy (or isotropy) in its most stable structure of P2₁2₁2₁ space group. For P-42₁m structure, a difference considered small between the obtained values of the three approximations, which shows that YCuS₂ is elastically anisotropic but its anisotropy is not large, while for the chalcopyrite (I-42d) structure, large differences were noted, which show that YCuS₂ has a large elastic anisotropy in the chalcopyrite structure. These remarks can be confirmed by the universal elastic anisotropy index A^U [53], which makes it possible to generally confirm whether a compound is elastically isotropic or anisotropic, its equation is given by Ref. [53]:

$$A^{U} = \frac{5G_{V}}{G_{R}} + \frac{B_{V}}{B_{R}} - 6$$
(3)

A value close to or equal to zero of A^U indicates the elastic isotropy, while any far value indicates the elastic anisotropy. The found results of A^U (Table 2) show that YCuS₂ has a weak elastic anisotropy (or isotropy) in P2₁2₁2₁ structure (because A^U value is close to zero) and it has an elastic anisotropy which is not very wide in P-42₁m structure relatively to that of the chalcopyrite (I-42d) structure that has a very large elastic anisotropy indicated by the A^U value which is relatively very large.

According to previous studies [39,54], the directional analysis by directional surfaces of mechanical quantities such as Young's modulus E, shear modulus G and Poisson's ratio v allows to know with precision the nature of the elastic isotropy/anisotropy of materials and its origin by identifying the directions for which it is weak or large. These directional surfaces of these mechanical quantities give almost the same nature, therefore, for this work, we are satisfied with the directional surface of Young's modulus E only. The latter for the three studied structures has been obtained by the theoretical model provided by J.

Nordmann et al. [55,56], which has been used in our previous studies [39,57] and approved its accuracy. According to this model, the directional surface of Young's modulus can be obtained by the following equation [55,56]:

$$E(d) = [d \otimes d : \mathbf{S} : d \otimes d]^{-1}$$
(4)

With *d* being a unit directional vector, which varies as a function of two angles: polar θ and azimuthal φ , while S representing the inverse elasticity tensor (more details are provided in Ref. [55]). Using this equation, we have plotted in Fig. 3, the directional surfaces of Young's modulus E of YCuS₂ in I-42d, P-42₁m and P2₁2₁2₁ structures respectively, from where we see that the obtained results confirm our previous remarks. Hence, the directional surface of YCuS₂ in P2₁2₁2₁ structure has a slightly deformed shape compared to the spherical one (weak elastic anisotropy) and the majority of the points of the directional surface are of close values between them (between green and red colors) despite the presence of relatively small areas (in blue color), which represent the minimum value E_{min} that is far from the maximum one Emax (see Table 2) and which are located according to [100] and [011] directions. For P-421m structure, the directional surface of Young's modulus E is deformed compared to the spherical shape (elastic anisotropy), it has a shape close to the cubic one with a minimum value Emin (Table 2) located according to the directions: [100], [010] and [001] while the maximum value E_{max} (Table 2) is located according to [111] direction. For this structure, the difference between the maximum E_{max} and the minimum E_{min} topological values (Table 2) and the deformed shape of the directional surface of Young's modulus E confirm the elastic anisotropy of YCuS₂ in this structure. For the chalcopyrite (I-42d) structure, the deformation of the directional surface of Young's


Fig. 5. Calculated electronic band structure and total density of states curves using GGA and TB-mBJ of YCuS₂ in P-42₁m space group structure.

modulus E is very large, from where, according to Table 2, one can note a very large differences between E_{min} and E_{max} , and according to Fig. 3, the minimum value is located according to the directions: [100], [010] and [001] and the maximum one is along [111] direction. These remarks confirm the large elastic anisotropy of YCuS₂ in the chalcopyrite (I-42d) structure. For the three structures, the calculated average value E_a (Table 2) from all the points of the directional surface is very close to that of Reuss, which again confirms the precision of this adopted theoretical model. This precision is also confirmed by the agreement found between the directional analysis and the conclusions obtained previously by the analysis of A^U values and those of the differences between the values of Reuss, Voigt and Hill.

For the elastic results of this work, we note the absence of those of comparison because this study is a first prediction of the elastic behavior of YCuS₂ in P2₁2₁2₁, I-42d and P-42₁m space group structures.

3.3. Electronic properties

To our knowledge, the scientific literature does not have information on the electronic behavior of $YCuS_2$ in $P2_12_12_1$, I-42d and P-42₁m space group structures, therefore, and in order to highlight this behavior, it is necessary to adopt a method that treats it accurately. It is well known that GGA semilocal functional gives band topologies with precision [58] but it underestimates the band-gap energy [59,60] unlike Becke-Johnson potential modified by F. Tran and P. Blaha (TB-mBJ) [61], which, generally, gives results very close to the experimental ones in a relatively similar time to that of the semilocal functionals but with a precision similar to the methods considered to be precise such as hybrid functionals and GW [2]. To show the accuracy of TB-mBJ potential compared to GGA semilocal functional, we have plotted in Fig. 4, Fig. 5 and Fig. 6 the electronic band structures of YCuS₂ in I-42d, P-42₁m and P2₁2₁2₁ space group structures respectively in parallel with the curves of their total density of states. For the three studied structures, the adopted high symmetry kpath in the Brillouin zone is the ideal one proposed in Ref. [62]. From these figures, it can be seen that GGA and TB-mBJ give almost the same topology of bands with shifts mainly localized in the deep bands of the valence band (VB) and the conduction band, while the bands of the valence band top are almost identical, which clearly shows the improvement provided by TB-mBJ. Curves of the total density of states are also similar but not perfectly identical, which clearly shows that the fundamental band-gap, that between the deep bands and those of the valence band top, which are obtained by TB-mBJ, are large compared to those obtained by GGA.

For the electronic band structure of P2₁2₁2₁ structure (Fig. 6), TBmBJ has shown that the bottom of the conduction band is located between Z and Y high symmetry points but closer to Y, while GGA has shown that it is between Y and Γ high symmetry points but also closer to Y. The two approaches (GGA and TB-mBJ) have shown that the top of the valence band is located at Γ high symmetry point, therefore, the fundamental band-gap of P2₁2₁2₁ structure is of an indirect nature. According to this same figure, GGA and TB-mBJ have shown that the direct band-gap is of Γ - Γ type with a value very close to the indirect one (Table 3), which highlights the optoelectronic importance of YCuS₂ in its more stable P2₁2₁2₁ structure. For P-42₁m space group structure (Fig. 5), GGA and TB-mBJ have shown that the fundamental band-gap is of direct nature of Γ - Γ type. For the (I-42d) chalcopyrite structure (Fig. 4), GGA and TB-mBJ have shown that the bottom of the valence



Fig. 6. Calculated electronic band structure and total density of states curves using GGA and TB-mBJ of YCuS₂ in P2₁2₁2₁ space group structure.

Table 3								
Calculated va	alues of the	direct and	indirect	band-gap	energies	[eV]	of YCu	$1S_2$
using GGA a	nd TB-mBJ							

YCuS ₂	Band-gap	$P2_12_12_1$	$P\overline{4}2_1m$	I42d
GGA	Direct	1.699	1.160	1.601
	Indirect	1.620	1.160	1.411
TB-mBJ	Direct	2.090	1.591	1.807
	Indirect	1.998	1.591	1.636

band is located at Γ high symmetry point, while the top of the valence band is located between Γ and X high symmetry points. For I-42d structure, we note that the value of the direct band-gap (Table 3) is slightly higher compared to the values of the indirect one. For the three studied structures (Table 3), we note that the values of the fundamental band-gaps that are obtained by TB-mBJ are slightly higher compared to those obtained by GGA, which indicates that those found by TB-mBJ will be the most precise, once the gap is measured experimentally.

To analyze the contribution of states in the bands of the valence band top and the conduction band bottom, we have plotted in Fig. 7, Fig. 8 and Fig. 9 the fat band structures in parallel with the curves of the partial density of states of YCuS₂ in I-42d, P-42₁m and P2₁2₁2₁ space group structures respectively. From these figures, we note that the contribution of the states is similar in the three structures, from where we notice that for the conduction band, the presence of a strong contribution of Yd states with a low contribution of Cu-d states and a very low contribution from the rest of states of all elements. For the top of the valence band, we find a strong contribution of Cu-d states and a low contribution of S-p states and a very low contribution of Y-d states. For the deep valence bands, we find the strong contribution of S-p and Cu-d states and a low contribution of Y-d states. For the entire valence band, it can be seen that there is a hybridization between Cu-d, Y-d and S-p states, which indicates the presence of the covalent character for the bonds between these atoms, which is studied in detail in the next part of this work.

3.4. Chemical bonding and weak interactions for $P2_12_12_1$ space group structure

In this part of this work, we have studied in detail the types of bonds that exist between the different atoms of YCuS₂ in its most stable structure of $P2_12_12_1$ space group. In addition, the distributions of the different types of weak interactions as well as the identification of their natures have been also identified. For bonding analysis, the study has been based on QTAIM, which considers atoms of a solid (or a molecule) as non-overlapping atomic basins separated by surfaces on which the flux of the gradient vector field of the electron density is zero { $\nabla \rho(\mathbf{r}_{S})$. n $(r_s) = 0$, where: $n(r_s)$ represents the normal unit vector to the atomic basin surface at r_{s} [31,32]. This theoretical approach is mainly based on a topological analysis, which makes it possible to determine the characteristics of the electron density by the location of the different critical points CPs and their space distribution ($\nabla \rho(r_{CP}) = 0$). The classification of CPs is based on the identification of electron density curvatures at the position of the CPs by analyzing the sign of the Hessian matrix eigenvalues (λ_1 , λ_3 and λ_3). In our work, we are interested in the location of bond critical points BCPs that allow us to identify the different types of bonds that exist between the different atoms of YCuS₂



Fig. 7. Calculated fat band structure and partial density of states curves of YCuS₂ in I-42d space group structure.

in $P2_12_12_1$ space group structure. From the obtained results, which are shown in Table 4, we note the presence of only three types of bond: Y-S (1), Y-S(2) and Cu-S(1), while we note the absence of bonding between Sulfur atoms. S(1) and S(2) indicate the two inequivalent atoms of P2₁2₁2₁ structure of YCuS₂, their positions as well as those of the Y and Cu atoms are also shown in this table. According to QTAIM, the Laplacien $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}_b)$ sign at BCPs makes it possible to determine the nature of the bond between each two bonded atoms (atomic basins), from where, the negative sign indicates a covalent nature of the bond (shared interaction), while the positive sign indicates the presence of a closed-shell type (ionic, hydrogen, etc.) [63]. For mixed bonds, further study is required to accurately identify the type of bonding. In this work, several criteria have been adopted in addition to the Laplacian sign, which are based on the classifications provided by several previous studies [63–65]. In Table 4, we show the characteristics of the electron density at the positions of the different bond critical points BCPs, particularly: the obtained values of the electron density ρ_b , the Laplacian ∇_b^2 , the total energy density H_b [66] and the positive ratio between the perpendicular curvature and that parallel of the electron density $|\lambda_1|/\lambda_3$. From the obtained results, it can be seen that the different bonds (BCPs) have similar characteristics, which shows that the different bonds are almost of the same nature. Based on the classifications of ref. [63–65], the obtained results show, for all BCPs, a positive sign of the Laplacian but a negative sign of the total energy density and $|\lambda_1|/\lambda_3 >$ 0.17, which shows that the different bonds (Y-S(1), Y-S(2) and Cu-S(1)) are of an *intermediate* type. By analyzing the charge transfer Q_{Ω} [67] of the different atoms, we see that the values vary between \sim 43% and \sim 65%, which confirms the intermediate nature of the different bonds of YCuS₂ in P2₁2₁2₁ structure. These values show that the covalent character is more dominant for the Cu-S(2) bond, while the ionic one is more dominant for Y–S(1), Y–S(2) bonds. According to Table 4, we notice that the topological volume V_{Ω} of sulfur atoms is almost double compared to those of Y and Cu although these last two atoms have a larger atomic number, this is justified by the charge transfer from these two atoms (Y and Cu) to sulfur one.

Analysis of weak interactions has been performed by NCI method [33–36]. This theoretical approach makes it possible to locate the different types of interactions and to identify their natures (strong||weak and attractive||repulsive). This analysis is primarily based on the identification of the different interactions that exist as well as their natures by analyzing the variation of the reduced density gradient S(r) as a function of the electron density $\rho(r)$ multiplied by the sign of the second eigenvalue of the hessian matrix λ_2 . The reduced density gradient is given by the following expression [33–36]:

$$S(r) = \frac{1}{2(3\pi)^{1/3}} \frac{|\nabla \rho(r)|}{\rho(r)^{4/3}}$$
(5)

Fig. 10 shows the variation ($\rho(\mathbf{r}) \times \operatorname{sign}(\lambda_2)$), from where, one notes the presence of several regions of low-S that we had classified, according to their nature, into four regions: **a**) region of strong attractive interactions (bonds), **b**) region of weak attractive interactions of van-der-Waals type (vdW), **c**) region of weak repulsive interactions of vdW-type and **d**) region of strong repulsive interactions. These locations have made it possible to represent the space distribution of these interactions in order to locate them, from where, in Fig. 11(a, b, c and d), which are obtained by VMD software [68], we show the different S-isosurfaces that show the different interactions between the different atoms of YCuS₂ in P2₁2₁2₁ structure. For region **a**), the S-isosurfaces are in the form of a convex disc, which is not thin, localized between each Y–S or Cu–S atoms, they represent Y–S and Cu–S bonds. For region **b**), the



Fig. 8. Calculated fat band structure and partial density of states curves of YCuS₂ in P-42₁m space group structure.

S-isosurfaces are located in the region of rings (ring critical points RCPs) formed by two atoms of S and two atoms of Y, which are of Y–S–Y–S order, they represent the weak interactions between the sulfur atoms which have partial charges of opposite signs. For region c), the S-isosurfaces are mainly located in the region of RCPs, which are of Y–Cu–S–S order, but they also occupy smaller spaces in the cages (cage critical points CCPs) formed by S-atoms, they represent the weak repulsive integrations of vdW type. For region e), the S-isosurfaces are located in the regions of RCPs that are of the following orders: Y–S–Y–S (of region b), Cu–S–Cu–S, Y–S–Cu–S. They represent the strong repulsive interactions caused by Y and Cu ions, which face each other in pairs and have the same charge sign (Y–Cu, Y–Y and Cu–Cu).

3.5. Dynamical stability and phase transitions

The dynamical study of solids provides very valuable information on their vibrational behavior, which explains many other related physical phenomena [69–71]. We have already confirmed the mechanical stability of YCuS₂ in the three studied structures (P2₁2₁2₁, I-42d and P-42₁m) but to show that its structure of P2₁2₁2₁ space group is that of the ground state, it is important to confirm its dynamic stability in this last structure. In addition, this work also contains a dynamical study of YCuS₂ in the two less stable structures (I-42d and P-42₁m) in order to analyze the presence of soft modes to look for possible phase transitions. We recall that the three studied structures are non-centrosymmetric. On the other hand, in the bonding part of this work, we have found a strong contribution of the ionic behavior in P2₁2₁2₁ structure, this indicates the presence of long range macroscopic electric fields that affect, near Γ high symmetry point, the vibration modes of ions by a splitting (LO/TO) of certain optical modes active in infrared to transverse one (TO) and longitudinal one (LO), therefore, it is important to take its effect into consideration in the dynamical study of YCuS₂. The direct method requires some additions to take the LO/TO splitting into consideration [72], which are expressed by the nonanalytical term [73], which is added to the dynamical matrix. This term mainly depends on Born effective charge tensors $Z_{\alpha,\beta}^*$ and the dielectric constants ε_{∞} [72]. For the calculation of the Born effective charge tensors, the calculation has been carried out with BerryPI software [30], based on the variation of the total polarization $P_{S,\alpha}$ of a given ion S according to the atomic displacements $\rho_{S,\beta}$, its expression in term of the total phase φ_{α} is given by the following relation [30]:

$$Z_{S,\alpha\beta}^* = (2\pi)^{-1} \frac{\partial \varphi_\alpha}{\partial \rho_{S,\beta}}$$
(6)

For our calculation, the atomic displacements have been carried out with a change in the atomic positions of $\rho_{S,\beta} = 0.01$. For the dielectric constants, the calculation has been carried out with WIEN2k code.

By adopting the ideal high symmetry k-path of the Brillouin zone [62], we have plotted in Fig. 12, Fig. 13 and Fig. 14, the three phonon-dispersion curves in parallel with those of the partial phonon density of states of YCuS₂ in the three studied structures (I-42d, P-42₁m and P2₁2₁2₁ respectively). These curves contain a comparison between the results obtained with and without LO/TO splitting, from which one notes the presence of large LO/TO splitting mainly located at the optical branches of high frequencies and weak ones for those of low frequencies. LO/TO splitting gave discontinuous optical branches around Γ high symmetry point, which is obvious because the three structures are not cubic. These results confirm the polar behavior of YCuS₂.

According to the obtained results, we find the absence of imaginary frequencies for the phonon dispersion curve of P2₁2₁2₁ structure, which



Fig. 9. Calculated fat band structure and partial density of states curves of YCuS₂ in P2₁2₁2₁ space group structure.

Table 4

Calculated values of: atomic positions, atomic number Z, topological charge Q_{Ω} , charge transfer CT_{Ω} , topological volume V_{Ω} [Å³], positions of bond critical points (BCPs). electron density at BCPs ρ_b [e/bohr³], Laplacian at BCPs ∇^2_b [e/bohr⁵], total energy density at BCPs H_b [a.u.] and $|\lambda_1|/\lambda_3$ ratio of YCuS₂ in P2₁2₁2₁ space group structure.

YCuS ₂	Atomic position	Z	Q_{Ω}	CT_{Ω}	V_{Ω}
Y	(0.7463,0.2497,0.6336)	39	+1.93	64.48	14.78
Cu	(0.2556,0.1246,0.0442)	29	+0.44	43.52	14.10
S(1)	(0.2466,0.0085,0.7036)	16	-1.20	59.87	30.10
S(2)	(0.2458, 0.4968, 0.5395)	16	-1.16	58.16	24.88
	BCPs position	ρь	$\nabla^2_{\mathbf{b}}$	H _b	$ \lambda_1 /\lambda_3$
Cu-S(2)	(0.7451,0.7980,0.4583)	0.062	0.105	-0.0193	0.259
	(0.0158,0.9355,0.5059)	0.058	0.107	-0.0161	0.239
	(0.0257,0.0645,0.0059)	0.057	0.107	-0.0154	0.237
Y-S(1)	(0.5085,0.1352,0.6682)	0.050	0.101	-0.0112	0.247
	(0.9843,0.1351,0.6682)	0.050	0.101	-0.0111	0.247
	(0.2504, 0.8726, 0.7888)	0.043	0.091	-0.0076	0.240
Y-S(2)	(0.2461,0.3664,0.4488)	0.039	0.082	-0.0058	0.232
	(0.0144,0.8679,0.9107)	0.036	0.081	-0.0042	0.222
	(0.4933,0.8679,0.9107)	0.035	0.081	-0.0042	0.222

confirms the dynamical stability of YCuS₂ in this structure and confirms the previous results. Our obtained results indicate that YCuS₂ retains its $P2_12_12_1$ space group structure even at very low temperatures (ground state). The phonon dispersion curve without LO/TO splitting is similar to that of ref. [15], which confirms the accuracy of the obtained results.

For P-42₁m structure, we note the presence of a soft mode (i0.682 THz) at Γ high symmetry point, but the highest imaginary frequency (i0.844 THz) is localized close to Γ -point at (0.7,0.7,0). The polarization



Fig. 10. Variation of reduced density gradient as a function of sign(λ_2) × $\rho(r)$ of YCuS₂ in P2₁2₁2₁ space group structure.

vectors of the different atoms of this soft mode are represented in Fig. 15, the analysis of these structure distortions by FINDSYM program [74], which is compatible with PHONONA software, showed the presence of a possible phase transition towards a low symmetry structure of P2₁2₁2 space group (N° 18), which shows that the phase transition already



Fig. 11. Representations of 3D S-isosurfaces for the different interaction regions for $YCuS_2$ in $P2_12_12_1$ space group structure. Silver, red and brown balls represent S, Y and Cu atoms respectively.

studied in the structural part of P-42₁m to P2₁2₁2₁ is not direct. For the chalcopyrite structure (I-42d), there is a single soft mode (i0.5187 THz) located at Z high symmetry point, the polarization vectors of this soft mode are also represented in Fig. 15, from where, and by an analysis similar to the previous one, the distortions have shown a phase transition to P2₁2₁2₁ space group structure (N^o 19), which indicates that the transition from I-42d to P2₁2₁2₁ already studied in the structural part is direct. These results confirm that YCuS₂ is dynamically unstable in I-42d and P-42₁m structures, which indicates that they are not those of the ground state but are found either at high temperature (I-42d) or at high pressure (P-42₁m).

For the three studied structures, the partial phonon density of states curves obtained without LO/TO splitting are similar (almost identical) to those obtained with LO/TO splitting, because this effect affects only a few modes in the vicinity of Γ high symmetry point. For the three studied structures, we find that for the acoustic and optical modes of low frequencies, a strong contribution of Y and Cu atoms vibrations with a weak contribution of those of S atoms because they are relatively heavier compared to the latter. A little far from the acoustic branches (around ~4 THz), we note a strong contribution of Y atoms vibrations for P2₁2₁2₁ and P-42₁m space group structures, while for I-42d structure, we still find the two contributions of Y and Cu atoms. For high frequencies, the most dominant contribution is that of S atoms because they are light, while there is a weak contribution of Y atoms for P2₁2₁2₁ and P-42₁m structures and a relatively high contribution for the chalcopyrite structure (I-42d). For P2₁2₁2₁ structure, we note the presence of a single gap, while for the chalcopyrite structure, we note the presence of two gaps, which are relatively wide. For P-42₁m structure, there is only one gap which disappears with the LO/TO splitting. The maximum frequency for P2₁2₁2₁ structure is that of 12B₃(RI) longitudinal mode, which is 10.748 THz located at Γ high symmetry point. For P-42₁m structure, the maximum frequency is 10.716 THz located between the two high symmetry points: Γ and X. For the chalcopyrite (I-42d) structure, the maximum frequency is located at Γ high symmetry point, it is that of 3B₂(RI) longitudinal mode, its value is 10.055 THz.

The zone-center modes arouse a particular importance, because they allow to better understand the vibrational behavior of YCuS₂ in the three studied structures. We recall that according to K. Parlinski and P. Piekarz [73], for the optical phonon modes that are simultaneously Raman and infrared active (RI), the LO/TO splitting is done not only for infrared active modes, but it also occurs for Raman active modes that have the same symmetry as those infrared active one. These modes are called mixed modes [73]. We recall that P2₁2₁2₁ structure belongs to D₂ point group symmetry, while those of I-42d and P-42₁m belong to that of D_{2d}, therefore, the irreducible representation of the optical modes at the zone-center Γ are respectively given by:

	104 (D) + 11D	$(\mathbf{D}\mathbf{I}) + 11\mathbf{D} - (\mathbf{D}\mathbf{I}) + 11\mathbf{D} - (\mathbf{D}\mathbf{I})$	(7)
$I_{opt}(P_{21}^{2}_{121}^{2}_{121}) =$	$12A(R) + 11B_1$	$(RI)+11B_{2}(RI)+11B_{3}(RI)$	(7)
-0000 = 1 = 1 = 1/		() (()	· · ·

 $\Gamma_{\text{opt}}(\text{I-42d}) = 2A_2(\text{S}) + 6[2\text{E}(\text{RI})] + 3B_1(\text{R}) + 3B_2(\text{RI}) + A_1(\text{R})$ (8)

$$\Gamma_{\text{opt}}(P-42_1m) = A_2(S) + 6[2E(RI)] + 2B_1(R) + 3B_2(RI) + 3A_1(R)$$
(9)

The frequencies of the different zone-center modes for the different studied structures are shown in Table 5. These results show the values obtained with and without LO/TO splitting to know their origins and indicate its importance in the dynamical study of YCuS₂. For this table, d_1 , d_2 and d_3 indicate the direction of the unit vector which is pointed towards Γ . The obtained results show that the largest polarization vector for P2₁2₁2₁ structure is that of S atoms of B₃(RI) mode of frequency 9.075 THz with a length |P| = 0.4768. For I-42d structure, the largest polarization vector is that of S atoms of E(RI) mode of frequency 5.959 THz with a length |P| = 0.6395. For P-42₁m structure, the largest polarization vector is also that of S atoms of E(RI) mode of frequency 6.739 THz with a length |P| = 0.6967.

4. Conclusion

The present work has been carried out by several theoretical approaches in order to study several physical properties of $YCuS_2$ in the three probable structures: $P2_12_12_1$, P-42₁m and I-42d. The most relevant conclusions are as follows:

- ✓ The structural study has shown that the most stable phase is that of P2₁2₁2₁ structure, which confirms the experimental results. The study of the enthalpy difference as a function of the pressure made it possible to identify the different transition pressures: I-42d→ P2₁2₁2₁→P-42₁m. These results have shown that I-42d structure is that at high temperatures and that of P-42₁m is that at high pressures. The values of the lattice parameters of P2₁2₁2₁2₁ structure are very close to the experimental and theoretical ones of comparison.
- ✓ The elastic study has shown that YCuS₂ is elastically stable in the three studied structures. The analysis of the elastic anisotropy by the directional study of Young's modulus has shown that YCuS₂ is elastically anisotropic, the latter being weak for P2₁2₁2₁ structure, large for P-42₁m structure and very large for the chalcopyrite (I-42d) one.
- ✓ The study of the electronic properties has shown that YCuS₂ is a semiconductor in the three studied structures. Using QTAIM, the analysis of bonding between the different atoms showed the



Fig. 12. Phonon dispersion and phonon partial density of states curves obtained with/without LO/TO splitting of YCuS₂ in I-42d space group structure.



Fig. 13. Phonon dispersion and phonon partial density of states curves obtained with/without LO/TO splitting of YCuS₂ in P-42₁m space group structure.

intermediate behavior of the bonds and the analysis of weak interactions by NCI method made it possible to locate and identify them.

✓ Taking into account the LO/TO splitting, the dynamical study has shown that YCuS₂ is dynamically stable in P2₁2₁2₁ structure, which confirms the experimental and theoretical results and shows that this structure is that of the ground state. This study has shown the dynamical instability of both structures; P-42₁m and I-42d and that the transition I-42d→P2₁2₁2₁ is direct, while that P2₁2₁2₁→P-42₁m is indirect. The frequencies of the different zone-center modes for the different studied structures have been presented in detail according to the different directions pointed towards Γ .

Author statements

A. Hireche Baghdad: Supervision, Conceptualization, Methodology, Investigation, Validation.

H. Bouafia: Supervision, Conceptualization, Methodology,



Fig. 14. Phonon dispersion and phonon partial density of states curves obtained with/without LO/TO splitting of YCuS₂ in P2₁2₁2₁ space group structure.



Fig. 15. Representation of polarization vectors of the different atoms for phonon soft modes of YCuS₂ in I-42d and P-42₁m structures.

Investigation, Validation.

B. Djebour: Supervision, Conceptualization, Methodology, Investigation, Validation.

B. Sahli: Supervision, Conceptualization, Methodology, Investigation, Validation.

S. Hiadsi: Supervision, Conceptualization, Methodology, Investigation, Validation.

M. Elchikh: Supervision, Conceptualization, Methodology,

Investigation, Validation.

M. Attou: Supervision, Conceptualization, Methodology, Investigation, Validation.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence

Table 5

Calculated values of the frequencies [THz] of the different zone-center phonon modes for the different studied structures obtained with/without LO/TO splitting for YCuS₂.

$P2_12_12_1$		$P\overline{4}2_1m$	
Without LO/ TO splitting	With LO/TO splitting	Without LO/ TO splitting	With LO/TO splitting
P212121 Without LO/ TO splitting 1.078 A(R) 1.828 A(R) 2.014 B1(RI) 2.299 B1(RI) 2.336 B3(RI) 2.348 B2(RI) 2.377 B2(RI) 2.391 A(R) 2.394 B3(RI) 2.394 B3(RI) 2.394 B3(RI) 2.525 B1(RI) 2.631 A(R) 2.629 B2(RI) 2.631 B3(RI) 2.631 B3(RI) 2.958 B1(RI) 3.580 B2(RI) 3.580 B2(RI) 3.790 B3(RI) 4.109 B2(RI) 4.622 B3(RI) 4.977 A(R) 5.126 B1(RI) 5.879 B3(RI) 5.923 A(R) 6.174 B1(RI) 6.356 A(R) 6.514 B2(RI) 6.625 B3(RI) 6.755 B2(RI) 6.758 B1(RI) 6.815 A(R) 6.933 B2(RI) 6.933 B2(RI) 6.933 B2(RI) 7.060 B2(RI) 7.062 B1(RI) 7.062 B1(RI) 7.062 B1(RI) 7.062 B1(RI) 7.072 A(R) 7.118 B3(RI) 7.138 B3(RI) 7.432 B1(RI) 8.077 B2(RI) 9.045 A(R) 9.075 B3(RI) 9.388 A(R) 9.388 B2(RI) 9.388 B	With LO/TO splitting TO 1.078 TO 1.828 TO/LO 2.014/2.033 [11B1(RI)] (d ₁ ,d ₂ /d ₃) TO/LO 2.299/2.299 [11B1(RI)] (d ₁ ,d ₂ /d ₃) TO/LO 2.336/2.342 [12B3(RI)] (d ₂ ,d ₃ /d ₁) TO/LO 2.336/2.348 [11B2(RI)] (d ₁ ,d ₃ /d ₂) TO/LO 2.348/2.348 [11B2(RI)] (d ₁ ,d ₃ /d ₂) TO/LO 2.391 TO/LO 2.391 TO/LO 2.394/2.396 [12B3(RI)] (d ₂ ,d ₃ /d ₁) TO/LO 2.525/2.526 [11B1(RI)] (d ₁ ,d ₂ /d ₃) TO 2.613 TO 2.629 TO/LO 2.681/2.682 [12B3(RI)] (d ₂ ,d ₃ /d ₁) TO 2.007 TO/LO 2.681/2.682 [12B3(RI)] (d ₂ ,d ₃ /d ₁) TO/LO 3.580/3.711 [11B2(RI)] (d ₁ ,d ₂ /d ₃) TO/LO 3.790/3.790 [12B3(RI)] (d ₂ ,d ₃ /d ₁) TO/LO 4.109/4.116 [11B2(RI)] (d ₁ ,d ₃ /d ₂) TO/LO 5.126/5.165 [11B1(RI)] (d ₁ ,d ₃ /d ₃) TO/LO 5.126/5.165 [11B1(RI)] (d ₁ ,d ₃ /d ₃) TO/LO 5.126/5.165 [11B1(RI)] (d ₁ ,d ₃ /d ₃) TO/LO 6.714/6.780 [11B1(RI)] (d ₁ ,d ₃ /d ₃) TO/LO 6.514/6.757 [12B3(RI)] (d ₂ ,d ₃ /d ₁) TO/LO 6.525/6.757 [12B3(RI)] (d ₂ ,d ₃ /d ₁) TO/LO 6.775/6.842 [11B2(RI)] (d ₁ ,d ₃ /d ₂)	P421 m Without LO/ TO splitting -0.682 B1(R) 2.125 A1(R) 2.157 E(RI) 2.809 E(RI) 2.945 B2(RI) 3.010 B1(R) 4.862 E(RI) 5.442 E(RI) 5.442 E(RI) 5.442 E(RI) 8.649 E(RI) 8.649 E(RI) 8.945 A1(R) 10.501 B2(RI) 10.501 B2(RI) 1.913 E(RI) 2.173 B2(RI) 2.942 B1(R) 3.433 E(RI) 4.627 B1(R) 5.959 E(RI) 6.334 B2(RI) 7.187 A2 8.270 E(RI) 8.451 A1(R) 8.853 E(RI) 9.055 B2(RI) 9.177 B1(R) 9.271 A2	With LO/TO splitting TO -0.682 TO 2.125 TO/LO 2.157/2.232 [6E(RI)] (d ₁ ,d ₂ /d ₁) TO/LO 2.809/2.811 [6E(RI)] (d ₁ ,d ₂ /d ₁) TO/LO 2.945/2.992 [3B2(RI)] (d ₁ /d ₂ /d ₁) TO/LO 4.862/5.335 [6E(RI)] (d ₁ ,d ₂ /d ₁) TO/LO 5.442/6.054 [6E(RI)] (d ₁ ,d ₂ /d ₁) TO/LO 5.823/8.849 [3B2(RI)] (d ₁ /d ₂) TO 6.670 TO/LO 6.739/6.779 [6E(RI)] (d ₁ ,d ₂ /d ₁) TO 7.179 TO/LO 8.649/ 10.223[6E(RI)] (d ₁ ,d ₂ /d ₁) TO/LO 8.649/ 10.223[6E(RI)] (d ₁ ,d ₂ /d ₁) TO/LO 1.501/ 10.501[3B2(RI)] (d ₁ /d ₂) With LO/TO splitting TO/LO 1.586/1.593 [6E(RI)] (d ₁ ,d ₂ /d ₁) TO/LO 3.433/3.433 [6E(RI)] (d ₁ ,d ₂ /d ₁) TO/LO 3.433/3.433 [6E(RI)] (d ₁ ,d ₂ /d ₁) TO/LO 5.959/6.099 [6E(RI)] (d ₁ ,d ₂ /d ₁)
5.923 A(R) 6.174 B1(RI) 6.356 A(R) 6.514 B2(RI) 6.625 B3(RI) 6.775 B2(RI) 6.775 B2(RI) 6.781 B1(RI) 6.906 B1(RI) 6.906 B1(RI) 7.060 B2(RI) 7.060 B2(RI) 7.060 B2(RI) 7.062 B1(RI) 7.072 A(R) 7.118 B3(RI) 7.432 B1(RI) 8.077 B2(RI) 9.045 A(R) 9.075 B3(RI) 9.388 A(R) 9.388 B2(RI) 9.893 B1(RI) 10.747 B3 (RI)	$\begin{array}{l} {\rm TO}/LO 2.958/3.223\\ [11B1(R1)] (d_{1},d_{2}/d_{3})\\ [11B2(R1)] (d_{1},d_{3}/d_{2})\\ {\rm TO}/LO 3.580/3.711\\ [11B2(R1)] (d_{1},d_{3}/d_{2})\\ {\rm TO}/LO 4.580/3.710\\ [12B3(R1)] (d_{2},d_{3}/d_{1})\\ {\rm TO}/LO 4.109/4.116\\ [11B2(R1)] (d_{1},d_{3}/d_{2})\\ {\rm TO}/LO 4.682/4.682\\ [12B3(R1)] (d_{2},d_{3}/d_{1})\\ {\rm TO}/LO 5.126/5.165\\ [11B1(R1)] (d_{1},d_{2}/d_{3})\\ {\rm TO}/LO 5.879/6.620\\ [12B3(R1)] (d_{2},d_{3}/d_{1})\\ {\rm TO} 5.923\\ {\rm TO}/LO 6.747/6.780\\ [11B1(R1)] (d_{1},d_{2}/d_{3})\\ {\rm TO}/LO 6.514/6.767\\ [11B2(R1)] (d_{1},d_{3}/d_{2})\\ {\rm TO}/LO 6.525/6.757\\ [12B3(R1)] (d_{2},d_{3}/d_{1})\\ {\rm TO}/LO 6.757/6.842\\ [11B2(R1)] (d_{1},d_{3}/d_{2})\\ {\rm TO}/LO 6.781/6.906\\ [11B1(R1)] (d_{1},d_{3}/d_{2})\\ {\rm TO}/LO 6.906/6.991\\ [11B1(R1)] (d_{1},d_{2}/d_{3})\\ {\rm TO}/LO 6.9337/.060\\ [11B2(R1)] (d_{1},d_{3}/d_{2})\\ {\rm TO}/LO 6.9337/.060\\ [11B2(R1)] (d_{1},d_{3}/d_{2})\\ {\rm TO}/LO 6.757.292\\ [11B1(R1)] (d_{1},d_{3}/d_{2})\\ {\rm TO}/LO 7.0627.292\\ [11B1(R1)] (d_{1},d_{3}/d_{3})\\ {\rm TO}/LO 7.118/8.898\\ [12B3(R1)] (d_{2},d_{3}/d_{1})\\ {\rm TO}/LO 7.118/8.898\\ [12B3(R1)] (d_{2},d_{3}/d_{1})\\ {\rm TO}/LO 7.118/8.898\\ [12B3(R1)] (d_{2},d_{3}/d_{1})\\ {\rm TO}/LO 7.118/8.493\\ [11B1(R1)] (d_{1},d_{2}/d_{3})\\ {\rm TO}/LO 7.118/8.493\\ [12B1(R1)] (d_{1},d_{2}/d_{3})\\ {\rm TO}/LO 7.118/8.493\\ [12B3(R1)] (d_{2},d_{3}/d_{1})\\ {\rm TO}/LO 7.432/7.981\\ [11B1(R1)] (d_{1},d_{2}/d_{3})\\ {\rm TO}/LO 7.432/$	I42d Without LO/ TO splitting 1.586 E(RI) 1.913 E(RI) 2.982 B1(R) 3.433 E(RI) 4.627 B1(R) 5.959 E(RI) 6.334 B2(RI) 7.187 A2 8.270 E(RI) 8.451 A1(R) 8.853 E(RI) 9.065 B2(RI) 9.177 B1(R) 9.271 A2	TO 8.945 TO/LO 10.501/ 10.501[3B2(R1)] (d_1/d_2) With LO/TO splitting TO/LO 1.586/1.593 [6E(R1)] $(d_1,d_2/d_1)$ TO/LO 1.913/1.928 [6E(R1)] $(d_1,d_2/d_1)$ TO/LO 2.173/2.221 [3B2(R1)] (d_1/d_2) TO/LO 3.433/3.433 [6E(R1)] $(d_1,d_2/d_1)$ TO 4.627 TO/LO 5.959/6.099 [6E(R1)] $(d_1,d_2/d_1)$ TO/LO 5.959/6.099 [6E(R1)] $(d_1,d_2/d_1)$ TO/LO 8.270/8.375 [6E(R1)] $(d_1,d_2/d_1)$ TO/LO 8.270/8.375 [6E(R1)] $(d_1,d_2/d_1)$ TO/LO 8.853/9.992 [6E(R1)] $(d_1,d_2/d_1)$ TO/LO 9.065/ 10.055[3B2(R1)] (d_1/d_2) TO 9.177 TO 9.271
	[11B2(RI)] (d ₁ ,d ₃ /d ₂) TO 9.045 TO/LO 9.075/9.075 [12B3(RI)] (d ₂ ,d ₃ /d ₁)		

Table 5 (continued)

$P2_12_12_1$		$P\overline{4}2_1m$		
Without LO/ TO splitting	With LO/TO splitting	Without LO/ TO splitting	With LO/TO splitting	
	TO 9.388 TO/LO 9.388/10.605 [11B2(RI)] (d ₁ ,d ₃ /d ₂) TO/LO 9.893/10.544 [11B1(RI)] (d ₁ ,d ₂ /d ₃) TO/LO 10.747/ 10.748[12B3(RI)] (d ₂ ,d ₃ /d ₁)			

$$\begin{split} &P2_12_12_1: \ d_1: \ (\xi,0,0), \ d_2: \ (0,\xi,0), \ d_3: \ (0,0,\xi). \\ &P\overline{4}2_1m: \ d_1: \ \{(0,\xi,0), \ (\xi, \ \xi,0)\}, \ d_2: \ (0,0,\xi). \\ &I\overline{4}2d: \ d_1: \ \{(0,0,\ \xi), \ (-\xi,\ \xi,\ \xi)\}, \ d_2: \ (\xi,\ \xi,\ -\xi). \end{split}$$

the work reported in this paper.

Acknowledgements

The author H. BOUAFIA kindly thanks Prof. Krzysztof Parlinski for his help and support, which greatly improved the phonon part of this work. This work has been supported by the General Directorate for Scientific Research and Technological Development (DGRSDT), Algeria.

References

[1]	L.D. Gu	lay, J. A	lloys Con	npd. 313	(2000)	144–147.
-----	---------	-----------	-----------	----------	--------	----------

- [2] T. Djaafri, et al., J. Magn. Magn Mater. 493 (2020), 165730.
- [3] Y. Zhong, et al., J. Phys. Chem. Solid. 134 (2019) 157-164.
- [4] J.M. Raulot, et al., J. Phys. Chem. Solid. 66 (2005) 2019-2023.
- [5] A.H. Reshak, et al., J. Phys. Chem. Solid. 78 (2015) 46-52.
- [6] Y. Asadi, et al., J. Phys. Chem. Solid. 154 (2021), 110042.
- [7] I. Ijjaali, et al., J. Solid State Chem. 177 (2004) 760-764.
- [8] M. Bendjemai, et al., Physica B: Phys. Condens. Matter 599 (2020), 412463.
- [9] M. Benaadad, A. Nafidi, S. Melkoud, et al., J. Mater. Sci. 56 (2021) 15882-15897.
- [10] M. Elamin Ketfi, et al., Mater. Chem. Phys. 277 (2022), 125553.
- [11] Jan-Hendrik Pöhls, et al., J. Mater. Chem. 6 (2018) 19502–19519.
- [12] D. Zou, et al., J. Alloys Compd. 570 (2013) 150-155.
- [13] L.D. Gulay, et al., J. Alloys Compd. 388 (2005) 59-64.
- [14] M. Julien-Pouzol, M. Guittard, Ann. Chim. 7 (1972) 253.
- [15] Chengwu Xie, et al., Phys. Rev. B 104 (2021), 134303.
- [16] L.D. Gulay, et al., J. Alloys Compd. 424 (2006) 159–163.
- [17] P. Pluengphon, T. Bovornatanaraks, Solid State Commun. 218 (2015) 1–5.
 [18] A. Jain*, S.P. Ong*, G. Hautier, W. Chen, W.D. Richards, S. Dacek, S. Cholia, D. Gunter, D. Skinner, G. Ceder, K.A. Persson, *=equal contributions), in: The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials
- innovation APL Materials 1, 2013, 011002, 1.[19] G.K.H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, L. Nordström, Phys. Rev. B 64 (2001), 195134.
- [20] K. Schwarz, P. Blaha, G.K.H. Madsen, Comput. Phys. Commun. 147 (2002) 71.
- [21] P. Blaha, K. Schwarz, F. Tran, R. Laskowski, G.K.H. Madsen, L.D. Marks, J. Chem. Phys. 152 (2020), 074101.
- [22] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, R. Laskowski, F. Tran, L.D. Marks, WIEN2k, an Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Karlheinz Schwarz, Techn, Universität Wien, Austria), 2018, ISBN 3-9501031-1-2.
- [23] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S.K. Trickey, Comput. Phys. Commun. 59 (1990) 339.
- [24] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [25] P. Blochl, O. Jepsen, O.K. Andersen, Phys. Rev. B 49 (1994), 16223.
- [26] K. Parlinski, Z.Q. Li, Y. Kawazoe, Phys. Rev. Lett. 78 (1997) 4063.
- [27] K. Parlinski, Software PhononA, 2017. Cracow.
- [28] K. Parlinski, Phys. Rev. B 98 (2018), 054305.
- [29] K. Parlinski, Y. Kawazoe, Eur. Phys. J. B 13 (2000) 679-683.
- [30] S.J. Ahmed, et al., Comput. Phys. Commun. 184 (2013) 647–651.
- [31] R.F.W. Bader, Atoms in Molecules, Oxford University Press, Oxford, 1990.
- [32] R.F.W. Bader, T.T. Nguyen-Dang, Y. Tal, Rep. Prog. Phys. 44 (1981) 893.
- [33] A. Otero-de-la-Roza, J. Contreras-Garcia, E.R. Johnson, Phys. Chem. Chem. Phys. 14 (2012) 12165.
- [34] E.R. Johnson, S. Keinan, P. Mori-Sanchez, J. Contreras-Garcia, A.J. Cohen, W. Yang, J. Am. Chem. Soc. 132 (2010) 6498.
- [35] J. Contreras-Garcia, E. Johnson, S. Keinan, R. Chaudret, J.-P. Piquemal, D. Beratan, W. Yang, J. Chem. Theor. Comput. 7 (2011) 625.
- [36] E.R. Johnson, A. Otero-de-la-Roza, J. Chem. Theor. Comput. 8 (2012) 5124.

A. Hireche Baghdad et al.

- [37] A. Otero-de-la-Roza, E.R. Johnson, V. Luaña, Comput. Phys. Commun. 185 (2014) 1007–1018.
- [38] A. Otero-de-la-Roza, M.A. Blanco, A. Martín Pendás, V. Luaña, Comput. Phys. Commun. 180 (2009) 157–166.
- [39] H. Bouafia, et al., Solid State Sci. 118 (2021), 106677.
- [40] L.D. Marks, J. Chem. Theor. Comput. 17 (9) (2021) 5715–5732.
- [41] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 30 (1944) 244.
- [42] A. Benkabou, et al., Chin. J. Phys. 54 (2016) 33–41.
 [43] K. Momma, F. Izumi, J. Appl. Crystallogr. 44 (2011) 1272–1276.
- [44] M. Jamal, et al., J. Alloys Compd. 735 (2018) 569–579.
- [45] A.H. Reshak, M. Jamal, J. Alloys Compd. 543 (2012) 147–151.
- [46] A.H. Reshak, M. Jamal, Int. J. Electrochem. Sci. 8 (2013) 12252–12263.
- [47] Félix Mouhat, François-Xavier Coudert, Phys. Rev. B 90 (2014), 224104.
- [48] R. Hill, Proc. Phys. Soc. 65 (1952) 349.
- [49] W. Voigt, Lehrbush der Kristallphysik, Taubner, Leipzig, 1928.
- [50] M.J. Mehl, B.K. Klein, D.A. Papaconstantopoulos, Intermetallic compounds: principle and practice, in: J.H. Westbrook, R.L. Fleischeir (Eds.), Principles, vol. I, John Wiley and Sons, 1995.
- [51] E. Schreiber, O.L. Anderson, N. Soga, Elastic Constants and Their Measurements, McGraw-Hill, New York, NY, 1973.
- [52] B. Mayer, H. Anton, E. Bott, M. Methfessel, J. Sticht, P.C. Schmidt, Intermetallics 11 (2003) 23.
- [53] S.I. Ranganathan, M. Ostoja-Starzewski, Phys. Rev. Lett. 101 (2008), 055504.
- [54] A. Dorbane, et al., Solid State Sci. 90 (2019) 56–67.

- [55] J. Nordmann, M. Aßmus, H. Altenbach, Continuum Mech. Therm. 30 (2018) 689–708.
- [56] https://marcusassmus.github.io/visualising-elastic-anisotropy/.
- [57] M. Nekous, et al., Mater. Chem. Phys. 278 (2022), 125684.
- [58] H. Bouafia, et al., Comput. Mater. Sci. 75 (2013) 1–8.
- [59] P. Dufek, P. Blaha, K. Schwarz, Phys. Rev. B 50 (1994) 7279.
- [60] E. Engel, S.H. Vosko, Phys. Rev. B 47 (1993) 13164.
- [61] F. Tran, P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 102 (2009), 226401. [62] W. Setyawan, S. Curtarolo, Comput. Mater. Sci. 40 (201
- [62] W. Setyawan, S. Curtarolo, Comput. Mater. Sci. 49 (2010) 299–312.
 [63] Elizabeth A. Zhurova, Vladimir G. Tsirelson, Acta Crystallogr. B 58 (2002) 567–575.
- [64] C. Lepetit, et al., Coord. Chem. Rev. 345 (2017) 150–181.
- [65] Riccardo Bianchi, et al., Inorg. Chem. 39 (2000) 2360–2366.
- [66] D.A. Kirzhnits, Sov. Phys. JETP 5 (1957) 64–72.
- [67] P. Mori-Sánchez, A. Martín Pendás, Luaña, J. Am. Chem. Soc. 124 (2002) 14721.
- [68] W. Humphrey, A. Dalke, K. Schulten, Vmd visual molecular dynamics, J. Mol. Graph. 14 (1996) 33–38.
- [69] Chengwu Xie, et al., Phys. Rev. B 104 (2021), 045148.
- [70] X. Wang, et al., Phys. Rev. B 104 (2021), L041104.
- [71] Jianhua Wang, et al., Phys. Rev. B 104 (2021), L041107.
- [72] K. Parlinski, Mater. Sci. Poland 23 (2005) 2.
- [73] K. Parlinski, P. Piekarz, J. Raman Spectrosc. 52 (2021) 1346–1359.
- [74] H.T. Stokes, D.M. Hatch, B.J. Campbell, ISOTROPY, 2007 stokes.byu.edu/isotropy. html.