

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

*Université Belhaj-Bouchaib D'ain-Temouchent*

*Faculté des Sciences et de Technologie*

*Département De Physique*



## ***Mémoire de fin D'étude***

***Présenté en vue de l'obtention du diplôme de Master en physique***

**OPTION : Physique des matériaux**

### **Thème**

***Étude des Propriétés Structurales, Électroniques, et Optiques, du  
Composé à base de Soufre et de Cuivre et de silicium  $Cu_2SiS_3$ : Application  
photovoltaïque.***

*Par*

**BELOUADI Mustapha**

*Soutenu le : 25/06/2024*

***Devant le jury composé de\* :***

<b><i>Nom et Prénom</i></b>	<b><i>Grade</i></b>	<b><i>Qualité</i></b>	<b><i>Etablissement</i></b>
LACHACHI Zoubida	Dr	Présidente	U.B.B (Ain-Temouchent)
BELKADI Amina	Dr	Examinatrice	U.B.B (Ain-Temouchent)
BENYAHIA Karima	Pr	Encadrante	U.B.B (Ain-Temouchent)

*Année universitaire : 2023-2024*

## **Dédicaces**

*Avant tout*

*Je remercie ALLAH le tout puissant, qui m'a donné la force et la volonté pour  
pouvoir accomplir ce travail.*

*Dédie ce modeste travail*

*A mes très chers parents qui m'ont toujours encouragé. Je souhaite que dieu  
leurs présente une longue vie.*

*A mon frère et à ma sœur*

*En dernier*

*J'offre ce mémoire à toute ma famille grande et petite.*

*A tous les lecteurs de mon mémoire.*

## **Remerciements**

*Avant tout*

*Louange et gratitude à ALLAH le tout puissant pour la volonté, la santé, la Force et la patience qu'il m'a donnée pour l'accomplissement de ce modeste travail et l'atteinte de cet objectif.*

*J'adresse mes vifs remerciements à Madame BENYAHIA Karima, mon encadrante, Professeur à l'université d'Ain-Temouchent d'avoir accepté de m'encadrer et d'avoir partagé ses connaissances, son temps et ses compétences tout le long de la préparation de ce travail.*

*J'exprime aussi ma gratitude à Monsieur Lachachi Zoubida Docteur à l'université d'Ain-Temouchent qui m'a fait l'honneur de présider mon jury. Qu'il trouve ici l'expression de mon profond respect.*

*Mes remerciements vont à Madame Belkadi Amina Docteur à l'université d'Ain-Temouchent pour son intérêt à ce travail et pour son consentement d'examiner ce travail et de participer au jury.*

*J'aimerais remercier des gens très spéciaux qui m'ont supportés tout au long de ce projet, que ce soit en pensé ou en action.*

*En dernier*

*Je voue une immense gratitude à toute ma famille pour le soutien qu'elle m'a apporté pendant toutes ces années et tous les gens qui me souhaitent le succès de près ou de loin.*

**Merci à tous .....**

# Résumé

Dans ce travail nous présentons une étude théorique des propriétés structurales, électroniques et optiques des semi-conducteurs ternaires  $\text{Cu}_2\text{SiS}_3$  dans structure trigonale. Pour fourniture des informations sur la compréhension des propriétés physiques de ces composés et discuter également diverses applications importantes. Pour cela nous avons appliqués une étude théorique en utilisant la méthode des ondes planes linéairement augmentées à potentiel total (**FP-LAPW**) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**). Le potentiel d'échange-corrélation est traité par l'approximation du gradient généralisé (**GGA**) et l'approximation du gradient généralisé de **Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)** implémentées dans le code **Wien2k**. Les propriétés structurales telles que le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée sont en bon accord avec les données disponibles.

Les résultats obtenus pour la structure de bandes et la densité d'états totale et partielle (**DOS** et **PDOS**) montrent que le composé  $\text{Cu}_2\text{SiS}_3$  est de semi-conducteur à bande interdite directe et ont un gap indirect.

La fonction diélectrique intègre à la fois la partie réelle et la partie imaginaire, et le coefficient d'absorption en fonction de l'énergie  $E$  pour de ce composé ont été évalués.

Ce composé a été sélectionné en raison de son importance industrielle et technologique, en plus du manque d'informations sur certaines de leurs propriétés physiques.

**Mots clefs:** DFT, FP-LAPW, GGA, PBE-GGA, propriétés structurales, propriétés électroniques et optiques.

# Abstract

In this work we present a theoretical study of structural properties electronic and optical of **Cu<sub>2</sub>SiS<sub>3</sub>** ternary semi-conductors in trigonal structure. To provide information on the understanding of the physical properties of these compounds and also discuss various important applications. To do this, we applied a theoretical study using the method of linearly increased plane waves with total potential (**FP-LAPW**) based on the theory of density functionality (**DFT**). The exchange-correlation potential is treated by the approximation of the generalized gradient (**GGA**) and the approximation of the generalized gradient of **Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)** incorporated in the **Wien\_2k** code respectively. Structural properties such as the network parameter, the compressibility module and its derivative are in good agreement with the available data.

The results obtained for the band structure and the total and partial density of states (**TDOS** and **PDOS**) show that the compound **Cu<sub>2</sub>SiS<sub>3</sub>** is of semiconductor nature and has an indirect band gap.

The dielectric function integrating both the real and imaginary part, and the absorption coefficient as a function of the energy *E* of this compound have been evaluated.

This compound was selected because of its industrial and technological importance, combined with a lack of information on some of its physical properties.

**Keywords:** DFT, FP-LAPW, GGA, PBE-GGA, structural properties, electronic and optical properties.

## الملخص

في هذا العمل، نقدم دراسة نظرية للخصائص الهيكلية والإلكترونية والبصرية لأشباه الموصلات الثلاثية  $\text{Cu}_2\text{SiS}_3$  في الهيكل الثلاثي. لتوفير معلومات عن فهم الخصائص الفيزيائية لهذه المركبات ومناقشة مختلف التطبيقات الهامة أيضا. للقيام بذلك، طبقنا دراسة نظرية باستخدام طريقة زيادة الموجات المستوية خطيا ذات الإمكانيات الإجمالية (FP-LAPW) استنادا إلى نظرية وظائف الكثافة (DFT). تتم معالجة إمكانات ارتباط التبادل عن طريق تقريب التدرج المعمم (GGA) وتقريب تدرج المعمم PerdewBurkeErnzerhof (PBE) المنفذ في رمز Wien\_2k. الخصائص الهيكلية مثل معلمة الشبكة ووحدة الانضغط ومشتقاتها تتفق بشكل جيد مع البيانات المتاحة.

تظهر النتائج التي تم الحصول عليها لهيكل النطاق وكثافة الحالة الكلية والجزئية (DOS و PDOS) أن المركب  $\text{Cu}_2\text{SiS}_3$  هو شبه موصل مباشر بدون نطاق وله فجوة غير مباشرة.

تم تقييم وظيفة العزل الكهربائي التي تدمج كل من الجزء الحقيقي والخيالي، ومعامل الامتصاص لهذا المركب.

تم اختيار هذه المركبات بسبب أهميتها الصناعية والتكنولوجية، إلى جانب نقص المعلومات عن بعض خصائصها الفيزيائية.

الكلمات المفتاحية: PBE-GGA، GGA، FP-LAPW، DFT، الخصائص الهيكلية الخصائص الإلكترونية والبصرية

# Liste des Figures

## ***Chapitre I : La Théorie de La Fonctionnelle de La Densité (DFT).***

***Figure.I.1: D'algorithmique de l'approximation de Born-Oppenheimer*** .....05

***Figure.I.2 : Cycle auto cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)***.....14

## ***Chapitre II : La Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (FP-LAPW).***

***Figure.II.1 : Potentiel «Muffin-Tin»***.....18

***Figure.II.2 : Programme de structure de Wien\_2k***.....26

## ***Chapitre III : Généralité sur Le Matériau Cu<sub>2</sub>SiS<sub>3</sub>.***

***Figure.III.1 : Structure cristalline trigonale 01 (Chalcopyrite) de Cu<sub>2</sub>SiS<sub>3</sub>***.....31

***Figure.III.2 : Structure cristalline trigonale 02(Chalcopyrite) de Cu<sub>2</sub>SiS<sub>3</sub>***.....32

***Figure.III.3 : Les Composants électroniques de dispositif semi-conducteurs***.....33

***Figure.III.4 : Panneaux solaires***.....33

***Figure.III.5 : Des cellules solaires a couches minces***.....34

***Figure.III.6 : Générateurs thermoélectriques***.....34

***Figure.III.7 : Les batteries et les super condensateurs***.....35

***Figure.III.8 : Les mémoires***.....36

## ***Chapitre IV : Résultats et Discussions.***

***Figure.IV.1 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume en (Å<sup>3</sup>) du composé Cu<sub>2</sub>SiS<sub>3</sub> obtenue par l'approximation GGA***.....43

***Figure.IV.2 : Représentation graphique de la première Zone de Brillouin d'une structure trigonale***.....44

<b>Figure.IV.3</b> : La structure de bande de composé $Cu_2SiS_3$ dans la phase trigonale par PBE-GGA.....	44
<b>Figure.IV.4</b> : La densité d'états totale du composé $Cu_2SiS_3$ en phase trigonale par PBE-GGA.....	46
<b>Figure.IV.5</b> : La densité d'états partielle (PDOS) de l'atome (Cu) obtenue par FP-LAPW.....	47
<b>Figure.IV.6</b> : La densité d'états partielle (PDOS) de l'atome (Si) obtenue par FP-LAPW.....	49
<b>Figure.IV.7</b> : La densité d'états partielle (PDOS) de l'atome (S) obtenue par FP-LAPW.....	50
<b>Figure.IV.8</b> : La Variation de partie réelle du spectre de la fonction diélectrique électronique $\epsilon_1(\omega)$ en fonction de l'énergie du composé $Cu_2SiS_3$ dans le cadre de l'approximation PBE-GGA.....	56
<b>Figure.IV.9</b> : La Variation de partie imaginaire du spectre de la fonction diélectrique électronique $\epsilon_2(\omega)$ en fonction de l'énergie du composé $Cu_2SiS_3$ dans le cadre de l'approximation PBE-GGA.....	57
<b>Figure.IV.10</b> : La Variation du coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ en fonction de l'énergie du composé $Cu_2SiS_3$ dans le cadre de l'approximation PBE-GGA.....	58

.

.



# Liste des Tableaux

*Chapitre I : La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).*

*Chapitre II : La Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (FP-LAPW).*

*Chapitre III : Généralité sur Le Matériau  $\text{Cu}_2\text{SiS}_3$ .*

*Tableau.III.1 : Données structurales en cristal  $\text{Cu}_2\text{SiS}_3$ .....32*

*Chapitre IV : Résultats et Discussions.*

*Tableau.IV.1: Les propriétés structurales : le paramètres du réseau d'équilibre ( $a_0, b_0, c_0$ ) (Å) ; le module de compressibilité  $B_0$ (GPA), et sa dérivée  $B'$  pour le composé  $\text{Cu}_2\text{SiS}_3$ .....42*

*Tableau.IV.2 : Les Valeurs des gaps énergétiques ( $E_g$ ) estimé dans PBE et mBJ pour le composé  $\text{Cu}_2\text{SiS}_3$ .....46*

# Sommaire

Introduction Générale.....	01
----------------------------	----

## ***Chapitre I : La Théorie de La Fonctionnelle de La Densité (DFT)***

I.1. Introduction.....	03
I.2. Approches Ab-initio.....	03
I.2.1. Equation de Schrödinger.....	04
I.2.2. L'approximation de Born-Oppenheimer.....	05
I.2.3. L'Approximation de Hartree.....	06
I.2.4. L'Approximation Hartree-Fock.....	07
I.3. La Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	07
I.3.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	08
I.3.1.1. Le premier Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	08
I.3.1.2. Le second Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	08
I.3.2. Les équations de Kohn et Sham.....	09
I.3.3. La fonctionnelle d'échange-corrélation.....	10
I.3.3.1. L'approximation de la densité locale (LDA).....	11
I.3.3.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA).....	12
I.3.4. Résolution des équations de Kohn-Sham.....	13
I.4. Conclusion.....	15
Références bibliographiques.....	16

## ***Chapitre II : La Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (FP-LAPW)***

II.1. Introduction.....	17
II.2. La méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW).....	17

<b>II.3.</b> La méthode APW .....	19
<b>II.4.</b> La Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (FP-LAPW).....	20
<b>II.4.1.</b> Principe de la méthode FP-LAPW .....	20
<b>II.4.2.</b> Les rôles des énergies de linéarisation (E <sub>l</sub> ).....	21
<b>II.4.3.</b> Développement en orbitales locales.....	21
<b>II.4.3.1.</b> La méthode LAPW+LO.....	22
<b>II.4.3.2.</b> La méthode APW+LO.....	22
<b>II.4.4.</b> Le concept de la méthode FP-LAPW .....	23
<b>II.5.</b> Le code de calcul Wien2k.....	24
<b>II.6.</b> Conclusion.....	27
Références bibliographiques.....	28

### ***Chapitre III : Généralité sur Le Matériau Cu<sub>2</sub>SiS<sub>3</sub>***

<b>III.1.</b> Introduction.....	30
<b>III.2.</b> Famille du Cu <sub>2</sub> SiS <sub>3</sub> .....	30
<b>III.3.</b> Structure cristalline du Cu <sub>2</sub> SiS <sub>3</sub> .....	31
<b>III.4.</b> Paramètres.....	32
<b>III.5.</b> Applications.....	33
<b>III.6.</b> Conclusion.....	37
Références bibliographiques.....	38

### ***Chapitre IV : Résultats et Discussions***

<b>IV.1.</b> Introduction.....	40
<b>IV.2.</b> Détails de calcul.....	40
<b>IV.3.</b> Étude de Cu <sub>2</sub> SiS <sub>3</sub> .....	41
<b>IV.3.1.</b> Propriétés structurales.....	42
<b>IV.3.2.</b> Propriétés électroniques.....	44

<b>IV.3.2.1.</b> Structure de bande d'énergie.....	45
<b>IV.3.2.2.</b> Densité d'états (DOS, PDOS).....	46
<b>IV.3.3.</b> Propriétés optiques.....	53
<b>IV.3.3.1.</b> Rappel théorique.....	53
<b>IV.3.3.2.</b> Fonction diélectrique.....	53
<b>IV.3.3.3.</b> L'indice de réfraction.....	54
<b>IV.3.3.4.</b> Coefficient d'absorption.....	55
<b>IV.5.</b> Conclusion.....	59
Références bibliographiques.....	60
<b>Conclusion Générale</b> .....	61

---

---

# ***Introduction Générale***

---

---

## Introduction Générale :

La science des matériaux est un domaine passionnant et interdisciplinaire qui se penche sur la structure, les propriétés et les transformations des différents matériaux. Son objectif est de mieux comprendre la façon dont les matériaux sont construits et traités, afin de développer de nouvelles applications pour des matériaux et créer de nouveaux matériaux. Grâce à cette recherche, nous pouvons répondre aux besoins technologiques et industriels en prenant en compte des facteurs tels que les performances, la durabilité et l'impact environnemental des matériaux utilisés.

Les méthodes de simulation jouent depuis de nombreuses années un rôle de premier plan dans les sciences physiques. Dans certains cas, ces méthodes peuvent remplacer des interactions et des tests souvent coûteux, risqués ou indisponibles en laboratoire. Les approches théoriques sur lesquelles reposent ces techniques varient, allant de schémas très empiriques (classiques) à des approches **ab-initio**.

La puissance des calculs **ab-initio** découle du formalisme de la théorie fonctionnelle de la densité (**DFT**) et de ses deux approximations des énergies d'échange et de corrélation : l'approximation de la densité locale (**LDA**) et l'approximation du gradient généralisé (**GGA**). La forme de base de la DFT est basée sur le théorème de **Hohenberg et Kohn** (1964), qui repose sur la considération selon laquelle l'énergie totale d'un système est fonction de la densité électronique. Le code de calcul **Wien\_2k** utilise la méthode **FP-LAPW**, également connue sous le nom de méthode d'onde plane augmentée linéarisée à plein potentiel, qui entre dans la catégorie des méthodes ab-initio. Cette méthode particulière, basée sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), est réputée pour sa précision exceptionnelle et sa capacité à produire des résultats cohérents qui s'alignent étroitement sur les données expérimentales actuelles. Ces méthodes sont devenues aujourd'hui un outil de base pour l'étude des propriétés structurales, électroniques, optiques, et thermoélectrique des molécules et des matériaux.

Le choix des matériaux chalcopyrites après l'adoption du code de calcul est important car leurs propriétés électroniques et optiques sont cruciales pour les applications photovoltaïques, les diodes électroluminescentes et la conversion de fréquence. Le composé **Cu<sub>2</sub>SiS<sub>3</sub>**, qui appartient au groupe **II-IV-VI** du tableau périodique, fait partie de ce type de matériaux chalcopyrites qui sont traités dans ce projet. Ils sont considérés comme les matériaux les plus couramment utilisés dans les couches absorbantes des cellules solaires en raison de leur rendement exceptionnel. Ce matériau a été étudié précédemment par plusieurs chercheurs, V. L. Shaposhnikov et al. ont étudié ce composé à l'Université d'État biélorusse d'informatique et de radioélectronique et au Centre Interdisciplinaire de Nanoscience de Marseille. Ils ont analysé ses propriétés structurales, électroniques et optiques. Une autre étude, menée par Atsushi Aruga et Yoichi Okamoto du Département des sciences et de l'ingénierie des matériaux à l'Académie de la défense nationale. Hashirimizu, Yokosuka, Kanagawa a porté sur la préparation et l'étude des propriétés structurales et spectres photoacoustiques de ce composé. Ce composé a également été étudié par Rongzhen Chen et Clas Persson dans le département des sciences et de l'ingénierie des matériaux en Suède et le centre de science des matériaux et nanotechnologie, Université d'Oslo, B.P. 1048 Blindern, NO-0316 Oslo, Norvège dans Cette étude, il a été envisagé sur la découverte des propriétés structurales, électroniques et optiques (coefficient d'absorption). Autre étude est basée au Département de chimie générale et inorganique, Université d'État de Volyn, Voli Avenue 13, 43009 Lutsk, Ukraine effectuée par I.D. Olekseyuk et al. Consiste à étudier diagramme de phase de ce composé. D.I. Bletzkanet al a également mené une étude en Université nationale

d'Uzhhorod, qui consiste en l'étude des propriétés structurales, électroniques et optiques. Yang Xue et al. ont également mené des recherches au Laboratoire Clé de Guangxi pour les Nouveaux Matériaux Énergétiques et la Technologie Associée, à l'École des Sciences Physiques et de la Technologie de l'Université de Guangxi, à Nanning 530004, en République populaire de Chine. Dépendez que ce composé a dopé au P une étude des premiers principes.

Dans le cadre de ce travail de mémoire de master, nous nous intéressons à étudier les propriétés structurales, électroniques, optiques pour le matériau **Cu<sub>2</sub>SiS<sub>3</sub>** en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées FP-LAPW dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). La présentation de ce travail va donc s'articuler autour des chapitres suivants :

**Le premier chapitre** de ce mémoire est destiné au fondement de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA). Dans **le second chapitre** nous avons détaillé la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) et dans **le troisième chapitre** nous exposons des généralités sur le matériau Cu<sub>2</sub>SiS<sub>3</sub> (la structure cristalline, la famille, et les domaines d'applications).

**Le dernier chapitre** va présenter les résultats obtenus tels que les propriétés structurales (les paramètres du réseau, le module de rigidité et sa dérivée), les propriétés électroniques (structure de bandes, densité d'états totale et partielle) et les propriétés optiques (fonction diélectrique intégrée à la fois la partie réelle et la partie imaginaire, et le coefficient d'absorption du composé Cu<sub>2</sub>SiS<sub>3</sub>).

Finalement nous avons terminé cette étude par une conclusion générale résumant nos résultats.

---

***Chapitre I : La Théorie de La  
Fonctionnelle de La Densité  
(DFT).***

---



## I.1. Introduction :

Les solides sont constitués d'une combinaison de particules élémentaires : des ions et des électrons. Un problème théorique fondamental en physique du solide est de comprendre l'organisation serrée à l'origine des propriétés de ces particules, mais dans ce cas la mécanique classique ne suffit pas et il faut recourir à la mécanique quantique. Sa base est la solution suivante Équation de **Schrödinger**.

Des problèmes généraux peuvent être posés sous forme d'équations de mouvement. Toutes les particules présentes dans un cristal. L'hamiltonien exact (non relativiste) d'un cristal résulte de la présence de forces électrostatiques, répulsives ou attractives selon la charge des particules (ions, électrons).

## I.2. Approches Ab-initio :

Les calculs **ab-initio** ont été développés pour la première fois par **R.Car** et **M.Parrinello** en **1985** [1]. Depuis, cette approche a porté ses fruits et s'est répandue dans de nombreuses directions de recherche, d'autant plus que les avancées technologiques dans le domaine de la micro-informatique et de l'informatique deviennent de plus en plus puissantes.

Les simulations informatiques fournissent une méthode qualitative d'étude des propriétés de la matière et donnent aux simulateurs la possibilité de modéliser des systèmes réels et d'explorer leur comportement. Les méthodes ab-initio constituent la base de la théorie fonctionnelle de la densité (**DFT**). Au cours des trente dernières années, les codes de calcul ont été utilisés dans tous les domaines, notamment sur les états de la matière, solides, liquides ou gazeux. Ils deviennent de plus en plus sophistiqués dans la description plus précise des interactions des phases.

Les calculs ab-initio ou premiers principes visent à prédire les propriétés des matériaux en résolvant des équations de mécanique quantique sans utiliser de variables réglables [2]. Le point de départ de tous les développements est l'équation de **Schrödinger**.

### I.2.1. Equation de Schrödinger :

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : les ions et les électrons. la mécanique classique reste insuffisante dans ce cas et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger :

$$H\psi = E\psi \quad (I.1)$$

Avec :

$\Psi$  : est la fonction d'onde (fonction propre).

$E$  : est l'énergie totale du système.

$\hat{H}$  : est l'opérateur Hamiltonien.

Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentes dans le cristal. L'hamiltonien exact du cristal (non relativiste) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : soit répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons) [3].

Où  $\hat{H}$  est l'opérateur Hamiltonien du système et s'écrit :

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{n-n} + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} \quad (\text{I.2})$$

$T_n = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2mi} (\nabla_i)^2$  : d'énergie cinétique des noyaux.

$T_e = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2mi} (\nabla_i)^2$  : d'énergie cinétique des électrons.

$V_{n-n} = \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{Z_i Z_j e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$  : l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.

$V_{e-n} = - \sum_{i,j} \frac{Z_i e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|}$  : l'énergie potentielle d'interaction noyaux-électrons.

$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$  : l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.

L'équation de Schrödinger s'écrira sous la forme :

$$H = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2mi} (\nabla_i)^2 - \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{Z_i Z_j e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} - \sum_{i,j} \frac{Z_i e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{Z_i Z_j e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{I.3})$$

La solution de l'équation de Schrödinger (I-1) conduit à la résolution d'un problème à N-corps. Demeure impossible sans approximations. Nous avons besoin de faire des approximations.

### I.2.2.L'approximation de Born-Oppenheimer :

Selon **Born-Oppenheimer** (Max Born (1882-1970) et Robert Oppenheimer (1904-1967), du fait que les noyaux sont plus lourds que les électrons et donc plus lents, on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies, et l'équation (I.2) devient [4] :

$$\hat{H}_T = \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} \quad (\text{I.4})$$

L'approximation de Born-Oppenheimer est qualifiée d'adiabatique car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau. La fonction d'onde du système, solution de l'équation de Schrödinger dans l'approximation adiabatique, peut donc s'écrire sous la forme suivante :

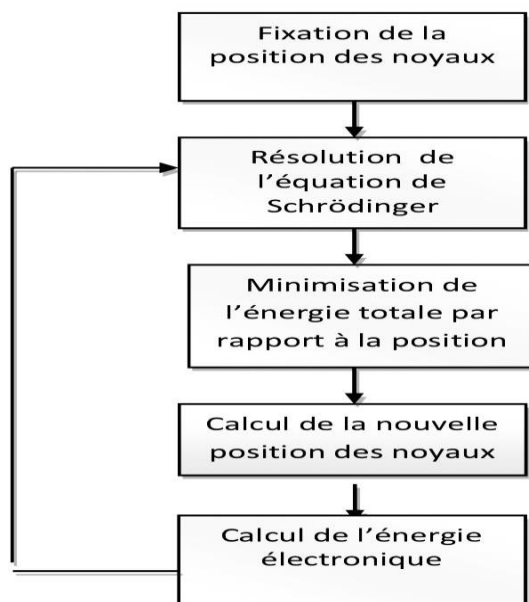
$$\psi(R, r) = \psi_n(R) \cdot \psi_e(r) \quad (\text{I.5})$$

$\psi(R, r)$  : est la fonction d'onde totale à  $n$  électrons et  $N$  noyaux.

$\psi_n$  : est la fonction d'onde nucléaire.

$\psi_e$  : est la fonction d'onde électronique.

La résolution par Born-Oppenheimer peut se traduire par l'organigramme suivant :



*Figure.I.1 : D'algorithme de l'approximation de Born-Oppenheimer.*

Cependant, cette approximation ne suffit pas à elle seule, pour résoudre l'équation de Schrödinger, à cause de la complexité des interactions électron-électron. Ce qui le rend couplé à l'approximation de **Hartree**. Plusieurs méthodes existent pour la résolution de l'équation (I-4) dont les premières sont celles de **Hartree** [5] et **Hartree-Fock** [6] basées sur l'hypothèse des électrons libres. Ces méthodes sont beaucoup utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais elles sont moins précises pour les solides. Il existe une méthode plus moderne et probablement plus puissante qui est la théorie de la fonctionnelle de densité (**DFT**).

### I.2.3.L'Approximation de Hartree :

En 1928, Douglas Hartree [7] fut le premier à proposer une méthode permettant de calculer les fonctions d'onde et les énergies approchées d'ions et d'atomes. Cette approximation dite le champ moyen permet de ramener le problème d'interaction à  $N$ -corps à celui d'un électron indépendant se mouvant dans un champ moyen produit par le restant des électrons. C'est la séparation des variables électroniques. Dans ce cas, la fonction d'onde totale  $\Psi$  est le produit de fonctions d'ondes mono-électroniques  $\varphi_i$ .

$$\Psi_{\text{approchée}} = \psi_1(r_1) \cdot \psi_2(r_2) \cdot \dots \cdot \psi_n(r_n) \quad (1.6)$$

Ensuite, nous obtenons l'équation de Schrödinger pour chaque fonction d'onde (ou orbitale)  $\varphi_i$ .

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \varphi_i(\vec{r}) + V_{\text{eff}} \varphi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (1.7)$$

Où :

$\epsilon_i$  représente le niveau électronique correspondant à  $(\mathbf{r})$ . Le premier terme est l'énergie cinétique de l'électron et le deuxième terme exprime le potentiel effectif que subit l'électron sous l'influence du noyau ainsi que celui des autres électrons.

L'approximation de Hartree est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et des états de spin. Un grand mérite de cette approche est d'avoir proposé une solution auto-cohérente au problème du système électronique [8]. Il y a quatre conséquences importantes :

- La répulsion coulombienne totale  $\mathbf{V}_{\mathbf{e}-\mathbf{e}}$  du système électronique est surestimée.
- Simple à résoudre, mais ne donne pas de très bons résultats.
- Chaque électron ressent sa propre charge.
- Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

Une fonction d'onde plus raisonnable doit être antisymétrique lorsqu'on fait un échange de deux électrons [9]. Cette seconde conséquence étant plus grave que la première, le système électronique dans l'approximation de Hartree n'est pas complètement décrit. L'approximation de «Hartree-Fock» [10] a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons dans la résolution de l'équation de Schrödinger.

### I.2.4.L'Approximation Hartree-Fock :

En 1930, Fock [11] a montré que la fonction d'onde de Hartree (I-6) viole le principe d'exclusion de Pauli parce qu'elle n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques. La fonction d'onde est alors remplacée par un déterminant de Slater composé de spin orbital mono-électronique qui respecte l'antisymétrie de la fonction d'onde :

$$\Psi_e(\vec{r}_1\sigma_1, \dots, \vec{r}_N\sigma_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\vec{r}_1\sigma_1) & \varphi_2(\vec{r}_2\sigma_2) & \dots & \dots & \dots & \varphi_1(\vec{r}_N\sigma_N) \\ \varphi_2(\vec{r}_1\sigma_1) & \varphi_2(\vec{r}_2\sigma_2) & \dots & \dots & \dots & \varphi_2(\vec{r}_N\sigma_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \varphi_N(\vec{r}_1\sigma_1) & \varphi_N(\vec{r}_2\sigma_2) & \dots & \dots & \dots & \varphi_N(\vec{r}_N\sigma_N) \end{vmatrix} \quad (I.8)$$

Où  $\frac{1}{\sqrt{N!}}$  est le facteur (la constante) de normalisation.

$\mathbf{r}$  Et  $\boldsymbol{\sigma}$  sont les variables d'espace et de spin respectivement. Par le principe variationnel, cette fonction est calculée en minimisant l'énergie totale par rapport aux fonctions d'ondes mono-électroniques  $\varphi_i$ .

La nouvelle équation d'onde mono-électronique totale qui est une généralisation de l'équation de Hartree, est antisymétrique par rapport à une permutation de deux électrons. Les équations de Hartree-Fock s'écrivent sous la forme suivante :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \varphi_i(\vec{r}) + V_{eff} \varphi_i(\vec{r}) - \sum_j \left[ \int \frac{d^3\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \varphi_i(\vec{r}')^* \cdot \varphi_j(\vec{r}') \right] \varphi_j(\vec{r}) = \epsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (I.9)$$

Les équations de Hartree-Fock présentent un troisième terme qui exprime le potentiel d'échange. Ce potentiel d'échange correspond à la considération de l'antisymétrie de la fonction d'onde. Ces équations forment un système d'équations intégral-différentielles couplées et leur résolution ne se fait que de manière autocohérente. À cause du potentiel d'échange qui est non-local, les équations de Hartree-Fock sont beaucoup plus difficiles à résoudre que les équations de Hartree. Une autre alternative a été développée : **la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)**.

### I.3. La Théorie de La Fonctionnelle de La Densité (DFT) :

La théorie de la fonctionnelle de la densité, **DFT** pour ‘Density Functional Theory’, est l’une des méthodes les plus largement utilisées dans les calculs ab-initio de la structure d’atomes, de molécules, de cristaux et de surfaces. Une première approche a été proposée par Thomas et Fermi dans les années 1920 [12,13]. Un pas important a été franchi dans l’étude de la structure électronique avec la formulation de cette théorie par Hohenberg et Kohn [14].

#### I.3.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

##### I.3.1.1. Le Premier Théorèmes de Hohenberg et Kohn (1964) :

Le premier théorème établit la correspondance biunivoque entre la densité électronique de l’état fondamental  $\rho(\mathbf{r})$  et le potentiel externe  $V_{\text{ext}}$ . En conséquence, l’énergie totale du système à l’état fondamental est également une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique, telle que :

$$E = E[\rho(r)] \quad (\text{I.10})$$

Ce théorème signifie qu’il suffit de connaître seulement la densité électronique pour déterminer toutes les fonctions d’onde. C’est le résultat fondamental de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

##### I.3.1.2. Le Second Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

Hohenberg et Kohn montrent que la valeur minimale de cette fonctionnelle est l’énergie exacte de l’état fondamental, et que la densité qui conduit à cette énergie est la densité exacte de l’état fondamental. Les autres propriétés de l’état fondamental sont aussi fonctionnelles de cette densité :

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{I.11})$$

$\rho_0$  : la densité de l’état fondamental.

La fonctionnelle de l’énergie totale de l’état fondamental s’écrit comme suit :

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int V_{\text{ext}}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3\vec{r} \quad (\text{I.12})$$

Où :

$$F[\rho(\vec{r})] = \langle \psi | T + V | \psi \rangle \quad (\text{I.13})$$

Soulignons que la fonctionnelle  $\mathbf{F}[\rho]$  est universelle pour n'importe quel système à plusieurs électrons. Si la fonctionnelle  $F[\rho]$  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  $\mathbf{F}[\rho]$ .

### I.3.2. Les Équations de Kohn et Sham :

Kohn et Sham [15] ont écrit la densité électronique comme la somme des densités des particules libres, et ont utilisé le principe variationnel pour obtenir l'énergie de l'état fondamental et la densité donnant la fonctionnelle  $\mathbf{E}_{xc}[\rho]$ . Par conséquent, la fonctionnelle d'énergie  $\mathbf{E}_{vext}[\rho]$  s'écrit sous la forme :

$$E_{vext}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{XC}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (\text{I.14})$$

Où :

$\mathbf{T}_0$  : est l'énergie cinétique du système sans interaction.

$\mathbf{V}_H$  : désigne le terme de Hartree (l'interaction de coulomb classique entre les électrons).

$\mathbf{V}_{XC}$  : le terme qui comprend les effets de l'échange et de la corrélation.

$\mathbf{V}_{ext}$  : l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux entre eux.

Le terme de Hartree 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 le traitement de l'interaction des électrons. 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  $\mathbf{E}_{xc}[\rho]$ . L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \cdot \nabla_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] |\varphi_i(\vec{r})\rangle = \varepsilon_i |\varphi_i(\vec{r})\rangle, i = 1, \dots, N \quad (\text{I.15})$$

Où :

Le potentiel effectif est la forme :

$$V_{eff} = V_{ext} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc} \quad (\text{I.16})$$

Le potentiel d'échange et de corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée :

$$V_{xc} = \frac{\partial E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (\text{I.17})$$

Et la densité de l'état fondamental est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{I.18})$$

Pour déterminer l'état fondamental du système revient alors à résoudre, de manière auto-cohérente, l'ensemble des équations (I.15) appelée équation de **Kohn et Sham**. La somme des trois termes  $V_H + V_{xc} + V_{ext}$  constitue un potentiel effectif  $V_{eff}$  qu'on peut qualifier de local, car il ne dépend que  $\mathbf{r}$ . Cette méthode est corrélation, qui est une fonctionnelle de la densité, nécessite d'introduire certaines approximation.

### I.3.3. La Fonctionnelle D'échange-Corrélation :

La **DFT** ne donne aucune information sur la forme de la fonctionnelle échange corrélation, donc l'approximation utilisée pour sa détermination doit être applicable à différents systèmes. Il existe trois catégories d'effets résultant des interactions entre les électrons :

- **L'effet d'échange**, également connu sous le nom de corrélation de fermi, est le résultat de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale. Cela signifie que deux électrons avec le même spin n'ont aucune chance de se trouver au même endroit. Cet effet est directement lié au principe de Pauli et ne nécessite pas la charge de l'électron. En raison de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde  $\Psi$ , l'approximation de Hartree-Fock [16] la prend en compte naturellement.

- **La corrélation de coulomb** est due à la charge de l'électron. La répulsion des électrons est liée à elle en  $|1/r-r'|$ , Contrairement à l'effet d'échange, elle n'est pas affectée par le spin. La théorie de **Hartree-Fock** néglige cet effet.

- **La correction de "self interaction"**, le troisième effet provient du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes, et doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons.

Dans l'approche de **Kohn-Sham** [16], le terme de corrélation d'échange doit également être corrigé pour le terme d'énergie cinétique. En effet, en raison de l'indépendance artificielle des fonctions d'onde,



l'énergie cinétique déterminée est différente de l'énergie réelle, même si la densité du système fictif considéré est la même que celle du système réel. Le calcul du potentiel d'échange-corrélation et de l'énergie est basé sur un certain nombre d'approximations.

### I.3.3.1.L'approximation de La Densité Locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale **LDA** (Local Density Approximation) a été créée en traitant les termes d'échange et de corrélation par **Kohn** et **Sham**. Selon cette approximation, un système non homogène est considéré comme localement homogène si la densité varie lentement dans l'espace. Il est possible de la considérer comme constante localement. En conséquence, la fonction d'échange-corrélation est remplacée par celle d'un gaz d'électrons de densité homogène [17-18] :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{\text{hom}}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{I.19})$$

$\varepsilon_{XC}^{\text{hom}}[\rho(\vec{r})]$  : est l'énergie d'échange-corrélation d'un gaz homogène d'électrons.

Ainsi :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_X[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int [\rho(\vec{r})]^{4/3} d^3\vec{r} \quad (\text{I.20})$$

Dans laquelle les différentes contributions sont définies comme suit :

$\varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_X[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_C[\rho(\vec{r})]$  : est l'énergie d'échange de corrélation d'un gaz uniforme d'électrons de densité  $\rho(\vec{r})$ .

$\varepsilon_C[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} [\rho(\vec{r})]^{4/3}$  : est l'énergie d'échange de Fermi-Dirac-Slater.

$\varepsilon_X[\rho(\vec{r})]$  : est le terme de corrélation.

Cette approximation est réaliste pour les systèmes à masse homogène, comme les systèmes métalliques. Cependant, ce type de mécanisme ne fonctionne pas bien pour les systèmes dont la densité électronique change soudainement, comme pour les structures ioniques ou moléculaires. Par conséquent, il est crucial de valider la définition de l'énergie de corrélation d'échange afin de pouvoir décrire avec précision le système [19].

### I.3.3.2.L'approximation du Gradient Généralisé (GGA) :

Le taux de variation de la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  [20] est introduit par cette approximation car le système n'est pas vraiment homogène localement et peut varier très rapidement dans l'espace.

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (I.21)$$

$$E_{XC}^{GGA}[n(\vec{r})] = \int \varepsilon[n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (I.22)$$

Plusieurs fonctions **GGA** ont été implémentées, pour l'interchangeabilité et l'interconnexion. Les fonctions d'échange de Becke (B88) [21], Perdew et Wang (PW91) [22] sont parmi les plus populaires et utilisées. Nous avons entre autres des fonctions de corrélation de Perdew (P86), Lee, Yang et Parr (LYP) et Perdew et Wang (PW91) pour la corrélation. Toutes ces fonctionnelles permettent une amélioration de l'estimation des énergies de liaison dans les molécules, ainsi que des barrières d'énergie par rapport à l'approximation locale **LDA**.

### I.3.4. Résolution des Équations de Kohn-Sham :

Le choix d'une base pour les fonctions d'onde est nécessaire pour résoudre les équations de **Kohn et Sham (II.15)**. Cette base peut être considérée comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de **Kohn-Sham (KS)**, qui sont écrites sous la forme :

$$\psi_i(k, r) = \sum C_{ij} \varphi_i(k, r) \quad (I.23)$$

Où :

$\varphi_i(k, r)$  : sont les fonctions de base.

$C_{ij}$  : les coefficients de développement.

Les coefficients  $C_{ij}$  pour les orbitales occupées qui réduisent l'énergie totale sont nécessaires pour résoudre les équations de Kohn et Sham. Les calculs peuvent être simplifiés en résolvant les équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin. L'organigramme de la Figure.I.1 montre comment cette résolution est effectuée de manière itérative en utilisant un cycle d'itérations

auto cohérent. Pour diagonaliser l'équation séculaire, on commence par injecter la densité de charge initiale  $\rho_{in}$  :

$$(H - \varepsilon_i S)C_i = 0 \quad (I.24)$$

Où :

$H$  : représente la matrice hamiltonienne.

$S$  : la matrice de recouvrement.

La densité de charge totale, qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées, est utilisée pour construire la nouvelle densité de charge  $\rho_{out}$  avec les vecteurs propres à cette équation séculaire.

Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités  $\rho_{in}$  et  $\rho_{out}$  de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (I.25)$$

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

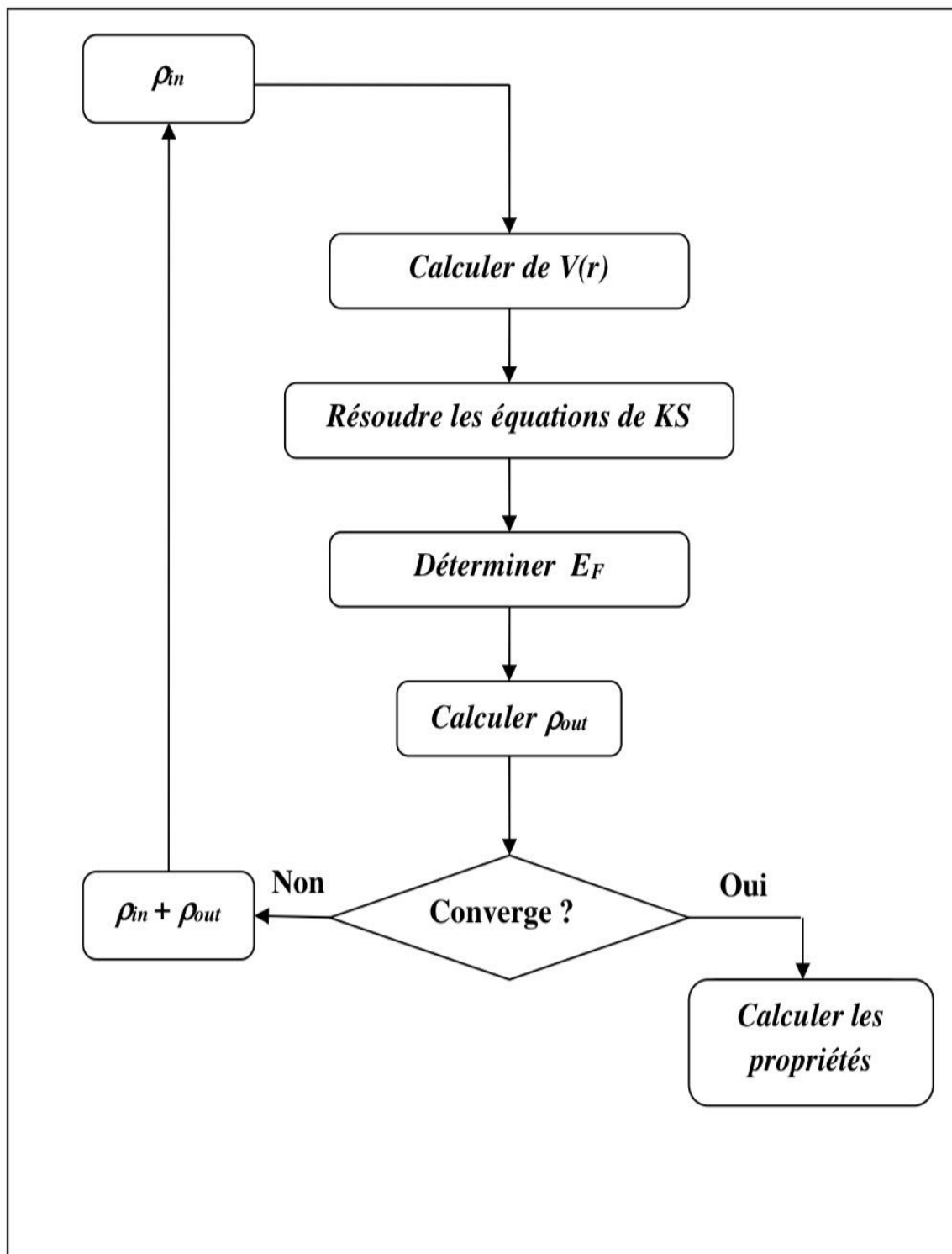


Figure.I.2 : Cycle auto cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

#### I.4. Conclusion :

Nous avons présente dans ce chapitre les notions de base de la théorie **DFT**, à savoir les théorèmes **d'Hohenberg** et **Khon** et l'approche de **Khon Sham**, ainsi que les approximations **LDA** et **GGA** et leurs différentes version, revient à La résolution de l'équation de **Schrödinger** correspondant à  $n$  électrons indépendants évoluant dans un potentiel effectif qui peuvent être utilisées pour la détermination de l'énergie d'échange-corrélation.

Puisqu'elle inclut la densité électronique locale, le gradient et le gradient du second ordre, les simplifications d'ordre numérique que se doit de maîtriser l'utilisateur d'un code de calcul **ab-initio**, la version est fréquemment utilisée pour traiter les propriétés structurelles des molécules.

---

**References**

- [1] R. Car and M. Parrinello. Phys. Rev. Len.55: 2471-2474 ;( 1985).
- [2] Richard Martin, Electronic structure, Basic theory and practical methods, Cambridge University press, USA, 2004.
- [3] E. Schrödinger, Ann.phys, 79, 489, (1926); E.Schrodinger, Ann.Phys. 79, 361,(1926).
- [4] C. Herring, Phys. Rev. 57, 1169 (1940).
- [5] D.R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. 24, 89 (1928).
- [6] V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930); 62, 795 (1930).
- [7] C.J.Cramer, "Essentials of Computational "Chemistry Theories and Models (England: John Wiley & Sons Ltd, 2004).
- [8] Samir Matar,Approches Monoélectronique ,Institut de chimie de matière condense du Bordeaux(14 sep 2004).
- [9] M. MA, 1984. G. Silk: Ultrasonic transducers for nondestructive testing. Adam Hilger Ltd., Accord.
- [10] V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930); 62, 795 (1930).
- [11] J.C. Slater, Phys. Rev. 81, 385 (1951).
- [12] L. H. Thomas, The calculation of atomic field, Proc. Camb. Phil. Soc. 23 (1927) 542.
- [13] E. Fermi, Z. Physik 48 (1928) 73.
- [14] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogenous Electron Gas, Phys. Rev. 136 (1964) B864.
- [15] W.KohnL.J.Sham, Phys. Rev 140, A1133 (1965).
- [16] J. P. Perdew, Phys. Rev. B, 33, 8822 ;( 1986).
- [17] L. Hedin and B. Lundqvist, J. Phys., C, 4, 2064 ;( 1971).
- [18] J. P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev., B, 45, 13244 ;( 1992).
- [19] M. Sofiane, Thèse de Doctorat, Université de Bejaia;(2007).
- [20] A. D. Becke, Phys. Rev. A, 38, 3098 ;( 1988).
- [21] Y. Wang, J. P. Perdew, Phys. Rev. B, 43, 11 ;( 1991).
- [22] C. Lee, W.Yang, R. G. Parr, Phys. Rev. B, 37, 785;(1988).

---

***Chapitre II : La Méthode des  
Ondes Planes Augmentées  
Linéarisées (FP-LAPW).***

---

## II.1. Introduction :

Nous avons donc maintenant une approximation nous permettant de calculer l'énergie totale d'un système grâce à l'approche de Kohn et Sham de la DFT. Pour résoudre les équations de Kohn et Sham, on utilise le développement des fonctions d'onde sur une base d'ondes planes  $e^{i(k+G).r}$ .

La manière standard de choisir la base d'ondes planes est de considérer toutes les ondes planes dont l'énergie cinétique est inférieure à une certaine limite dite, l'énergie de coupure.

## II.2. La Méthode Linéaire des Ondes Planes Augmentées (LAPW) :

La méthode **LAPW**, également connue sous le nom de méthode des ondes planes augmentées (**APW**), a été créée par Andersen [9] et essentiellement une amélioration de la méthode des ondes planes augmentées (APW) créée par Slater [6-10]. Donc La méthode **LAPW**, qui assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère « muffin- tin » **MT**, développe le potentiel sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_K V_K e^{iKr} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \quad (\text{II.1})$$

Le nom de la méthode **FP-LAPW** est « full-potential LAPW ». Par conséquent, avant de parler de la méthode **FP-LAPW**, nous rappellerons les fondements de la méthode **APW**.

## II.3. La Méthode APW :

La méthode **APW** (Augmented Plane Wave) [1] a été créée par Slater. En 1937, il a introduit les ondes planes augmentées (**APW**) comme des fonctions de base pour résoudre les équations à un électron, qui sont maintenant similaires aux équations de **Kohn-Sham**.

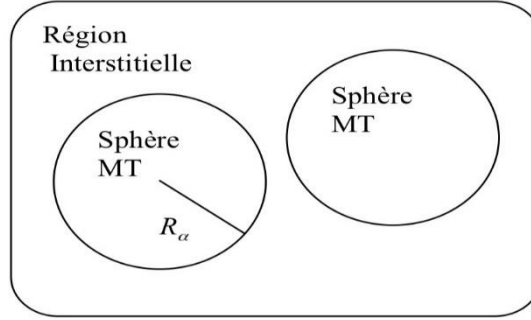
La cellule primitive dans le schéma **APW** est divisée en deux types de régions :

- Des sphères muffin-tin (**MT**) concentrées autour des rayons **R** et de tous les emplacements atomiques constitutifs.
- Une région interstitielle restante.

Le potentiel et les fonctions d'onde "Muffin-Tin" (**MT**) au voisinage du noyau atomique présentent une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère **MT** de rayon **R<sub>a</sub>**. Les fonctions d'onde et le potentiel des atomes peuvent être considérés comme lisses. En conséquence, les fonctions d'ondes du cristal sont développées dans des bases différentes en fonction de la région considérée : les solutions radiales



de l'équation de Schrödinger dans la sphère MT et les ondes planes dans la région interstitielle (Fig.II.1).



**Figure.II.1** : Potentiel «Muffin-Tin».

Alors la fonction d'onde  $\phi(\mathbf{r})$  est de la forme :

$$\phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(\mathbf{K}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}, & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(\theta, \phi), & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.2})$$

Où :

$R_\alpha$  : est le rayon de la sphère **MT**.

$\Omega$  : le volume de la cellule.

$C_G$  et  $A_{lm}$  : les coefficients du développement en harmoniques sphériques  $Y_{lm}$ .

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

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II.3})$$

$V(r)$  : représente le potentiel Muffin-Tin.

$E_l$  : l'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales (II.3) sont orthogonales à tous les états spécifiques du cœur. L'équation de Schrödinger suivante démontre que cette orthogonalité disparaît dans les limites de la sphère [2] :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2rU_2}{dr^2} \quad (\text{II.4})$$

Où :

$U_1$  et  $U_2$  : sont des solutions radiales pour les énergies  $E_1$  et  $E_2$ . Le recouvrement étant construit en intégrant par parties l'équation (II.4).

Le choix particulier de ces fonctions est justifié par **Slater** en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Lorsqu' $E_l$  est une valeur propre, les fonctions radiales sont des solutions pour un potentiel sphérique.

Les coefficients  $A_{lm}$  doivent être développés en fonction du coefficient à des ondes planes qui existent dans les régions interstitielles afin d'assurer la continuité de la fonction  $\Phi(\mathbf{r})$  à la surface de la sphère **MT**. Par conséquent, suite aux calculs :

$$A_{lm} = \frac{4\pi^l}{\Omega^{1/2}U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G J_l(|K + g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{II.5})$$

La source est trouvée au centre de la sphère et les coefficients  $A_{lm}$  sont calculés à partir des ondes planes  $C_G$ . Les coefficients variationnels de la méthode **APW** sont les paramètres d'énergie  $E_l$ . Les ondes planes augmentées (**APW**) sont produites lorsque les fonctions individuelles marquées par  $G$  sont compatibles avec les fonctions radiales des sphères.

Les fonctions **APW** sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais uniquement pour l'énergie  $E_l$ . Pour cette raison, l'énergie  $E_l$  doit être égale à la bande d'indice  $G$ . Il est donc nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie car les bandes d'énergie (pour un point  $k$ ) ne peuvent pas être obtenues par simple diagonalisation.

La méthode **APW**, qui a été développée de cette manière, rencontre quelques problèmes avec la fonction radiale  $U_l(R\alpha)$  présente au dénominateur de l'équation (II.5). En effet, la valeur de  $U_l(R\alpha)$  peut devenir nulle à la surface de la sphère **MT** en fonction de la valeur du paramètre  $E_l$ , ce qui entraîne une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'ondes planes. Plusieurs modifications à la méthode **APW** ont été proposées, en particulier celles proposées par Koelling [3] et Andersen [4]. La méthode FP-LAPW est créée en représentant la fonction d'onde  $\phi(\mathbf{r})$  dans les sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales  $U_l(r)$  et leurs dérivées par rapport à l'énergie  $\dot{U}(r)$ .

## II.4. La Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (FP-LAPW) :

### II.4.1. Principe de La Méthode FP-LAPW :

Les fonctions de base dans les sphères MT dans la méthode **FP-LAPW** sont les combinaisons linéaires des fonctions radiales  $U_l(r)$  et  $Y_{lm}(r)$  et de leurs dérivées  $\dot{U}_l(r)$  et  $Y_{lm}(r)$  par rapport à l'énergie. La méthode APW (II.4) est utilisée pour définir les fonctions  $U_l$ , et la fonction  $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$  doit répondre à la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (\text{II.6})$$

Dans le cas non relativiste, les fonctions radiales  $U_l(r)$  et  $\dot{U}_l(r)$  garantissent la continuité avec les ondes planes à la surface de la sphère MT. Ainsi, Les fonctions d'onde de la méthode **FP-LAPW** deviennent les fonctions de base (**LAPW**) à la suite de cette augmentation :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K).r}, & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r), & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.7})$$

Où les coefficients  $B_{lm}$  correspondent à la fonction  $\dot{U}_l$  et sont de même nature que les coefficients  $A_{lm}$ . Comme dans la méthode **APW**, les fonctions **LAPW** sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles. Les fonctions **LAPW** sont mieux adaptées aux sphères que les fonctions **APW**. En effet, même si l'énergie de bande  $E$  est légèrement différente  $E_l$ , une combinaison linéaire reproduira plus efficacement la fonction radiale que les fonctions **APW** qui se composent d'une seule fonction radiale. En conséquence, il est possible de développer la fonction  $U_l$  en fonction de sa dérivée  $\dot{U}_l$  et de l'énergie  $E_l$ .

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l)\dot{U}_l(E, r) + O((E - E_l)^2) \quad (\text{II.8})$$

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

La méthode **LAPW** garantit ainsi que la fonction d'onde à la surface de la sphère **MT** reste continue. Mais par cette méthode, les calculs perdent en précision par rapport à la méthode **APW** qui reproduit les fonctions d'ondes très correctement, tandis que la méthode **FP-LAPW** entraîne une erreur sur les fonctions d'ondes de l'ordre  $(E - E_l)^2$  et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre  $(E - E_l)^4$ . Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions **LAPW** constituent une base solide qui permet d'obtenir toutes les

bandes de valence dans une grande région d'énergie avec un seul  $E_l$ . La fenêtre énergétique peut généralement être divisée en deux parties lorsque cela n'est pas possible, ce qui représente une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si  $U_l$  est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée  $\dot{U}_l$  sera différente de zéro. Par conséquent, la méthode FP-LAPW ne rencontrera pas le problème de la continuité à la surface de la sphère MT.

Une généralisation de la méthode LAPW utilisant les  $N$  fonctions radiales et leurs  $(N-1)$  dérivées a été proposée par Takeda et Kubler [8]. Chaque fonction radiale a son propre paramètre  $E_{li}$ , ce qui évite l'erreur liée à la linéarisation. Pour  $N=2$  et  $E_{l1}$  proche de  $E_{l2}$ , la méthode LAPW standard est utilisée, tandis que pour  $N>2$ , les erreurs peuvent être réduites.

Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour garantir la convergence nécessite beaucoup plus de temps de calcul que la méthode FP-LAPW conventionnelle. Cette méthode a été modifiée par Singh [9] en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de coupure des ondes planes.

#### II.4.2. Les Rôles des Energies de Linéarisation ( $E_l$ ) :

Les fonctions  $U_l$  et  $\dot{U}_l$  sont orthogonales à n'importe quel état de cœur 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 cœur avec la même valeur de  $l$ , et, par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que le non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de  $E_l$ . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier  $E_l$ .

Dans de tels cas, l'utilisation d'un développement en orbitales locales est la solution idéale. 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 orbitales des bandes d'énergie diffèrent. Si la bande a le même  $l$ ,  $E_l$  doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande pour un calcul précis de la structure électronique.

#### II.4.3. Développement en Orbitales Locales :

L'objectif de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises à proximité des énergies de linéarisation  $E_l$  [10]. La plupart des matériaux permettent de localiser ces énergies à proximité du centre des bandes. Il n'est pas toujours possible d'utiliser une seule valeur  $E_l$  pour calculer

toutes les bandes d'énergie, comme les matériaux ayant des orbitales  $4f$  [11-12] et les métaux de transition [13-14].

C'est le problème principal de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui de cœur. Pour remédier à cette situation, il est possible d'utiliser soit des fenêtres d'énergies multiples, soit un développement en orbitales locales.

### II.4.3.1. La Méthode LAPW+LO :

La méthode **LAPW** en orbitales locales utilise une troisième catégorie de fonctions de base pour modifier les orbitales de sa base afin d'éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres. Le principe est de traiter toutes les bandes via une seule fenêtre d'énergie. Ces orbitales, appelées « **LO** », ont été fournies par Singh [15] sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies distinctes, ainsi que de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions.

$$\Phi(r) = \begin{cases} 0 & , r > R_\alpha \\ [A_{lm}U_l(r, E_l) + B_{lm}U_l(r, E_l) + C_{lm}U_l(r, E_l)]Y_{lm}(r) & , r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.9})$$

Où les coefficients  $C_{lm}$  sont de la même nature que les coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  définis précédemment. Une orbitale locale est définie pour une valeur de  $l$  et une valeur de  $m$  donnés et également pour un atome donné (dans la cellule unitaire, tous les atomes étant considérés et non seulement les atomes inéquivalents). Cette amélioration de la méthode **LAPW** est à l'origine du succès de la méthode de linéarisation basée sur la méthode **LAPW** dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode originelle à une catégorie de composés beaucoup plus large.

### II.4.3.2. La Méthode APW+LO :

Le problème rencontré dans la méthode **APW** est la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. La méthode **LAPW+LO** a pu éliminer cette dépendance, mais au prix d'une base de taille plus grande. Par conséquent, les méthodes **APW** et **LAPW+LO** ont toutes deux des limites importantes.

Sjösted, Nordström et Singh [16] ont apporté une amélioration en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode **APW** et ceux de la méthode **LAPW+LO**. Cette méthode est appelée « **APW+IO** » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme l'était la méthode **LAPW+LO**) et qui ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle qui est nécessaire dans le cadre de la méthode **APW**. Elle consiste à utiliser une base **APW** standard mais en considérant  $U_l(\mathbf{r})$  pour une énergie  $E_l$  fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Mais du fait qu'une base d'énergie fixe ne fournit pas

une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

Une base « **APW+LO** » est créée en combinant les deux types de fonctions d'onde suivantes :

Des ondes planes **APW** avec un ensemble d'énergies  $E_l$  fixées :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(K+G).r}, & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r)], & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.10})$$

Des orbitales locales différentes de celles de la méthode **LAPW+LO** définies par :

$$\Phi(r) = \begin{cases} 0, & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} U_l(r, E_l)] Y_{lm}(r), & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.11})$$

Une base mixte **LAPW** et **APW+LO** peut être utilisée dans le calcul pour différents atomes et même pour différentes valeurs de 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].

#### II.4.4. 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 Fourier 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 :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_k V_k e^{ikr} ; & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}, & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.12})$$

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

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_k \rho_k e^{ikr} ; & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r), & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.13})$$

## II.5. Le Code de Calcul Wien\_2k :

Une application réussie de la méthode FP-LAPW est représentée par le programme **Wien\_2k**, un code développé par **Blaaha**, Schwarz et leurs collaborateurs [19]. Il a été appliqué, avec succès, à de grands problèmes, tel que le gradient du champ électrique [20,21] les systèmes supraconducteurs à haute température [22], les minéraux [23], les surfaces des métaux de transition [24], les oxydes non ferromagnétiques [25] et même les molécules [26].

**Wien\_2k** [27] consiste en différents programmes indépendants qui sont liés par le **C-SHELL SCRIPT**. L'usage des différents programmes est illustré.

Dans la (Figure.II.2). L'initialisation consiste à faire fonctionner des séries de petits programmes auxiliaires qui génèrent :

**NN** : Un programme qui donne les distances entre plus proches voisins, qui aident à déterminer le rayon atomique de la sphère.

**LSTART** : Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales.

**SYMMETRY** : Génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

**KGEN** : Génère une maille k dans la zone de Brillouin.

**DSTART** : Génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

Alors un cycle self consistant est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit atteint. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

**LAPW0** : Génère le potentiel pour la densité.

**LAPW1** : Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

**LAPW2** : Calcul les densités de valence pour les vecteurs propres.

**LCORE** : Calcul les états du cœur et les densités.

**MIXER** : Mélange les densités d'entrée et de sortie.



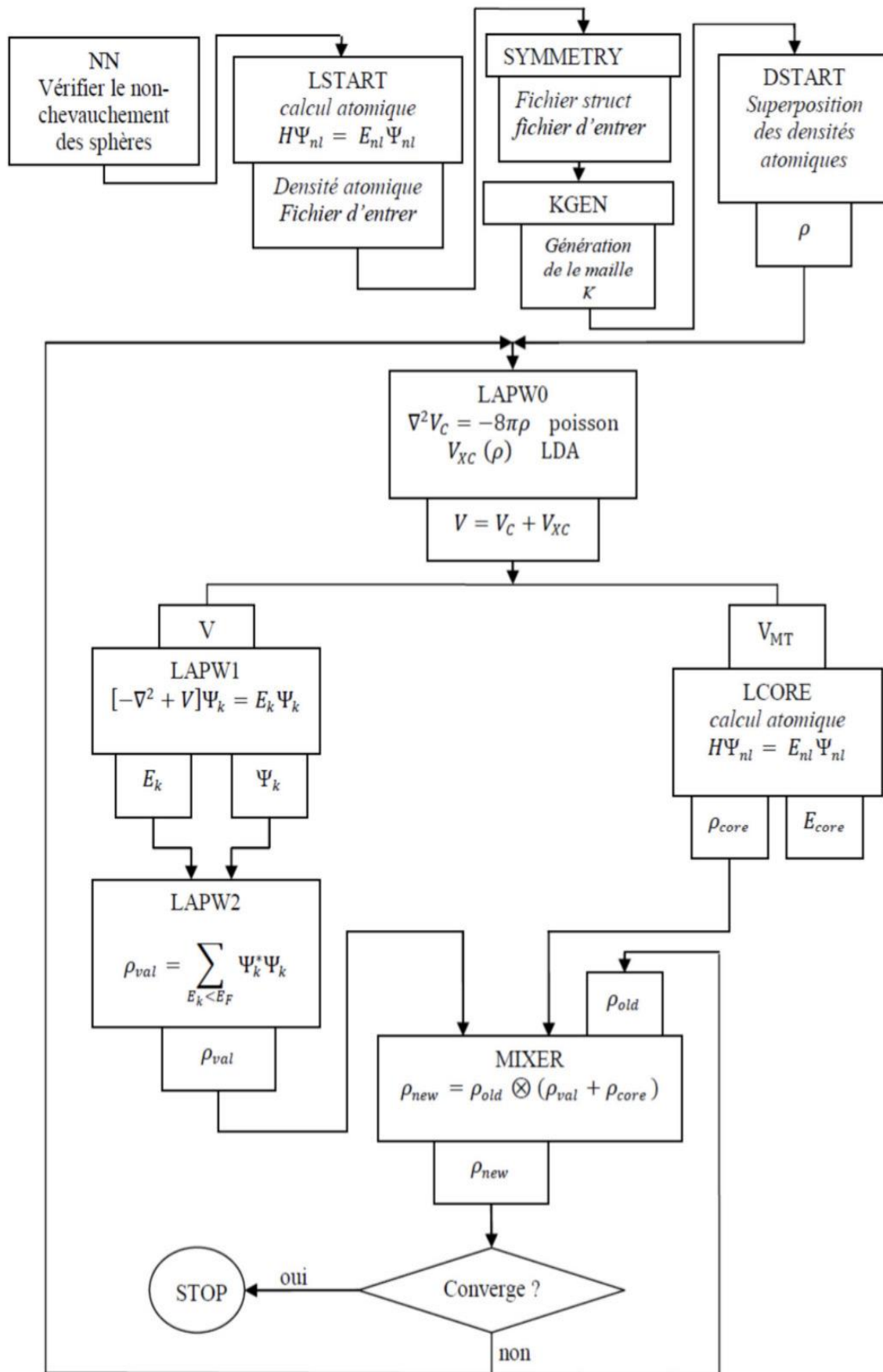


Figure.II.2 : Programme de structure de Wien\_2k.

## **II.6. Conclusion :**

Dans ce chapitre, nous avons utilisé la méthode **FP-LAPW**, implémentée dans le code **Wien\_2k** qui est une implémentation de cette méthode. Ce code est réalisé par une équipe de l'université d'Autriche sous la direction des professeurs ; P.Blaha, K. Schawrz, et P.Sorantin.

Nous avons décrit en détail cette méthode FP-LAPW. Le but de tout ceci étant de trouver le meilleur compromis entre une description fine des systèmes, en termes de modèle et de méthodologie, et des temps de calcul raisonnables, permettant ainsi une exploration plus vaste du problème étudié.

## 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. Koringa, Physica 13, 392(1947).
- [5] F.S. Ham, B. Segall, Phys. Rev. 124, 1786(1961).
- [6] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060(1975).
- [7] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846(1937).
- [8] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5, 2041(1975).
- [9] T.L. Loucks, « The Augmented Plane Wave Method », Benjamin, New York(1967).
- [10] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F 5, 661(1979).
- [11] D. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388(1991).
- [12] S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B 42, 8858(1990).
- [13] E.Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, Solid State Commun. 114, 15(2000).
- [14] G.H.K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordström, Phys. Rev. B. 64, 195134(2001).
- [15] D. R Hamann, Phys. Rev. Lett. 212, 662(1979).
- [16] P.Blaha, K.Schwarz, P.Sorantin, and S.B.Trickey, in Comput. Phys. Commun.59.
- [17] D. J. Singh, K Schwarz and P. Blaha, Phys. Rev. B 46, 5849(1992).
- [18] J.C. Slater, Advances in Quantum Chemistry 1, 35(1964).
- [19] P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, WIEN97, Vienna University of Technology, 1997. Improved and updated UNIX version of the original. 2813, P. I.Sorantin and S. B. Trickey, Comput. Phys. Commun. 59, 399, 1990.
- [20] P. Blaha and K. Schwarz, Hyperf. Interact. 52, 153, 1989.
- [21] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, Phys. Rev. Lett. 75, 3545, 1995.
- [22] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, Phys. Rev. B 42, 2051,1990.
- [23] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, A. Mineralogist 81, 545, 1996.
- [24] B. kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, and M. Scheffler, Phys. Rev. lett. 74, 1387, 1995.

[25] X.-G. Wang, W. Weiss, S. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlgl, and M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* 81, 1038, 1998.

[26] B. Kohler, S. Wilke, M. Scheffler, R. Kouba and C. Ambrosch-Draxl.

[27] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Vienna University of Technology, Vienna, Austria, 2001).*Comp. Phys. Commun.* 94, 31, 1996.

---

***Chapitre III : Généralité sur  
Le Matériau  $\text{Cu}_2\text{SiS}_3$ .***

---

### III.1. Introduction :

Le **photovoltaïque**, qui convertit la lumière du soleil en électricité, a une histoire fascinante. La technologie photovoltaïque permet la transformation directe de la lumière solaire en électricité et La conversion de la lumière en électricité se produit dans des matériaux semi-conducteurs. Son concept remonte au XIXe siècle, avec les premières découvertes sur l'effet photoélectrique par Alexandre-Edmond Becquerel en 1839. Cependant, ce n'est qu'au milieu du XXe siècle que les premières cellules solaires ont été développées pour une utilisation pratique. En 1954, les chercheurs Bell Labs ont créé la première cellule solaire en silicium, marquant le début de l'ère moderne du photovoltaïque. Depuis lors, grâce à des avancées technologiques constantes et à une demande croissante d'énergies propres, le photovoltaïque est devenu une source d'électricité importante et largement utilisée dans le monde entier [1].

Le matériau  $\text{Cu}_2\text{SiS}_3$ , également connu sous le nom de "chalcocite" ou "énargite" ou "CSS", est un minéral (quaternaire) composé de cuivre (**Cu**), de silicium (**Si**) et de soufre (**S**). Il a été découvert pour la première fois en Allemagne au XIXe siècle par **Franz von Kobell**, un minéralogiste allemand, dans les Alpes bavaroises. Franz Von Kobell était professeur de minéralogie à l'Université de Munich à partir de 1826 et en 1855, il est devenu le premier conservateur de la collection minérale du musée bavarois [2]. Il a également été un expérimentateur précoce en photographie et en techniques photochimiques.

$\text{Cu}_2\text{SiS}_3$  il est classé comme minéral "sulfoseltique" et est un minerai important de cuivre. Il a été proposé comme un absorbeur de lumière solaire pour les cellules solaires, en particulier comme matériau pour les cellules solaires à couche mince. Des études ont également suggéré que le  $\text{Cu}_2\text{SiS}_3$  dopé au phosphore pourrait être un absorbeur prometteur pour les cellules solaires à bande intermédiaire. Ces caractéristiques font du  $\text{Cu}_2\text{SiS}_3$  un matériau intéressant pour le développement de technologies photovoltaïques à la fois abordables et non toxiques.

### III.2. Famille du $\text{Cu}_2\text{SiS}_3$ :

Le  $\text{Cu}_2\text{SiS}_3$  (CSS) sont des composés appartient à la famille (groupe **I-IV-VI**) des semi-conducteurs. Ces composés sont constitués d'éléments des colonnes **I**, **IV** et **VI** de la classification périodique de Mendeleïev. Dans le  $\text{Cu}_2\text{SiS}_3$ , le cuivre (**Cu**) provient de la colonne **I**, le silicium (**Si**) de la colonne **IV**, et le soufre (**S**) de la colonne **VI** [3].

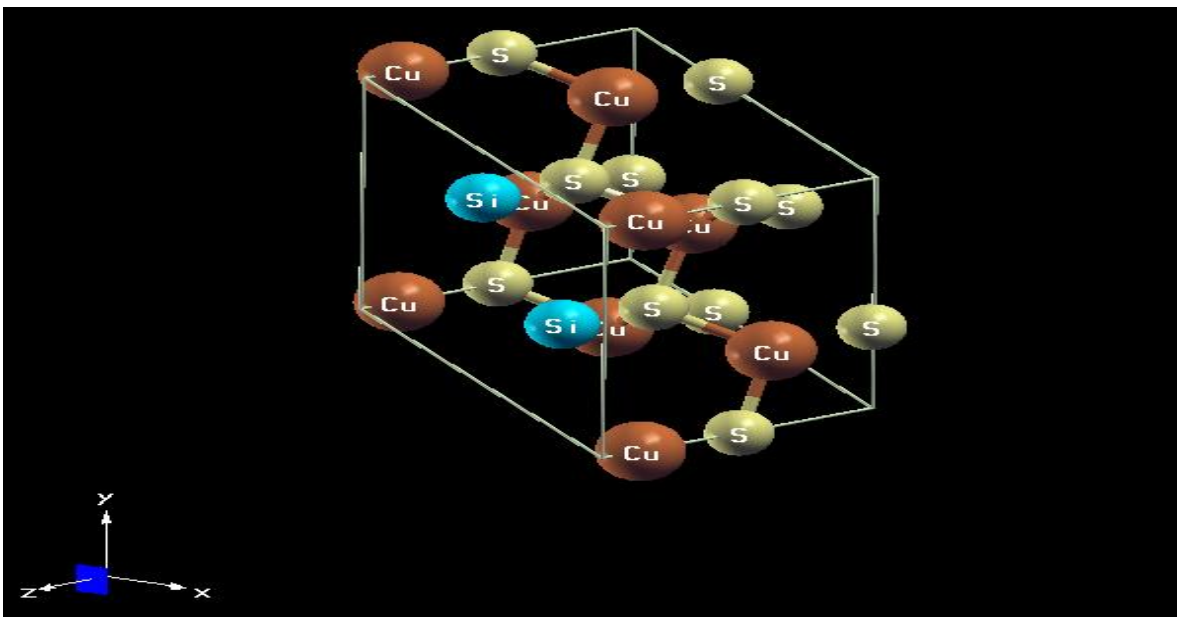
Est l'un des matériaux d'absorption ternaire les plus attractifs pour les films minces, cellules solaires en raison Leurs basse symétrie, grande stabilité, grand coefficient optique et leurs bande interdite directe confèrent aux ternaires chalcopyrites des propriétés prometteuses en optique non linéaire et diodes électroluminescentes et comme candidat potentiel à l'usage photovoltaïque.

### III.3. Structure Cristalline du $\text{Cu}_2\text{SiS}_3$ :

Le composé  $\text{Cu}_2\text{SiS}_3$  est un semi-conducteur à base de cuivre ( $\text{Cu}^+$ ), de silicium ( $\text{Si}^{4+}$ ) et de soufre ( $\text{S}^{2-}$ ) se cristallisent dans la structure trigonale des chalcopyrite avec le groupe d'espace ( $\text{P31m}[157]$ ) (Fig.III.1),(Fig.III.2). Il y a **12** atomes dans la cellule primitive. Chaque atome de **Cu** ou **Si** est entouré de **4** atomes de **S**. Dans cette structure, les atomes de cuivre (Cu) occupent les sites situés au centre des faces des tétraèdres formés par les atomes de soufre (S), tandis que les atomes de silicium (Si) remplissent les sites tétraédriques.

Cela signifie qu'il existe deux sites  $\text{Cu}^{1+}$  non équivalents. Dans le premier site ( $\text{Cu}^{1+}$ ),  $\text{Cu}^{1+}$  est lié à 4 atomes de  $\text{S}^{2-}$  pour former des  $\text{CuS}_4$  tétraèdres qui partagent des coins avec 4 équivalents  $\text{SiS}_4$  tétraèdres et des coins avec huit  $\text{CuS}_4$  tétraèdres. Dans le deuxième site ( $\text{Cu}^{1+}$ ),  $\text{Cu}^{1+}$  est lié à 4 atomes de  $\text{S}^{2-}$  pour former des  $\text{CuS}_4$  tétraèdres qui partagent des coins avec 6 équivalent  $\text{CuS}_4$  tétraèdres et des coins avec 6 équivalent  $\text{SiS}_4$  tétraèdres.  $\text{Si}^{4+}$  est lié à 4 atomes de  $\text{S}^{2-}$  pour former des  $\text{SiS}_4$  tétraèdres qui partagent des coins avec 3 équivalents  $\text{SiS}_4$  tétraèdres et des coins avec 9  $\text{CuS}_4$  tétraèdres. Il existe trois sites ( $\text{S}^{2-}$ ) non équivalents. Dans le premier site ( $\text{S}^{2-}$ ),  $\text{S}^{2-}$  est lié à 2 atomes de  $\text{Cu}^{1+}$  et 2 atomes équivalents de  $\text{Si}^{4+}$  pour former des tétraèdres  $\text{SCu}_2\text{Si}_2$  qui partagent des coins. Dans le deuxième site ( $\text{S}^{2-}$ ),  $\text{S}^{2-}$  est lié à 3 atomes équivalents de  $\text{Cu}^{1+}$  et un atome de  $\text{Si}^{4+}$  pour former des  $\text{SCu}_3\text{Si}$  tétraèdres qui partagent des coins. Dans le troisième site ( $\text{S}^{2-}$ ),  $\text{S}^{2-}$  est lié à 4 atomes de  $\text{Cu}^{1+}$  pour former des  $\text{SCu}_4$  tétraèdres qui partagent des coins. Cette disposition des atomes forme un réseau cristallin avec une symétrie spécifique et des liaisons chimiques particulières, ce qui confère à  $\text{Cu}_2\text{SiS}_3$  ses propriétés semi-conductrices [4].

La forme chalcopyrite appartient au système trigonal ( $a = b \neq c$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$   $\gamma = 120^\circ$ ). Les semi-conducteurs du groupe **I-IV-VI** qui cristallisent dans la structure chalcopyrite présentent un intérêt considérable dans les applications photovoltaïques [5].



*Figure.III.1 : Structure cristalline trigonale 01 (Chalcopyrite) de  $\text{Cu}_2\text{SiS}_3$ .*

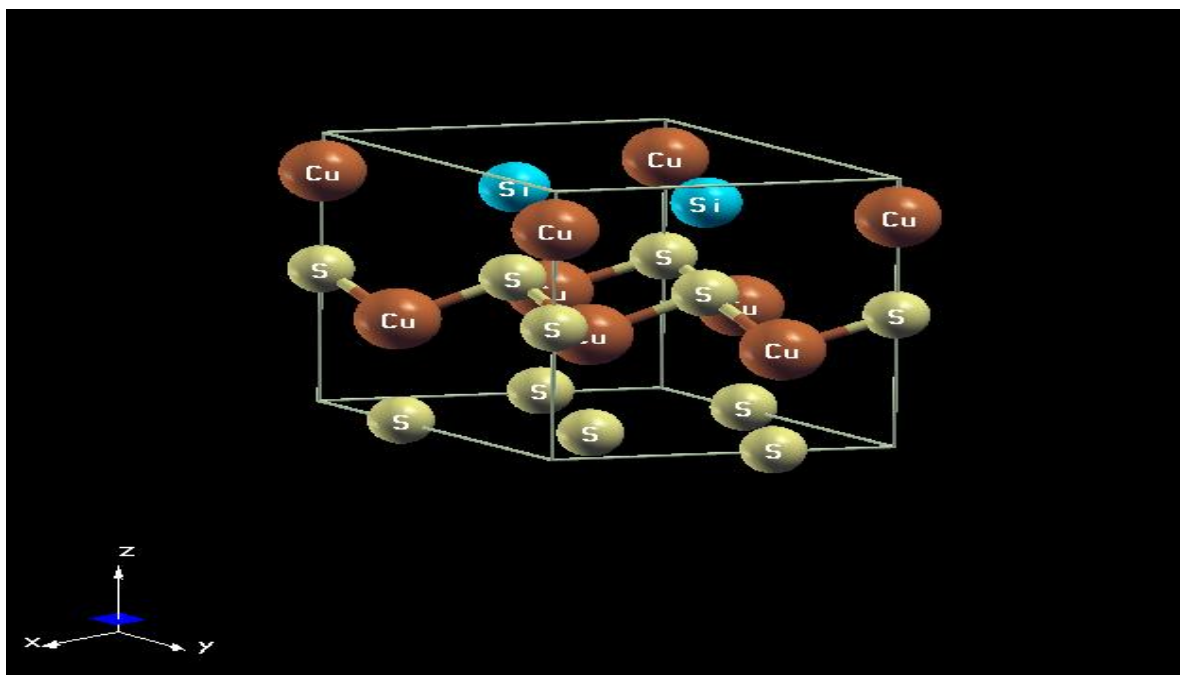


Figure.III.2 : Structure cristalline trigonale 02 (Chalcopyrite) de  $\text{Cu}_2\text{SiS}_3$ .

### III.4. Paramètres :

Tableau.III.1 : Données structurales en cristal  $\text{Cu}_2\text{SiS}_3$ .

Composé	Système de cristal	Groupe d'espace	Paramètre de treillis
$\text{Cu}_2\text{SiS}_3$	Trigonale	$P31m[157]$	$a=6.367 \text{ \AA}$ $b=3.367 \text{ \AA}$ $c=6.143 \text{ \AA}$  $\alpha=90.000^\circ$ $\beta=90.000^\circ$ $\gamma=120.000^\circ$

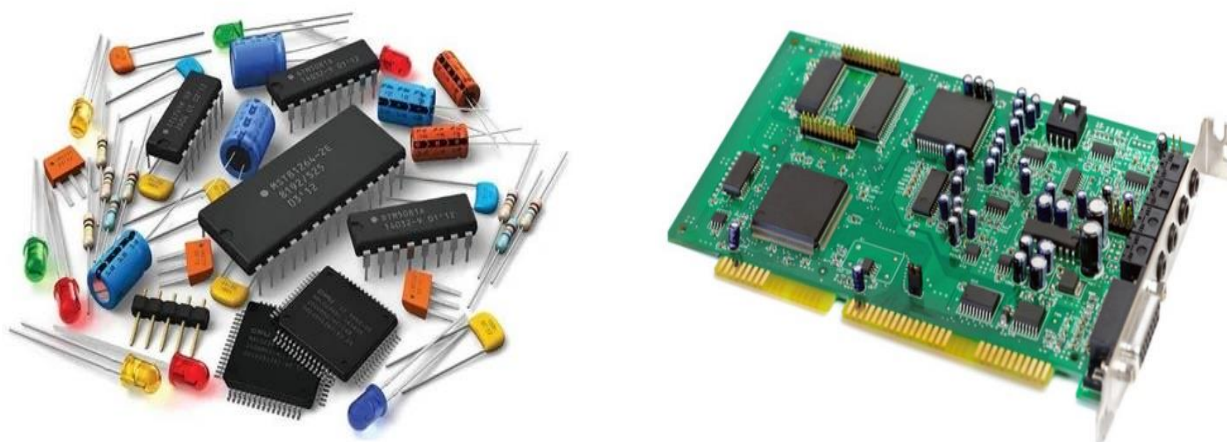


### III.5. Applications :

Le matériau  $\text{Cu}_2\text{SiS}_3$  (CSS), est utilisé dans de nombreuses applications dans différents domaines :

- «Dispositifs à Semi-Conducteurs» :

Les dispositifs à semi-conducteurs sont des composants électroniques qui reposent sur les propriétés des matériaux semi-conducteurs pour contrôler le flux d'électricité.  $\text{Cu}_2\text{SiS}_3$ , ce composé est considéré comme un semi-conducteur prometteur pour la fabrication de dispositifs à semi-conducteurs tels Composants électroniques discrets (des résistances, des diodes, des condensateurs, des transistors), circuits intégrés (puces électroniques) et carte de circuit imprimé (PCB). Présente une bande interdite appropriée et de bonnes propriétés optiques et électroniques, ce qui le rend adapté pour convertir la lumière en électricité avec une haute efficacité. De plus, l'abondance de ses composants et leur non-toxicité en font un choix plus durable et respectueux de l'environnement par rapport à d'autres matériaux [6].



*Figure.III.3 : Les Composants électroniques de dispositif semi-conducteurs.*

- «Technologie Photovoltaïque» :

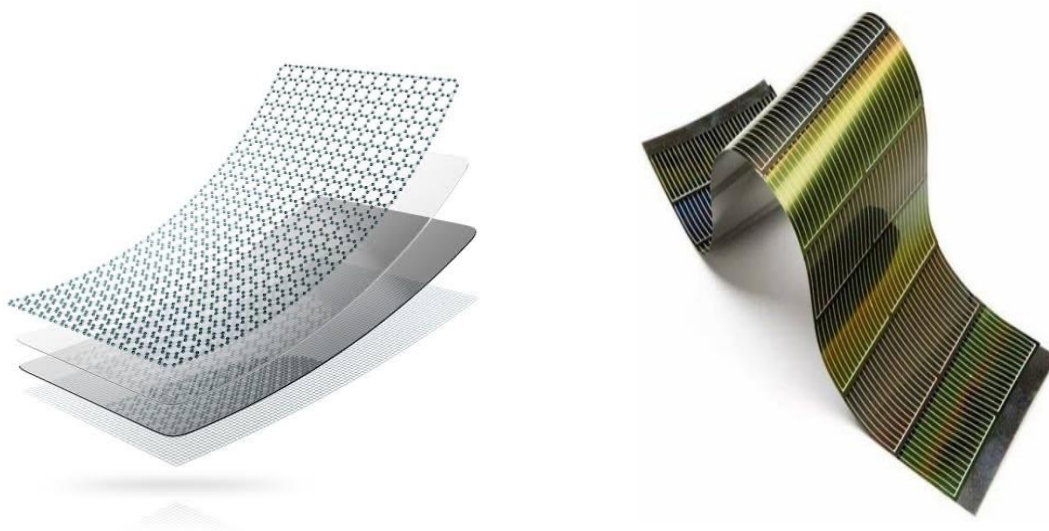
La technologie photovoltaïque consiste à convertir la lumière du soleil en électricité utilisable. Le matériau  $\text{Cu}_2\text{SiS}_3$  est une option prometteuse dans ce domaine car il présente des propriétés semi-conductrices qui peuvent être utilisées pour fabriquer des cellules solaires efficaces. En intégrant  $\text{Cu}_2\text{SiS}_3$  dans les cellules solaires, on peut créer des systèmes photovoltaïques plus performants et potentiellement plus abordables [7].



*Figure.III.4 : Panneaux solaires.*

- «**Dépôt de Couches Minces**» :

Le dépôt de couches minces est une technique utilisée pour créer des couches de matériaux à l'échelle nanométrique ou micrométrique sur des substrats, généralement dans le but de fabriquer des dispositifs électroniques, optiques ou énergétiques.  $\text{Cu}_2\text{SiS}_3$  est un matériau semi-conducteur qui peut être déposé sous forme de couches minces pour différentes applications [8]. Ce processus permet de contrôler précisément l'épaisseur et les propriétés des couches, ce qui est crucial pour optimiser les performances des dispositifs fabriqués.



*Figure.III.5 : Des cellules solaires a couches minces.*

- «Générateurs Thermoélectriques» :

Les générateurs thermoélectriques sont des dispositifs qui convertissent directement la chaleur en électricité en exploitant le phénomène de l'effet Seebeck.  $\text{Cu}_2\text{SiS}_3$  qui présente des propriétés thermoélectriques intéressantes, le rendant utile dans la fabrication de générateurs thermoélectriques efficaces. En utilisant ce matériau dans ces dispositifs, on peut exploiter efficacement la chaleur résiduelle ou la chaleur provenant de sources diverses pour produire de l'électricité, ce qui peut être utile dans des applications telles que les systèmes de récupération d'énergie ou les dispositifs autonomes [9].



*Figure.III.6 : Générateurs thermoélectriques.*

- «Stockage de L'énergie» :

Le stockage de l'énergie fait référence à la capture, la conservation et la réutilisation ultérieure de l'énergie produite par diverses sources.  $\text{Cu}_2\text{SiS}_3$ , un matériau semi-conducteur prometteur, est étudié pour ses propriétés en tant qu'électrode dans les dispositifs de stockage de l'énergie, tels que les batteries et les super condensateurs. Son utilisation potentielle dans ces applications repose sur sa capacité à stocker et à libérer efficacement l'énergie électrique, ce qui en fait un sujet de recherche passionnant dans le domaine du stockage de l'énergie [12].



Figure.III.7 : Les batteries et les super condensateurs.

- «La Spintronique» :

La spintronique est une branche de la science des matériaux et de la physique qui exploite la propriété intrinsèque des électrons appelée "spin" pour le stockage, le transfert et le traitement de l'information.  $\text{Cu}_2\text{SiS}_3$  est un matériau étudié dans le domaine de la spintronique en raison de ses propriétés de transport de spin et de ses caractéristiques de semi-conducteur, ce qui en fait un candidat potentiel pour les dispositifs spintroniques tels que les transistors, les mémoires et les dispositifs de logique spintronique.

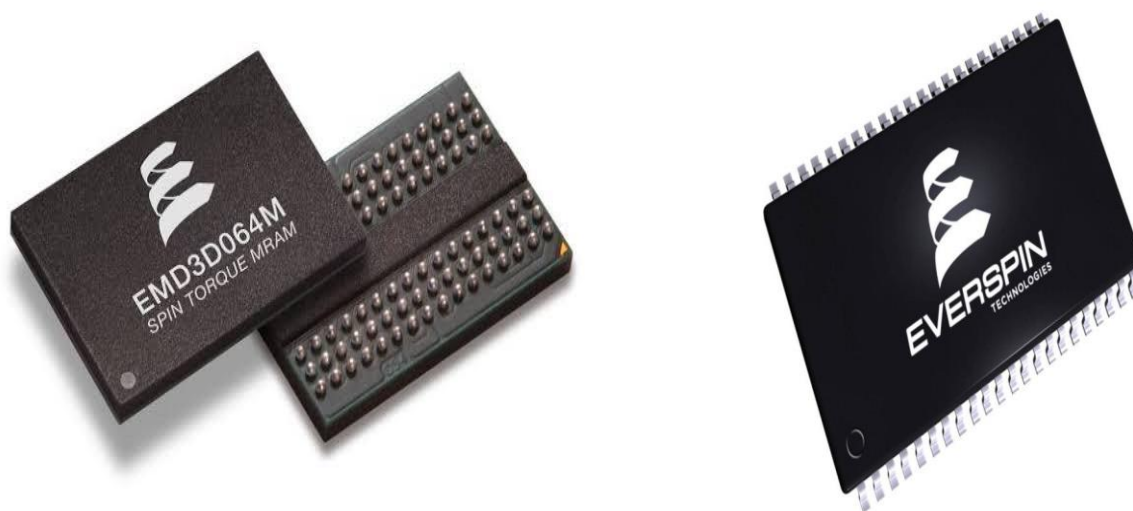


Figure.III.8 : Les mémoires.

### **III.5. Conclusion :**

Dans ce chapitre nous présentons généralités sur le matériau  $\text{Cu}_2\text{SiS}_3$ , qui possède des propriétés semi-conductrices intrigantes avec des applications potentielles dans les dispositifs optoélectroniques et photovoltaïques. Sa structure cristalline et ses propriétés uniques en font un candidat prometteur pour la conversion de l'énergie solaire.

Cependant, des recherches supplémentaires sont nécessaires pour bien comprendre ses caractéristiques et améliorer ses performances pour diverses applications technologiques.

## Références

- [1] [www.Artwhere.be](https://www.artwhere.be) Effet photovoltaïque, ef4. Available at: [https:// www.ef4.be/fr/pv/composants-dun-systeme/effet-photovoltaque.html](https://www.ef4.be/fr/pv/composants-dun-systeme/effet-photovoltaque.html).
- [2] Marais, H. (2021) Franz von Kobell, Bulletin de Minéralogie. Available at: [https://www.persee.fr/doc/bulmi\\_0366-3248\\_1908\\_num\\_31\\_2\\_3290\\_t1\\_0091\\_0000\\_4#](https://www.persee.fr/doc/bulmi_0366-3248_1908_num_31_2_3290_t1_0091_0000_4#).
- [3] Les Familles du Tableau Périodique. Available at: <https://www.unamur.be/sciences/enligne/transition/chimie/fichederevision/revision2/familles.htm>.
- [4] MP-561468:  $\text{Cu}_2\text{SiS}_3$  (trigonal, P31M, 157). Available at: <https://next-gen.materialsproject.org/materials/mp-561468>.
- [5] L.L Kazmerski, G.A. Ganbon, J. Appl. Phys. 48 (1977) 3178.
- [6] A. VAPAILLE et R. CASTAGNE, A.V. et R.C. (ed.) (No date) École Polytechnique Universitaire de Marseille Département Micro-électronique et Télécommunications IMT, Technopôle de Château-Gombert, 13451 MARSEILLE Cedex 20, Pascal Masson. Available at: <https://users.polytech.unice.fr/~pmasson>.
- [7] Bonduelle, par G., France, par H. and Expanscience, par L. (2023) Énergies renouvelables : Définition, exemples, avantages et limites, Youmatter. Available at: <https://youmatter.world/fr/definition/energies-renouvelables-definition>.
- [8] Ulrike Lüders Chargé de Recherche CNRS Laboratoire CRISMAT UMR CNRS - Université Caen Normandie - ENSICAEN. Available at: [https:// www.nae.fr/wp content/uploads/2018/04/TechHour-Couches-minces\\_2018-04-24.pdf](https://www.nae.fr/wp-content/uploads/2018/04/TechHour-Couches-minces_2018-04-24.pdf) (Accessed: 24 April 2018).
- [9] Industry, D. Électricité - électronique, La marketplace B2B de l'industrie. Available at: <https://www.directindustry.fr/fabricant-industriel/generateur-thermoelectrique-76701.html>.
- [10] Industrie, A. Portail Thématique, Axes Industries - Equipements et Solutions pour l'Industrie. Available at: <https://www.axesindustries.com/details.php/id/9416/tous-les-fabricants-de-capteurs-industriels.html>.
- [11] DS énergie, D. (no date) Pourrait protéger Les cellules Solaires Avancées, Les écrans tactiles - Connaissances - DS New Energy, DS Nouveau Énergie. Available at: <https://www.dsnsolar.com/info/clear-conductive-coating-could-protect-advanc-41910247.html>.
- [12] Retailleau, C. (2023a) Systèmes de stockage d'énergie industriels : Risques et prévention, GESIP. Available at: <https://gesip.com/systemes-stockage-energie-industrielle-risques-prevention>.
- [13] Chaudret, B. (1970) 10. La Catalyse, L'énergie à découvert - 10. La catalyse. Available at: <https://books.openedition.org/editionscnrs/10934?lang=fr>.

[14] Les revêtements antireflet sont un vrai plus en optométrie | Busch Global. Available at: <https://www.buschvacuum.com/global/fr/news-media/anti-reflective-coatings-are-a-must-in-optometry.html>.

[15] Thérapie Guidée Par imagerie (no date) Techniques de l'Ingénieur. Available at: <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/biomedical-pharma-th15/imagerie-medicale-therapies-par-ondes-42607210/nanoparticules-d-or-multifonctionnelles-pour-l-imagerie-et-la-therapie-nm4025/therapie-guidee-par-imagerie-nm4025niv10007.html>.

---

# ***Chapitre IV : Résultats et Discussions.***

---



## IV.1. Introduction :

Ce chapitre traite d'une explication et d'une discussion des résultats obtenus, en ce qui concerne les propriétés structurales, électroniques, optiques de composé **Cu<sub>2</sub>SiS<sub>3</sub>**.

La compréhension profonde des propriétés électroniques et optiques des matériaux nécessite une étude et une connaissance approfondies du milieu physique, c'est-à-dire la façon dont les atomes sont disposés et placés. Avant d'accéder aux autres propriétés physiques, la détermination des propriétés structurales est une étape cruciale pour obtenir plus d'informations du point de vue microscopique sur les propriétés du matériau à étudier.

Pour atteindre cet objectif, nous avons employé une technique **ab-initio** appelée Ondes Planes Linéairement Augmentées (**FP-LAPW**) dans le cadre de la théorie de la densité fonctionnelle (**DFT**).

## IV.2. Détails de Calcul :

Le présent ce travail a été réalisé en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) [1] implémentée dans le code Wien\_2k [2], c'est une méthode ab-initio basée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [3, 4]. Notre travail consiste à calculer les propriétés structurales, électroniques, et optiques des composées **Cu<sub>2</sub>SiS<sub>3</sub>**. Pour le calcul du potentiel d'échange-corrélation, approximation ont été utilisé: l'approximation du gradient généralisé (**GGA: Generalized Gradient Approximation**) paramétrisée par **Perdew, Berke et Erenzhep (PBE-GGA)** [5].

Dans le cadre de la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW), l'espace est divisé en deux régions; des sphères non chevauchées entourant les sites atomiques (Muffin-Tin) de rayons  $R_{MT}$ , et une région interstitielle située entre les sphères. Dans la première région, les fonctions de base, les densités électroniques et les potentiels sont développés en combinaison d'harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères muffin-tin pour une valeur maximale de  $L_{max}=10$  et en série de Fourier dans la région interstitielle; dont les fonctions d'ondes sont étendues en ondes planes avec une coupure (cut-off)  $R_{MT}.K_{max}=7$  ( $R_{MT}$  est le plus petit rayon des sphères muffin tin et  $K_{max}$  est la valeur maximale du vecteur d'onde utilisé dans le développement en ondes planes des fonctions propres).

Les configurations électroniques de valence des atomes constituant les chalcopyrites Cu<sub>2</sub>SiS<sub>3</sub> étudiées sont :

**Cu** : [Ar] (3d<sup>10</sup> 4s<sup>1</sup>).

**Si** : [Ne] (3s<sup>2</sup> 3p<sup>2</sup>).

**S** : [Ne] (3s<sup>2</sup> 3p<sup>4</sup>).

### IV.3. Étude de $\text{Cu}_2\text{SiS}_3$ :

#### IV.3.1. Propriétés Structurales :

Cette première partie constitue l'étape la plus importante dans tous les calculs théoriques. La détermination des propriétés structurales constitue la première étape fondamentale. Puisqu'il nous aide à affiner les quantités nécessaires pour calculer d'autres propriétés, La détermination des paramètres structuraux est considérée comme un point de départ pour les autres propriétés physiques en général. Les paramètres structuraux tels que les paramètres du réseau  $a_0$ ,  $b_0$ ,  $c_0$ , le module de compressibilité  $B_0$  et sa dérivée  $B'$  peuvent être déterminés soit expérimentalement par l'utilisation des techniques de diffraction des rayons X (DRX), soit théoriquement via l'utilisation des techniques de simulation par ordinateur. Cette dernière est utilisée dans nos calculs à l'aide du code **Wien\_2k**.

- **Optimisation du volume :**

On calcule l'énergie en fonction du volume, ce qui nous permet de trouver le paramètre de la maille à l'équilibre et le module de compressibilité ainsi que sa première dérivée. Pour cela, on ajuste les points  $E_{\text{tot}}(V)$  calculés à l'équation d'état de **Birch-Murnaghan** [7] qui est donnée par l'équation suivante :

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

Où  $B_0$  et  $B'$  dénotent le module de compression et sa dérivé, respectivement.  $V_0$  est le volume de l'état fondamental. Le module de compression est donné par le volume équivalent au minimum de la courbe  $E_{\text{tot}}(V)$  :

$$V = V_0 \left( 1 + \frac{B'P}{B_0} \right)^{1/B'} \quad (\text{IV.2})$$

Le module de compressibilité  $B$  est déterminé par la courbure de cette courbe :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{IV.3})$$

Et la dérivée du coefficient de compression  $B'$  est déterminée par :

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0}{B'(B'-1)} \left[ V \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B_0}{B} (V - V_0) \quad (\text{IV.4})$$

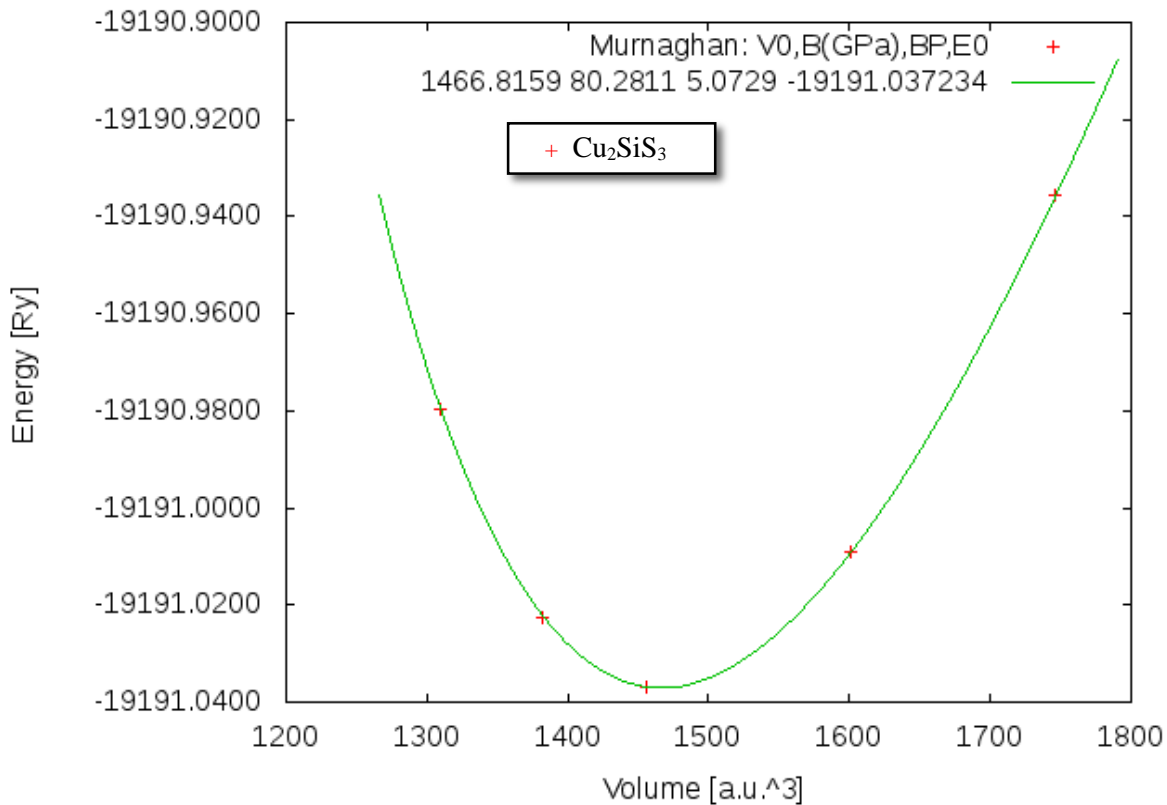
La procédure utilisée pour déterminer les propriétés structurales au voisinage de l'équilibre consiste à évaluer l'énergie totale  $E$  du système pour différentes valeurs du volume. La courbe donnant la variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé  $Cu_2SiS_3$  en utilisant l'approximation PBE-GGA est représentée dans la figure (IV.1). Les valeurs obtenues pour le paramètre de maille et le module de compressibilité ainsi que sa dérivée sont données dans le tableau IV.1. Afin de confronter nos résultats avec les travaux disponibles dans la littérature, ce qui valorise nos résultats, ce tableau contient également des données expérimentales et des résultats théoriques obtenus par d'autres méthodes.

Pour la valeur de la dérivée du module de compressibilité  $B'$ , On note l'absence de données expérimentales. Donc, les valeurs obtenues sont des prédictions et peuvent servir de référence pour les travaux futurs sur ce matériau. Globalement, nos résultats sont en bonne concordance avec les résultats disponibles.

**Tableau.IV.1** : Les propriétés structurales : les paramètres du réseau d'équilibre ( $a_0$ ,  $b_0$ ,  $c_0$ ) (Å) ; le module de compressibilité  $B_0$ (GPa), et sa dérivée  $B'$  pour le composé  $Cu_2SiS_3$ .

Composés	Calculs	$a_0$ (Å)	$b_0$ (Å)	$c_0$ (Å)	$B_0$ (GPa)	$B'$
$Cu_2SiS_3$	Nos calculs	6.749	6.749	6.507	79.398	4.974
	Exp	6.33 <sup>a</sup>	11.23 <sup>a</sup>	6.27 <sup>a</sup>	107.49 <sup>a</sup>	-
		6.34 <sup>b</sup>	11.21 <sup>b</sup>	6.29 <sup>b</sup>	108.46 <sup>b</sup>	-
Autres calculs	6.35 <sup>c</sup>	11.21 <sup>c</sup>	6.29 <sup>c</sup>	107.57 <sup>c</sup>	-	
	6.33 <sup>d</sup>	11.22 <sup>d</sup>	6.27 <sup>d</sup>	107.51 <sup>d</sup>	-	

<sup>a</sup>Ref [7], <sup>b</sup>Ref [8], <sup>c</sup>Ref [9], <sup>d</sup>Ref [9].



**Figure.IV.1 :** La variation de l'énergie totale en fonction du volume en ( $\text{\AA}^3$ ) du composé  $\text{Cu}_2\text{SiS}_3$  obtenue par l'approximation PBE- GGA.

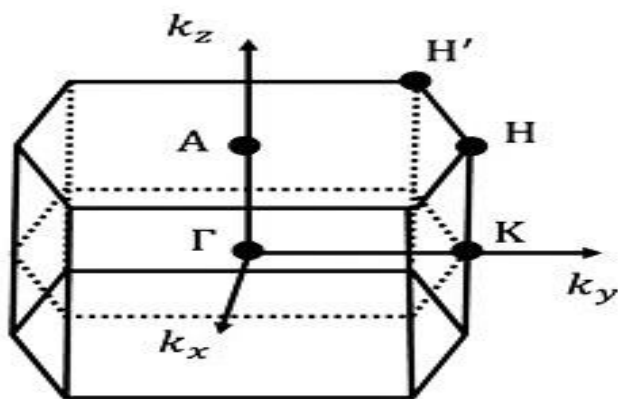
### IV.3.2. Propriétés Électroniques :

Dans cette partie de notre travail, nous allons étudier en détails les propriétés électroniques des composés choisis. L'étude de ces propriétés a une place très importante parce qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments de ce matériau. Ces propriétés comprennent la structure de bande qui nous permet de voir s'il est isolant, métallique, semi-conducteur, semi-métal ou bien un demi-métal et aussi la densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) [10].

#### IV.3.2.1. Structure de Bande D'énergie :

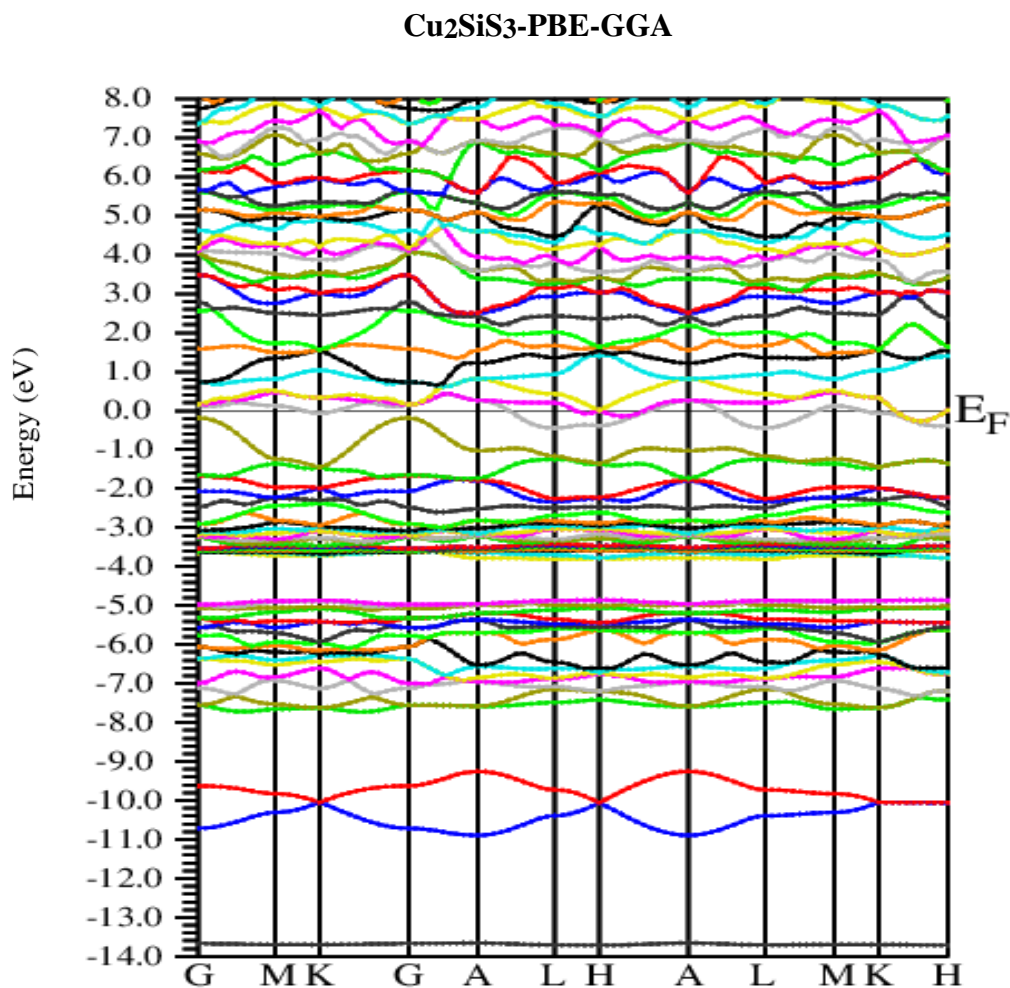
La structure des bandes est importante pour l'étude des propriétés électroniques des solides. Les niveaux et les bandes d'énergie sont représentés sur un diagramme vertical, suivant les énergies croissantes. Les deux bandes d'énergie : la bande de valence et la bande de conduction sont séparées par la bande interdite ou gap. Le niveau de Fermi  $E_F$  est défini comme  $0\text{eV}$ .

Dans cette partie relative aux propriétés électroniques, les structures de bandes ont été calculées le long des directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin d'une structure trigonale (voir Fig.IV.2) de composé  $\text{Cu}_2\text{SiS}_3$  en utilisant les approximations PBE-GGA. Le calcul de ce type de propriétés s'effectue à l'aide du paramètre de maille théorique obtenu à partir des calculs effectués dans la section des propriétés structurales.



**Figure.IV.2 :** Représentation graphique de la première Zone de Brillouin d'une structure trigonale.

On a calculé la structures de bande du composé  $\text{Cu}_2\text{SiS}_3$  selon le long des directions de haute symétrie  $\text{G} \rightarrow \text{M} \rightarrow \text{K} \rightarrow \text{G} \rightarrow \text{A} \rightarrow \text{L} \rightarrow \text{H} \rightarrow \text{A} \rightarrow \text{L} \rightarrow \text{M} \rightarrow \text{K} \rightarrow \text{H}$  dans la première zone de Brillouin associée à la structure trigonale, comme il est représenté sur la figure (IV.3), en utilisant l'approximation PBE-GGA.



**Figure.IV.3 :** La structure de bande de composé  $\text{Cu}_2\text{SiS}_3$  dans la phase trigonale par PBE-GGA.

D'après cette figure, Notant le chevauchement des bandes de valence (**BV**) et des bandes de conduction (**BC**) de part et d'autre du niveau de Fermi et l'existence d'une petite bande interdite tel que le maximum de la bande de valence se trouve au point **G** et le minimum de la bande de conduction se coïncide avec le point **L**, Ce qui indique que le système présente un caractère semi-conducteur à gap indirect (direction **G-L**). La bande de valence est décalée par rapport à la bande de conduction pour ce composé.

Les valeurs du gap énergétiques obtenu pour ce composé (**CSS**) sont listées dans le tableau **IV.3**, qui contient également d'autres résultats expérimentaux et théoriques afin de les confronter aux nôtres.

Nos résultats sont comparés avec des données disponibles dans le tableau (**IV.3**). On notera que nos résultats obtenus par PBE-GGA sont sous-estimés par rapport à ceux trouvés Théoriquement et expérimentalement.

En outre, il existe une disparité entre les valeurs calculées des gaps énergétiques que nous avons calculées et celles calculées dans d'autres travaux utilisant la PBE-GGA. Cela s'explique par la nature de la structure employée, et différentes l'approximation (mBJ-GGA, HSE06) ont été prises en considération. La largeur de la bande de valence a été déterminée par l'approximation PBE-GGA.

Au vu des résultats obtenus, semi-conducteurs **Cu<sub>2</sub>SiS<sub>3</sub>** (**CSS**) a la plus large bande de valence, qui la rend adaptée à des applications photovoltaïques.

**Tableau.IV.3** : Les Valeurs des gaps énergétiques ( $E_g$ ) estimé dans PBE et mBJ pour le composé  $Cu_2SiS_3$ .

<i>Gaps énergétiques <math>E_g</math> (eV)</i>				
	<i>Nos calculs</i>	<i>Théorique</i>		<i>Expérimentale</i>
	<i>PBE-GGA</i>	<i>PBE-GGA</i>	<i>mBJ-GGA</i>	
$Cu_2SiS_3$	0.365	0.16 <sup>a</sup> 1.05 <sup>b</sup> 1.16 <sup>c</sup>	0.56 <sup>a</sup> 1.73 <sup>b</sup> 1.66 <sup>c</sup>	2.50 <sup>d</sup> 2.58 <sup>e</sup> 2.56 <sup>f</sup>

<sup>a</sup>Ref [11], <sup>b</sup>Ref [11], <sup>c</sup>Ref [11], <sup>d</sup>Ref [12], <sup>e</sup>Ref [12], <sup>f</sup>Ref [13].

### IV.3.2.2. Densité D'états :

La densité d'état (**DOS**) est une grandeur physique importante pour la compréhension de l'état électronique de la substance et de son effet sur ses propriétés physiques. La plupart des propriétés de transport sont déterminées sur la base de la connaissance de la densité d'états. Elle nous permet aussi de connaître la nature des liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal ou d'une molécule.

En physique du solide, la densité d'états électroniques quantifie le nombre d'états électroniques possédant une énergie donnée dans le matériau considéré.

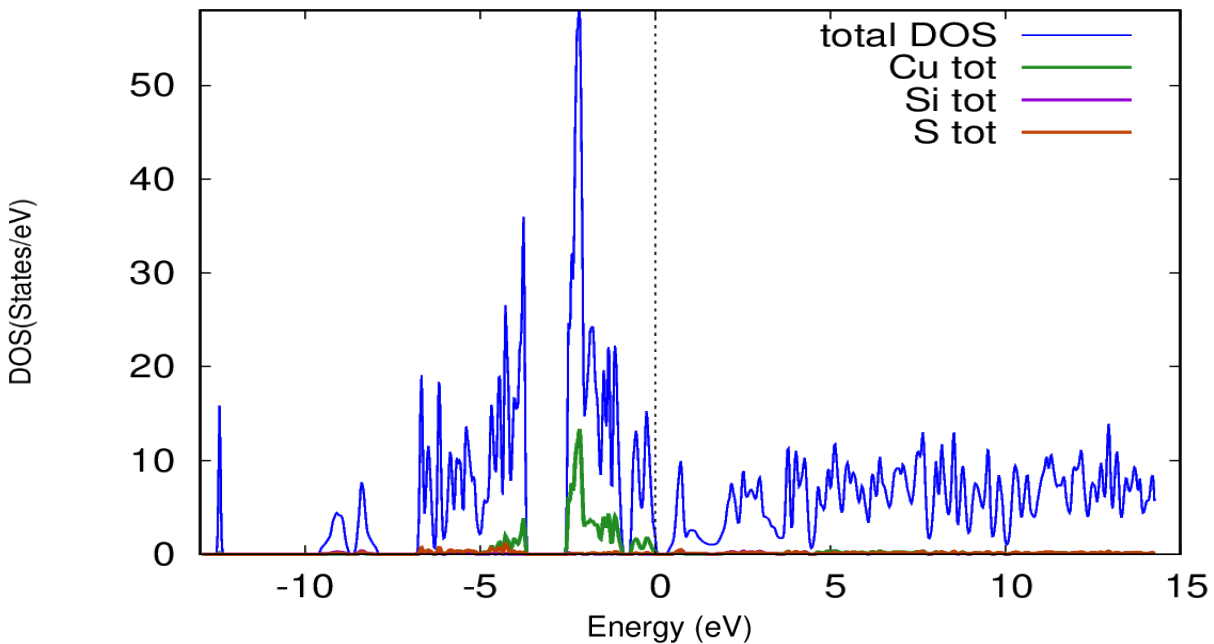
Dans la méthode FP-LAPW, la densité d'états totale peut être décomposée en deux densités d'états partielles ce qui permet de l'exprimer de la manière suivante :

$$g(E) = g^{out}(E) + \sum_{t,l} g_l^t(E) \quad (IV.5)$$

Où  $g^{out}(E)$  est le nombre d'états disponibles par unité d'énergie dans une cellule unité à l'énergie  $E$  à l'intérieur de la sphère  $t$  présentant des harmoniques sphériques de nombre quantique azimutal ( $L$ ). De la même façon, on définit la densité d'états  $g^{out}(E)$  mais dans la région interstitielle où les ondes sont planes et ne font pas intervenir le nombre quantique azimutal.

La détermination des spectres des densités d'états totale et partielle est intéressante pour mieux appréhender la structure de bande. Cela permet d'analyser et de déterminer le type d'hybridation ainsi que les états responsables de la liaison.

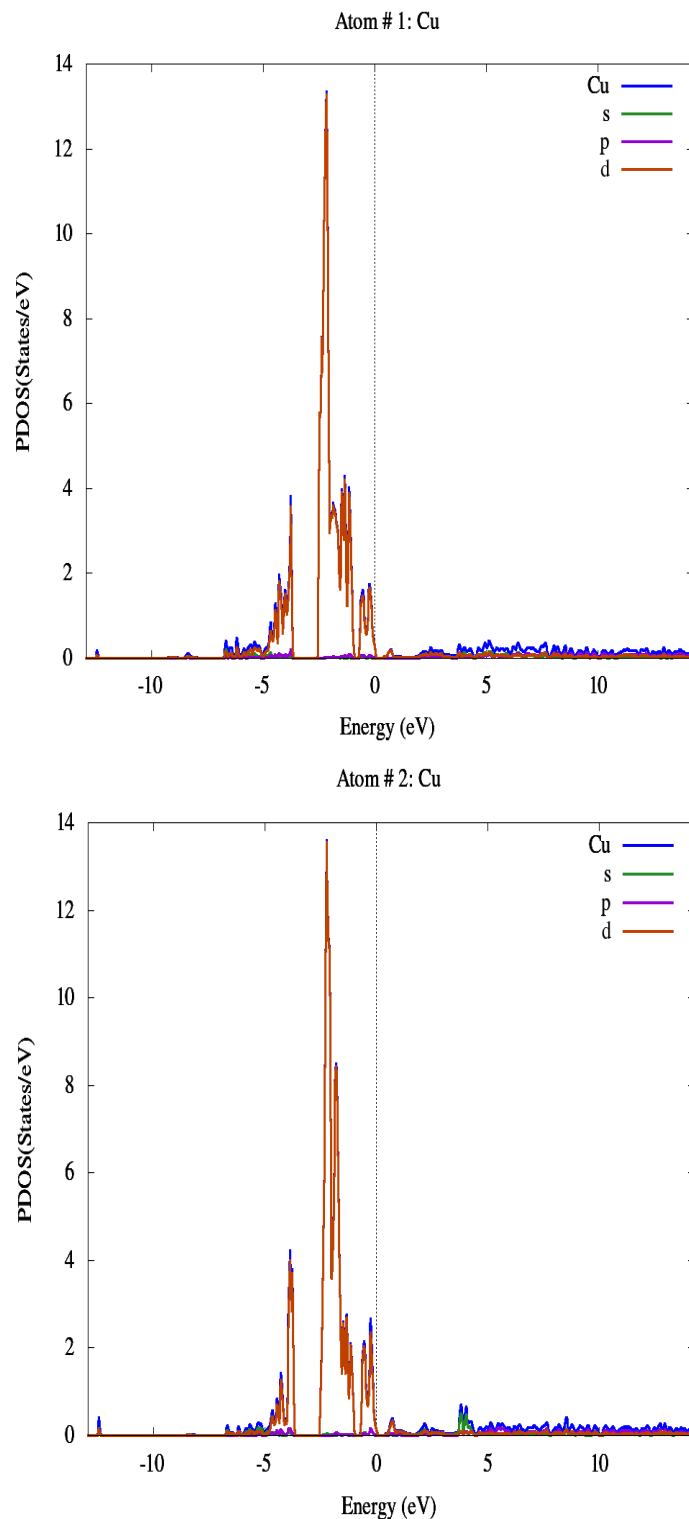
La densité d'états totale (**TDOS**) projetées, et calculées avec l'approximation PBE-GGA pour le composé  $Cu_2SiS_3$  sont représentées sur la figure **IV.4** ci-dessous :



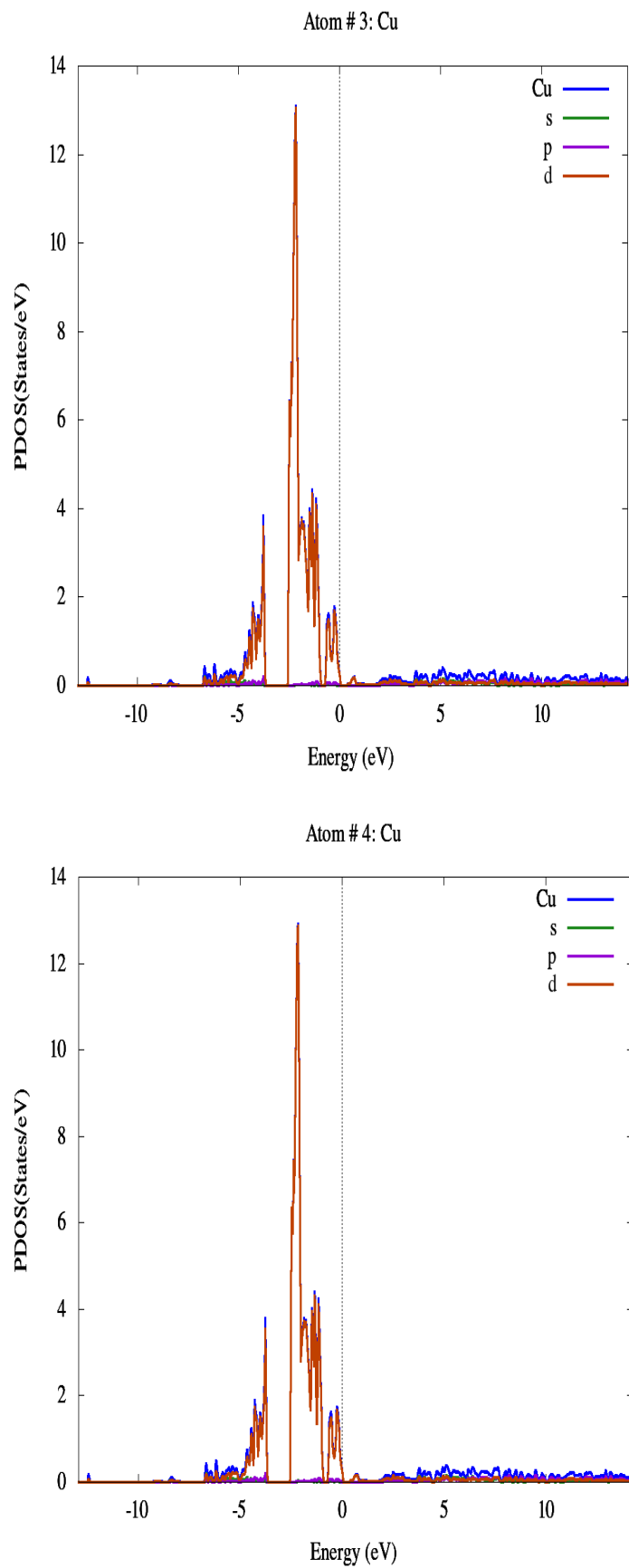
**Figure.IV.4** : La densité d'états totale du composé  $Cu_2SiS_3$  en phase trigonale par PBE-GGA.

La densité totale est dominée par une forte contribution des orbitales du cuivre, spécialement dans la bande de valence.

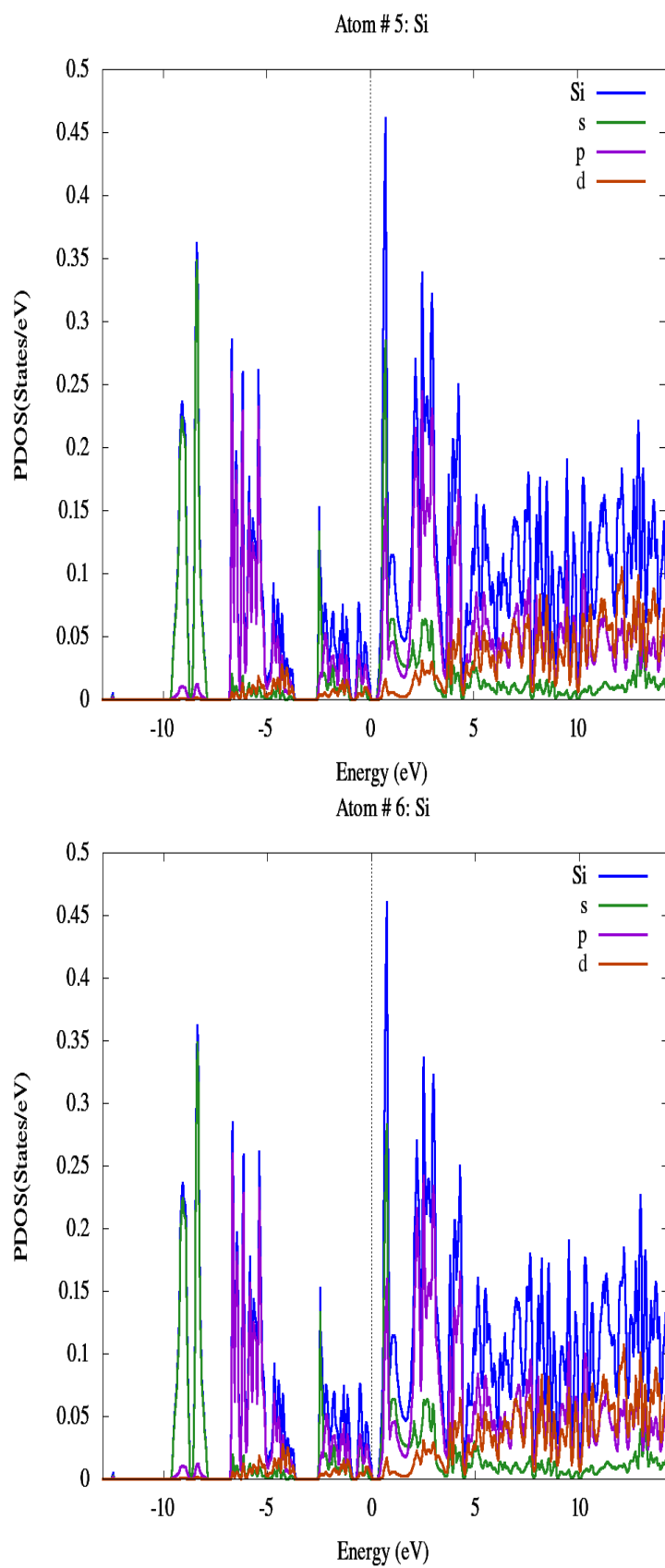
Les résultats de notre calcul, concernant la densité d'états partielle (**PDOS**) de chaque élément, en phase trigonale obtenus par la méthode FP-LAPW en utilisant l'approximation PBE-GGA représentés sur les figures (IV.5, IV.6, IV.7) respectivement. Le niveau de Fermi est pris comme origine des énergies. Les densités d'états partielles sont déduites à partir de la densité d'états totale, projetée sur les orbitales atomiques de composé (les états **s**, **p**, **d**).



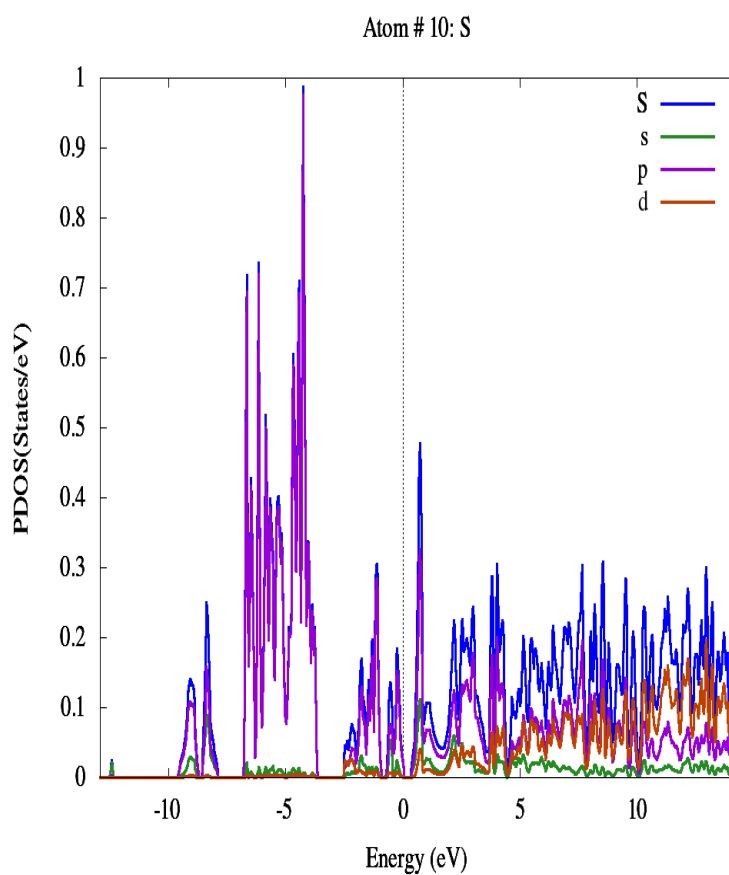
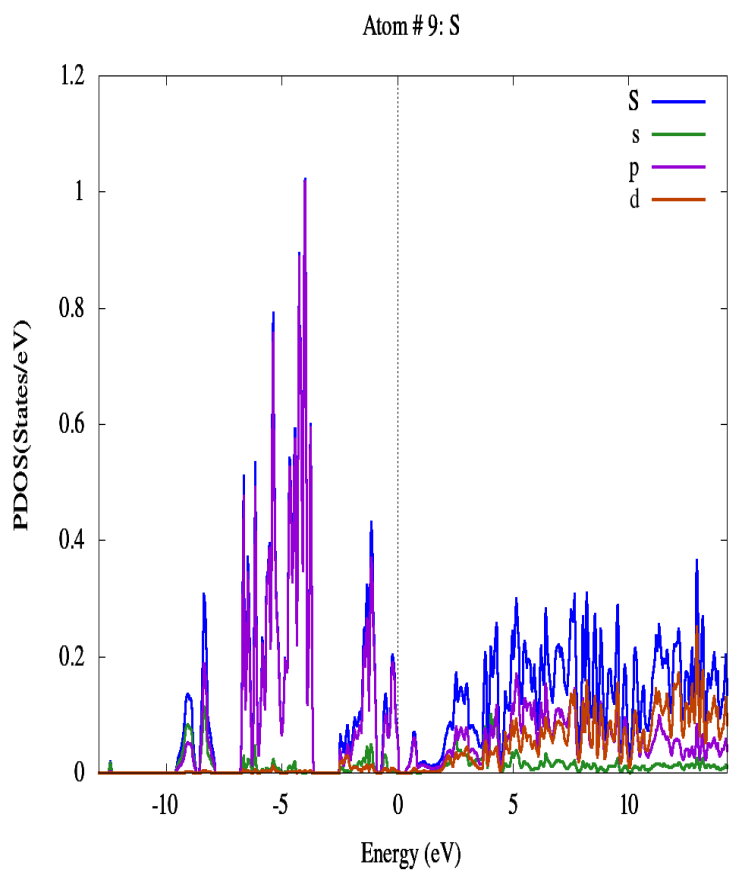
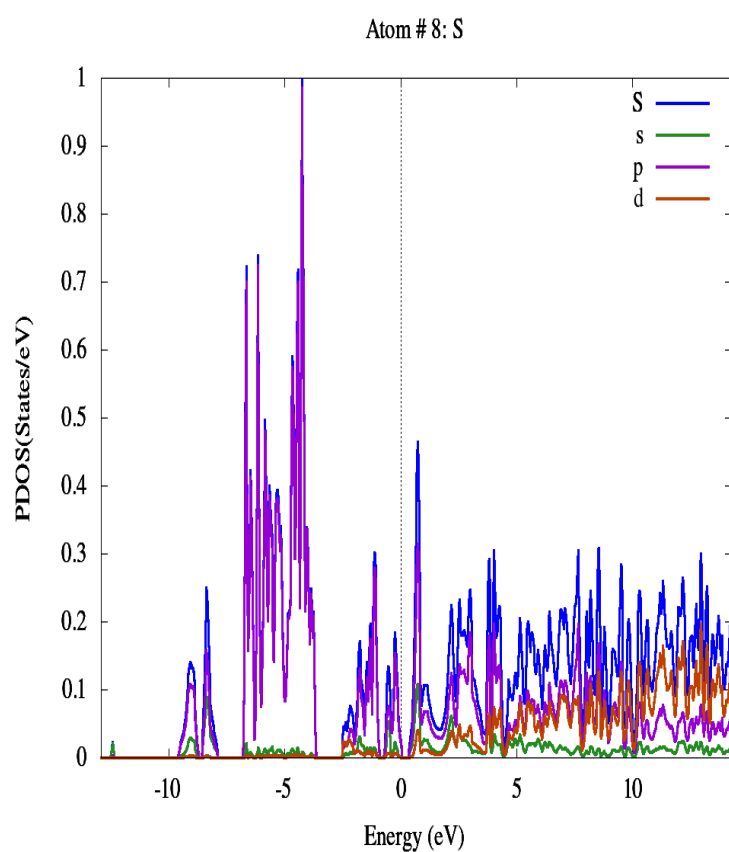
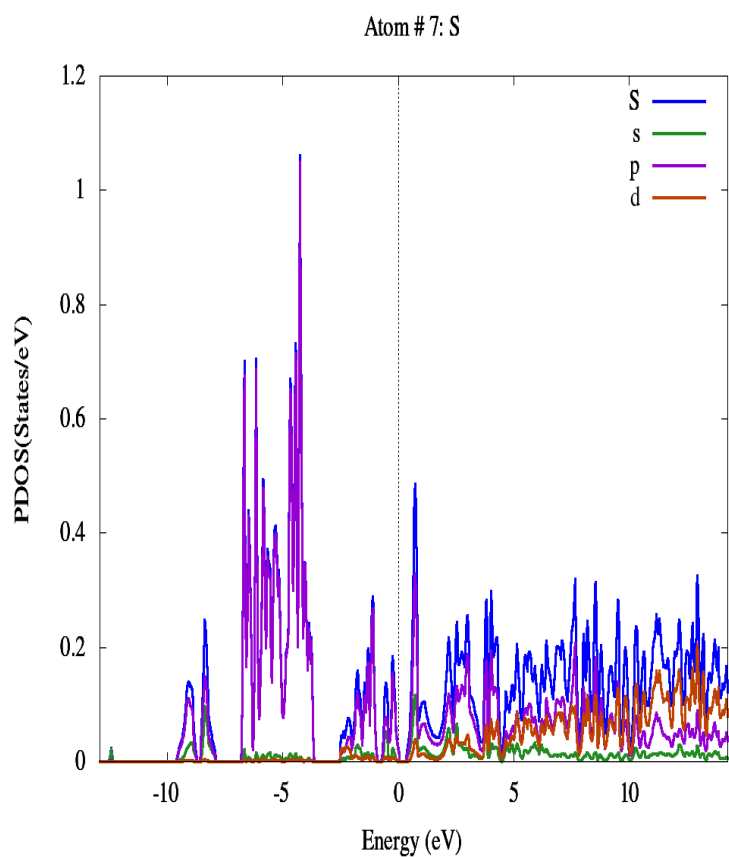


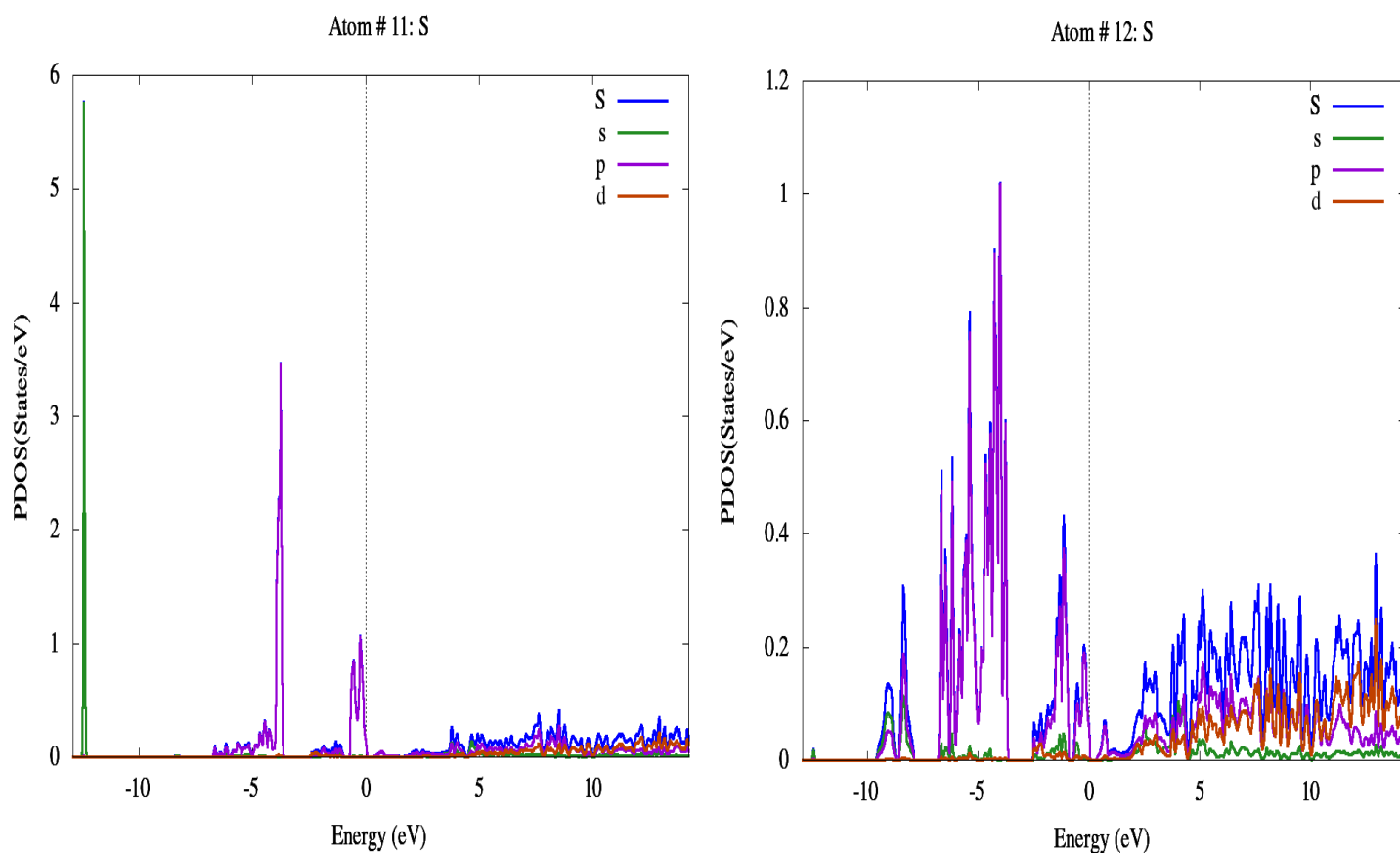


**Figure.IV.5** : La densité d'états partielle (PDOS) de l'atome (Cu) obtenue par FP-LAPW.



**Figure.IV.6** : La densité d'états partielle (PDOS) de l'atome (Si) obtenue par FP-LAPW.





**Figure.IV.7** : La densité d'états partielle (PDOS) de l'atome (S) obtenue par FP-LAPW.

Les figures précédentes montrent comment la densité électronique des états est répartie dans un matériau contenant du cuivre (Cu), silicium (Si) et soufre (S).

On peut observer qu'il y a une forte contribution dans la bande de valence du cuivre (en-dessous du niveau de Fermi). Dans cette même bande énergétique on note aussi une faible contribution du soufre par rapport au cuivre tandis que l'apport de silicium est presque invisible. Dans la bande de conduction (au-dessus du niveau de Fermi), la densité totale des états devient progressivement plus faible mais reste présente, ce qui signifie que le matériau contient des niveaux d'énergie disponibles pour les électrons dans la gamme des énergies plus élevées.

Ces pics indiquent que le cuivre contribue de manière significative aux propriétés électroniques de la matière à ces énergies. Cela indique également que le soufre a un rôle secondaire dans la densité électronique des états par rapport au silicium, qui a un très faible effet.

Nous pouvons distinguer, à partir de la densité d'états partielle trouvées dans chaque élément, (voir les figures **IV.5**, **IV.6**, **IV.7**) que la région de la bande de valence et de conduction est divisée en plusieurs régions.

♦ Pour le cuivre (**Cu**) :

La bande de valence BV est localisée à environ  $[-5\text{Ev}, 0\text{Ev}]$  en-dessous du EF est dominée par des pics intenses de l'état 3d de l'atome Cu. Dans ce même intervalle énergétique on note aussi une faible contribution des états 4s et 3p du même atome.

La bande de conduction BC comprise entre  $[0\text{Ev}, 10\text{Ev}]$  au-dessus du EF est dominée une faible contribution des états 3d, 4s et 3p de même atome.

♦ Pour le silicium (**Si**) :

La bande de valence BV est divisée en trois régions :

- La première région s'étale entre  $[0\text{Ev}, -3\text{Ev}]$  en-dessous du EF la contribution de l'orbitale 3s de l'atome Si avec une faible contribution des orbitales 3p et 3d du même l'atome.
- La deuxième région s'étale entre  $[-4\text{Ev}, -7\text{Ev}]$  en-dessous du EF montre une forte contribution de l'orbitale 3p de l'atome Si avec une faible contribution des orbitales 3s et 3d du même l'atome.
- La troisième région s'étale entre  $[-7\text{Ev}, -10\text{Ev}]$  en-dessous du EF est dominée principalement par une forte contribution de l'orbitale 3s de l'atome Si avec une très faible contribution des orbitales 3p et 3d du même l'atome.

La bande de conduction BC entre  $[0\text{Ev}, 10\text{Ev}]$  au-dessus du EF est formée principalement des contributions des états 3s et 3p et 3d du silicium Si.

♦ Pour le soufre (**S**) :

La bande de valence BV est divisée en quatre régions :

- La première région entre  $[0\text{Ev}, -3\text{Ev}]$  en-dessous du EF est dominée par une contribution de état 3p de l'atome S. Dans ce même intervalle énergétique on remarque aussi une faible contribution des états 3s et 3d du même atome.
- La deuxième région entre  $[-4\text{Ev}, -7\text{Ev}]$  en-dessous du EF est dominée par des pics intenses de l'état 3p de l'atome S avec une très faible contribution des états 3s et 3d du même atome.
- La troisième région entre  $[-7\text{Ev}, -10\text{Ev}]$  est dominée par une contribution de état 3p de l'atome S avec une faible contribution des états 3s et 3d du même atome.
- La quatrième région entre  $[-12\text{Ev}, -14\text{Ev}]$  montre une très forte contribution de état (s) de l'atome S.

La bande de conduction BC entre  $[0\text{Ev}, 10\text{Ev}]$  au-dessus du EF est formée principalement des contributions des états 3s et 3p et 3d du soufre S.

### IV.3.3. Propriétés Optiques :

Les propriétés optiques des solides sont au cœur de notre compréhension de la façon dont ils interagissent avec la lumière. Dans cette section, nous constaterons que notre compréhension du comportement des électrons nous permet d'expliquer la réflexion de la lumière par certains matériaux solides, tandis que d'autres l'absorbent et d'autres sont transparents. Différents domaines où la lumière interagit avec la matière présentent évidemment un intérêt pratique. L'étude des propriétés optiques des solides très important pour la compréhension de la structure électronique et atomique de ces matériaux.

#### IV.3.3.1. Rappel Théorique :

Dans la physique de l'état solide, il est d'un grand intérêt de connaître les différentes manières dont la lumière interagit avec la matière. Des nombreux phénomènes optiques se produisent lorsque le matériau est parcouru par une radiation lumineuse, tels que l'absorption, réflexion, réfraction, diffusion, transmission et émission. Pour mieux comprendre ces phénomènes en premier nous allons étudier la fonction diélectrique dans le cadre de la mécanique quantique, puis nous verrons le lien existant entre la partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique, ainsi que l'indice complexe à travers les équations de **Kramers – kronig**.

#### IV.3.3.2. Fonction Diélectrique :

Les relations reliant la partie réelle et imaginaire de la constante diélectrique sont appelés relations de **Kramers-Kronig**. Les propriétés optiques des milieux pour toutes photons d'énergie  $E = \hbar \omega$  peuvent être décrites par la fonction diélectrique complexe  $\epsilon(\omega)$  [8] donnée par :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) \quad (\text{IV.6})$$

$\epsilon$  : La constante diélectrique complexe.

La partie imaginaire  $\epsilon_2$  traduit l'absorption du matériau tandis que la partie réelle  $\epsilon_1$  est liée à la polarisation du milieu.

La partie imaginaire  $\epsilon_2$  pour une fréquence est proportionnelle à la somme de toutes les transitions entre états occupés et états vides séparés en énergie par  $\hbar \omega$  [9-10] :

$$\epsilon_2(\omega) = \left( \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \right) \sum_{i,j} \int |\langle i|M|j \rangle|^2 f_i(-f_j) \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) d^3k \quad (\text{IV.7})$$

Où  $\langle i|M|j \rangle$  les représentent les composantes de la matrice du moment dipolaire,  $i$  et  $j$  sont les états initiaux et final respectivement,  $f_i$  est la fonction de distribution de Fermi du  $i^{\text{ème}}$  état et  $E_i$  est l'énergie de l'électron du  $i^{\text{ème}}$  état.

Le produit  $\left| \langle i | M | j \rangle \right|^2 f_i(-f_i) = P_{vc}$  c'est l'élément de matrice représentant la probabilité de transition entre les états  $i$  de la bande de valence et les états  $j$  de la bande de conduction. La conservation de l'énergie au cours des transitions est représentée par la fonction de Dirac :

$$\delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (\text{IV.8})$$

Les parties réelle et imaginaire ne sont pas indépendantes, La partie réelle  $\varepsilon_1(\omega)$  se dérive depuis la partie imaginaire de la fonction diélectrique par la transformation de Kramers – Kronig [11] :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{(\omega'^2 - \omega_{12}^2)} d\omega' \quad (\text{IV.9})$$

$$\varepsilon_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon_1(\omega') - 1}{(\omega'^2 - \omega_{12}^2)} d\omega' \quad (\text{IV.10})$$

Où  $\omega$  est la fréquence, P est la partie principale de l'intégrale de Cauchy.

Dans ces équations, la dispersion dans l'espace (variation avec  $k$ ) est négligée, car pour la plupart des phénomènes optiques, la longueur d'onde de la lumière est grande comparée aux dimensions du système. Ces résultats ne sont valables également qu'en absence de champ magnétique.

#### IV.3.3.3.L'indice de Réfraction :

Dans le cas d'un milieu isotrope ou d'un cristal cubique  $\varepsilon$  se réduit à un scalaire, la réponse du système à une onde plane électromagnétique peut alors être décrite à l'aide d'un indice de réfraction scalaire complexe.

$$N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) \quad (\text{IV.11})$$

Ces deux grandeurs sont liées par la relation :

$$\varepsilon = N^2 \quad (\text{IV.12})$$

Avec :

$$\varepsilon_1(\omega) = n^2 - k^2 \quad (\text{IV.13})$$

$$\varepsilon_2(\omega) = 2nk \quad (\text{IV.14})$$

Les grandeurs  $n(\omega)$  et  $k(\omega)$  sont appelées respectivement l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction. Elles sont définies par les relations suivantes [12-13].

$$n(\omega) = \left\{ \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega)\varepsilon_2^2(\omega)}}{2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (\text{IV.15})$$

$$k(\omega) = \left\{ \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega)\varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega)}{2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (\text{IV.16})$$

#### IV.3.3.4. Coefficient D'absorption :

Le coefficient d'absorption  $\alpha$  correspond à l'énergie absorbée par unité de temps, de volume et divisée par le flux énergétique. Il est défini par l'équation suivante :

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (\text{IV.17})$$

$\alpha$  : est relié à  $\varepsilon_2$  par la relation :

$$\alpha = \frac{\varepsilon_2 \omega}{cn} \quad (\text{IV.18})$$

Où :

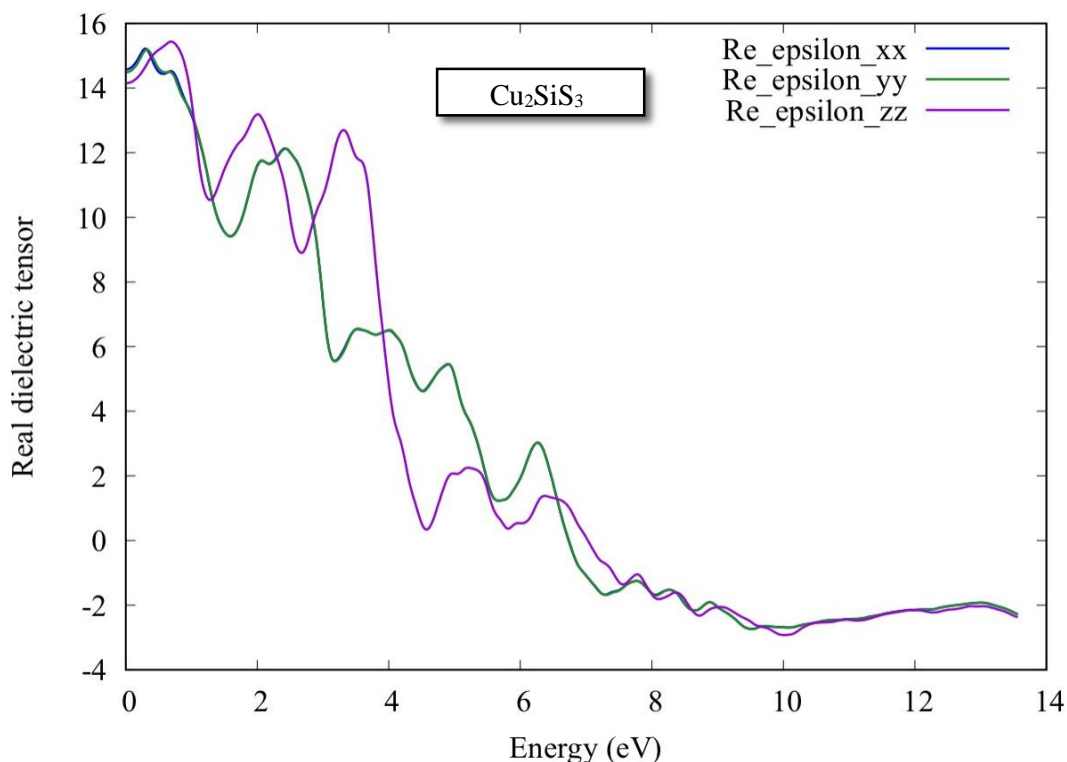
C : est la vitesse de la lumière dans le vide.

On a calculé les propriétés optiques en utilisant l'approximation **PBE- GGA**. Pour évaluer cela nous avons utilisé un nombre élevé de k- points dans la zone de Brillouin. Les variations ont été calculées dans une gamme d'énergie allant de 0 à 14Ev, de la partie réelle  $\varepsilon_1(\omega)$  de la fonction diélectrique, et la partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique, et coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  du composé **Cu<sub>2</sub>SiS<sub>3</sub>**.



### a-Partie Réelle de La Fonction Diélectrique :

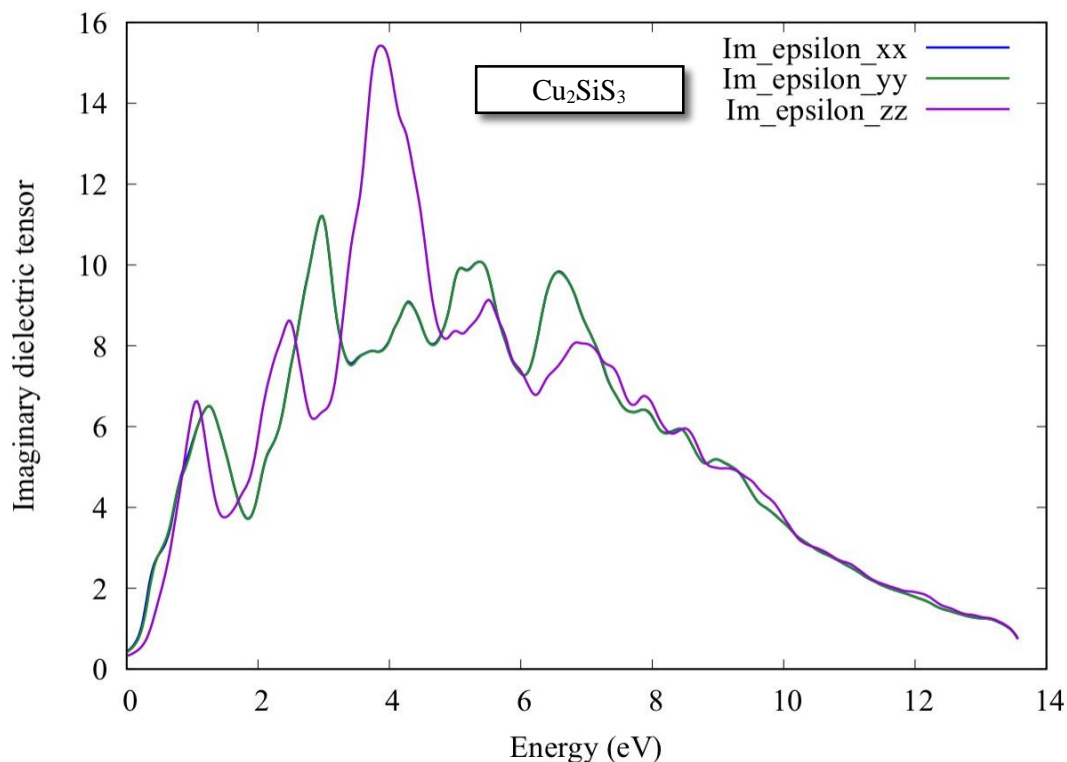
La Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie est représentée sur la figure (IV.8) du composé  $\text{Cu}_2\text{SiS}_3$  pour une radiation allant jusqu' à 14Ev. En général, on constate que les spectres ont à peu près la même allure, avec de légères différences. Nous notons que pour ce composé la fonction  $\epsilon_1(\omega)$  s'annule à une valeur d'énergie 14.2. On remarque qu'à ces valeurs énergétiques, la dispersion est nulle et, par conséquent, on peut s'attendre à des pics d'absorption maximaux.



**Figure.IV.8 :** La Variation de partie réelle du spectre de la fonction diélectrique électronique  $\epsilon_1(\omega)$  en fonction de l'énergie du composé  $\text{Cu}_2\text{SiS}_3$  dans le cadre de l'approximation PBE-GGA.

### b-Partie Imaginaire de La Fonction Diélectrique :

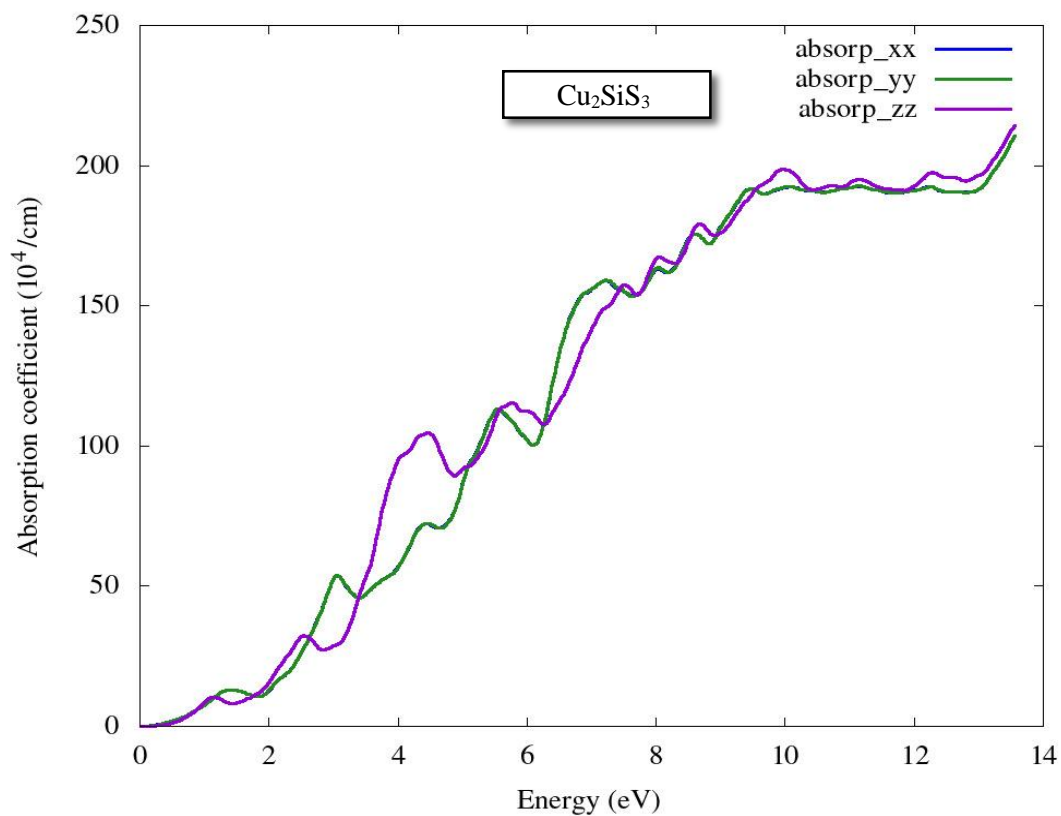
Nous présentons sur la figure (IV.9) la variation de la partie imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie entre 0 jusqu'au 14Ev. On remarque que les premiers points critiques de la fonction diélectrique qui correspondent aux seuils d'absorption fondamentale commencent à environ 0.40 pour  $\text{Cu}_2\text{SiS}_3$ . Les valeurs des points critiques correspondent à la transition entre la bande de valence et la bande de conduction. Nous avons noté l'existence de pic principal qui reflète le maximum d'absorption, est situé entre 3.4Ev à 4.4Ev pour le composé  $\text{Cu}_2\text{SiS}_3$ . On distingue aussi dans ce spectre, la présence des pics secondaires autour du pic principal.



**Figure.IV.9 :** La Variation de partie imaginaire du spectre de la fonction diélectrique électronique  $\epsilon_2(\omega)$  en fonction de l'énergie du composé  $\text{Cu}_2\text{SiS}_3$  dans le cadre de l'approximation PBE-GGA.

### c-Coefficient D'absorption :

Nos variation calculée du coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  en fonction de l'énergie sont présentées sur la Figure (IV.10) pour  $\text{Cu}_2\text{SiS}_3$ . Notre analyse du spectre d'absorption montre que l'énergie de seuil d'absorption fondamentale est nul commence à environ 0eV. Chaque pic correspond à une transition électronique, la première transition notable semble se situer autour de 2eV. Cette première augmentation significative dans l'absorption pourrait correspondre au gap optique. La valeur de l'énergie correspondant au maximum du coefficient d'absorption est d'environ 13eV, avec un maximum légèrement supérieur à 200 ( $10^4/\text{cm}$ ).



**Figure.IV.10 :** La Variation du coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  en fonction de l'énergie du composé  $\text{Cu}_2\text{SiS}_3$  dans le cadre de l'approximation PBE-GGA.

## IV.5. Conclusion :

Ce dernier chapitre rassemble nos travaux où nous avons exposés les différents résultats effectués par la méthode **ab-initio** appelée ondes planes augmentées (**FP-LAPW**) dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité (**DFT**). Nous avons étudié les propriétés physiques du composé **Cu<sub>2</sub>SiS<sub>3</sub>** commençant par des propriétés structurales, électroniques et optiques.

- Il y a un bon accord avec les résultats structuraux tels que le paramètre de réseau et le module de compressibilité avec les valeurs théoriques et expérimentales disponibles dans la littérature.
- L'étude des structures des bandes électroniques nous a permis de conclure que le système présente un caractère semi-conducteur avec un gap indirect. Il n'y avait pas de bonne compatibilité des valeurs calculées de gap de ce composé en utilisant (**PBE-GGA**) aux données théoriques et expérimentales.
- Ce qui est le plus intéressant en ce qui concerne les semi-conducteurs sont leurs propriétés optiques. Il a été déterminé la fonction diélectrique et coefficient d'absorption.

Compte tenu des résultats obtenus pour les semi-conducteurs **Cu<sub>2</sub>SiS<sub>3</sub>** (**CSS**) indiquent qu'ils conviennent parfaitement pour des applications photovoltaïques.

## Références

- [1] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [2] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2K: An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for calculating Crystal properties (Vienna University of Technology, Austria, (2008).
- [3] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 864 (1964).
- [4] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. 140, 1133 (1965).
- [5] Jones R O and Gunnarsson O 1989 Rev. Mod. Phys. 61 689.
- [6] H.J. Monkhorst, D.J. Parck, “Special points for Brillouin-zone integrations”, Phys. Rev. B.13 (1976), 5188-5192.
- [7] H. Wada, A. Sato, H. Nozaki, structure Synthesis, and electronic properties of Cu<sub>2</sub>SiQ<sub>3</sub> (Q= S, Se), J. Alloy. Compd. 290 (1999) 91–96. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00208-X](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00208-X).
- [8] H. Araki, K. Chino, K. Kimura, N. Aihara, K. Jimbo, and H. Katagiri, Jpn. J. Appl. Phys. 53.
- [9] Wada, A. Sato, H. Nozaki, structure Synthesis, and electronic properties of Cu<sub>2</sub>SiQ<sub>3</sub> (Q= S, Se), J. Alloy. Compd. 290 (1999) 91–96. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00208-X](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00208-X).
- [10] P.Y.Yu ET M.Cardona, "Fundamentals of Semiconductors"(New York: Springer, 2010).
- [11] Y.-T. Zhai, S. Chen, J.-H. Yang, H.-J. Xiang, X.-G. Gong, A. Walsh, J. Kang, S.-H. Wei, Phys. Rev. B 84 (2011) 075213.
- [12] A. Aruga, Y. Okamoto, Structure and photoacoustic spectra of Ag-doped Cu<sub>2</sub>SiS<sub>3</sub> particles, Jpn. J. Appl. Phys. 45 (2006) 4616. <http://iopscience.iop.org/article/10.1143/JJAP.45.4616>.
- [13] K. Toyonaga and H. Araki, Phys. Status Solidi C 12, 753 (2015).

---

# ***Conclusion Générale***

---

## Conclusion Générale :

Notre travail est consacré à l'étude des propriétés structurales, électroniques (structure de bandes, densité d'états totale et partielle) et propriétés optiques du composé **Cu<sub>2</sub>SiS<sub>3</sub>** en phase trigonale. Nous avons donc utilisé la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (**FP-LAPW**), dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (**DFT**), en traitant l'énergie d'échange et de corrélation par l'approximation du gradient généralisé (**GGA**) et paramétrée avec la fonctionnelle de **Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)**, implémentée dans le code **Wien\_2k**.

Nous avons calculé les propriétés structurales de **Cu<sub>2</sub>SiS<sub>3</sub>** qui ont été considérées comme une étape initiale pour calculer les différentes propriétés (électroniques, et optiques). Les paramètres de mailles (**a<sub>0</sub>, b<sub>0</sub>, c<sub>0</sub>**), et des modules de compressibilité **B<sub>0</sub>(GPA)** ont été spécifiés ainsi que leurs dérivées (**B'**) par rapport à la pression. Nos résultats sont en bon accord avec les valeurs expérimentales disponibles dans la littérature. Ils sont également en bon accord avec les résultats obtenus par les autres calculs théoriques.

Les états constituant les bandes de valence et de conduction des éléments **Cu, Si** et **S** ont été étudiés et analysés en calculant la densité d'états totale et partielle qui nous donnent une explication détaillée sur le caractère semi-conducteur du matériau étudié. Le calcul de la structure de bande confère au composé un gap électronique indirect, (direction **G-L**), dont l'énergie est sous-estimée par rapport à l'expérimental. Le composé **Cu<sub>2</sub>SiS<sub>3</sub>** (**CSS**) est un semi-conducteur d'énergie de gap théorique de **0.365Ev**, comparé à 2.50Ev et 2.58Ev et 2.56Ev (valeur expérimentale). Il est bien connu que les méthodes DFT décrivent mal les états excités, donnant ainsi des gaps très sous-estimés par rapport à l'expérience. Dans notre cas, des valeurs controversées ont été obtenues.

Au sein des propriétés optiques, nous avons évalué la fonction diélectrique qui intègre à la fois la partie réelle et la partie imaginaire, ainsi que le coefficient d'absorption qui a tous montré que le composé **Cu<sub>2</sub>SiS<sub>3</sub>** possède des propriétés optiques qui le rendent adapté aux applications photovoltaïques. Les valeurs calculées de ces propriétés soutiennent l'utilisation de ce composé dans la technologie solaire.

Notre analyse révèle de nouvelles informations sur les propriétés structurales, électroniques et optiques de ce matériau en utilisant la méthode **FP-LAPW**. Ces découvertes soulignent l'importance cruciale de la nature des liaisons chimiques dans la détermination des propriétés physiques de ces matériaux. En se référant aux résultats obtenus, le solide **Cu<sub>2</sub>SiS<sub>3</sub>** semble être un matériau prometteur pour les applications photovoltaïques. Il a été proposé comme un absorbeur de lumière solaire pour les cellules solaires, en particulier comme matériau pour les cellules solaires à couche mince.

Notre recherche s'inscrit dans le cadre des efforts théoriques majeurs visant à explorer les diverses propriétés physiques des matériaux à base de soufre, cuivre et de silicium.