

UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

THESE

Pour obtenir le grade de :

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

Spécialité "Sciences Des Matériaux"

Par

Frédéric CAPET

**EVOLUTION SOUS PRESSION HYDROSTATIQUE DES
PROPRIETES STRUCTURALES, OPTIQUES ET
ELECTRONIQUES DU SEMI-CONDUCTEUR TERNAIRE :**

CuGaS₂

Soutenue le 25 janvier 1995 devant la Commission d'Examen

Membres du jury

J. LEFEBVRE	<i>Professeur</i>	U.S.T.Lille-I	<i>Président</i>
J. GONZALEZ	<i>Professeur</i>	Centro de estudios de Semiconductores.Mérida	<i>Rapporteur</i>
A. POLIAN	<i>Directeur de recherches</i>	C.N.R.S. PARIS 06	<i>Rapporteur</i>
JL. FARVACQUE	<i>Professeur</i>	U.S.T.Lille-I	<i>Examineur</i>
F. BAERT	<i>Directeur de recherches</i>	C.N.R.S. Lille-I	<i>Directeur de thèse</i>



Remerciements

Ce travail a été réalisé à l'Université des Sciences et Technologies de Lille, dans le Laboratoire de Dynamique et Structure des Matériaux Moléculaires (U.R.A n° 801), que dirige Monsieur le Professeur J. Lefebvre.

Monsieur le Professeur J. Lefebvre a accepté de présider le jury de cette thèse ; je tiens à le remercier et lui exprime toute ma gratitude pour l'honneur qu'il me fait.

Monsieur François Baert, Directeur de recherches au CNRS m'a confié le thème de cette étude. Je lui adresse mes plus vifs remerciements pour l'aide précieuse qu'il m'a apportée et pour les conseils toujours judicieux qu'il n'a cessé de me prodiguer.

J'exprime, ici, toute ma reconnaissance à Monsieur J. Gonzalez, d'avoir accepté d'être rapporteur de cette thèse. Je tiens, également, à le remercier de m'avoir accueilli au Centre des Semi-conducteurs de Mérida et de m'avoir fait profiter de son expérience, avec patience et gentillesse.

Je suis sensible à l'honneur que me fait Monsieur A. Polian, directeur de recherches au Laboratoire de Physique des Milieux Condensés à Paris, d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Monsieur J.L. Farvacque a accepté de faire partie du jury de cette thèse. Je lui exprime toute ma reconnaissance.

J'adresse mes remerciements à tous les membres du personnel de l'U.F.R qui m'ont apporté leur aide, d'une manière ou d'une autre.

SOMMAIRE

	page
INTRODUCTION.	2
Références de l'introduction	6
CHAPITRE A :	
Généralités - Rappels bibliographiques	8
I- <u>Propriétés structurales</u>	8
I-1- Structure cristalline de la sphalérite ZnS	8
I-2- Structure cristalline de la chalcopyrite à pression ambiante	10
I-3- Structure cristalline du CuGaS ₂ sous pression	12
II- <u>Propriétés optiques</u>	14
II-1- Absorption optique à pression ambiante	15
II-2- Absorption optique sous pression	16
III- <u>Propriétés électriques</u>	18
IV <u>Conclusion</u>	19
Références du chapitre A	21

CHAPITRE B :

Propriétés structurales du CuGaS ₂ à pression ambiante	23
<u>I- Acquisition des données</u>	23
I-1- Système diffractométrique	23
I-2- Caractéristiques de l'échantillon	26
I-3- Collection des données	28
<u>II- Traitement des données - Evaluation de l'intensité intégrée</u>	30
II-1- Analyse d'un profil de raie	30
II-2- Limites et intégration d'un pic	32
II-2-1- Etude préliminaire	33
II-2-2- Traitement des réflexions de faible rapport $\frac{\text{signal}}{\text{bruit}}$	36
<u>III- Corrections apportées aux intensités intégrées</u>	37
III-1- Correction du facteur de Lorentz-polarisation	37
III-2- Correction d'absorption	38
III-3- Moyenne des équivalentes	39
III-4- Correction d'extinction	40
III-4-1- Théorie cinématique - Théorie dynamique	40
III-4-2- Extinction primaire	41
III-4-3- Extinction secondaire	42
III-4-3-1- Expression du coefficient d'extinction	42
III-4-3-2- Modèle du cristal mosaïque	47

IV- <u>Affinement de la structure</u>	50
IV-1- Facteur de structure	50
IV-1-1- Facteur de diffusion atomique	50
IV-1-2- Facteurs de température	55
IV-2- Protocole d'affinement	57
IV-3- Résultats - Discussion	60

Références du chapitre B	71
--------------------------	----

CHAPITRE C:

Densité électronique du CuGaS_2 à pression ambiante	73
--	----

I- <u>Présentation de la méthode PVMB de Zunger et Freeman</u>	75
--	----

II- <u>Description du modèle multipolaire de Hansen et Coppens</u>	85
--	----

III- <u>Analyse multipolaire de la distribution de la densité électronique du composé CuGaS_2</u>	88
---	----

IV- <u>Affinement avec le modèle de déformation de Hansen et Coppens</u>	92
--	----

V- <u>Cartes de déformation</u>	93
---------------------------------	----

Références du chapitre C	101
--------------------------	-----

CHAPITRE D:

Propriétés structurales du CuGaS ₂ sous pression	103
I- <u>Technique expérimentale</u>	104
I-1- Présentation de la cellule	104
I-2- Mesure de la pression	108
I-3- Choix de l'échantillon	109
I-4 Détermination des paramètres de la maille	110
I-4-1- Centrage du cristal	110
I-4-2- Indexation des raies	112
I-4-3- Optimisation des paramètres de la maille	113
I-5- Collection des données	113
I-6- Traitement des données - correction d'absorption	116
II- <u>Résultats expérimentaux</u>	124
II-1- Paramètres de la maille cristalline	124
II-2- Compressibilité	126
II-2-1- Compressibilité linéaire	126
II-2-2- Module de compression volumique	128
II-3- Affinement de la structure	129
II-3-1- Etude structurale à P=0	130
II-3-2- Etude structurale sous pression	130
III- <u>Discussion</u>	134
Références du chapitre D	141

III-1-2-b- Transition niveau accepteur - bande de conduction	169
III-1-3- Discussion	172
III-2- Transition de phase	176
Références du chapitre E	182
CONCLUSION	185
ANNEXE	189

INTRODUCTION

La structure diamant est l'un des édifices cristallins les plus simples et les plus symétriques connus en cristallographie. Elle a conféré aux éléments tels que le Silicium et le Germanium un certain nombre de propriétés largement exploitées dans l'industrie des semi-conducteurs.

L'intérêt des scientifiques s'est ensuite tourné vers les composés binaires III-V et II-VI. Ces matériaux ont ouvert la voie à des applications technologiques telles que les diodes émettrices et les lasers à hétérojonction.

Les recherches se sont tout naturellement étendues aux composés ternaires de la famille de la chalcopyrite. Durant ces dernières années, ils ont suscité un intérêt grandissant compte tenu des applications possibles dans le domaine de l'optique non linéaire, des diodes, des détecteurs photovoltaïques et des cellules solaires [1] (CuInSe_2 est probablement le semi-conducteur qui absorbe le plus fortement la lumière solaire). Afin de mieux comprendre leurs propriétés optiques, structurales et électroniques, il est très enrichissant de comparer ces composés ABC_2 à leurs analogues binaires qui sont définis en prenant le cation situé entre A et B dans la classification périodique : ZnS est, par exemple, l'analogue binaire de CuGaS_2 . En dépit d'une grande similitude structurale, le composé ternaire présente quelques "anomalies" intéressantes vis à vis de son analogue binaire :

(1)- En premier lieu, la chalcopyrite est composée de deux cations A et B. Par translation verticale suivant l'axe \vec{c} , on trouve la séquence ABAB, tandis que, horizontalement, on trouve AAAA.

(2)- Ces cristaux présentent souvent une distorsion tétragonale :

$$\eta = \frac{c}{a} \neq 2$$

(3)- L'anion du composé ternaire se trouve au centre d'un tétraèdre dont les sommets sont occupés par deux cations A et deux cations B. Du fait de la différence d'électronégativité entre ces deux atomes, l'anion se déplace par rapport au site de la zinc blende. Il adopte une position d'équilibre se traduisant par des distances anion-cation différentes: $R_{A-C} \neq R_{B-C}$.

Elles sont définies par :

$$R_{A-C} = \left[u^2 + (1 + \eta^2)/16 \right]^{1/2} a$$
$$R_{B-C} = \left[(u - 1/2)^2 + (1 + \eta^2)/16 \right]^{1/2} a$$

où $(u - 1/4)$ traduit l'écart entre la position de l'anion dans le composé ternaire et celle qu'il occuperait dans le composé binaire.

(4)- Du point de vue optique, la largeur de la bande interdite est plus faible, ce qui est communément décrit comme "l'anomalie du gap" :

$$\Delta E_g = E_g^{(2)} - E_g^{(3)}$$

où $E_g^{(2)}$ et $E_g^{(3)}$ désignent la largeur de la bande interdite des composés binaire et ternaire respectivement.

Nous rappelons, dans le chapitre A, les résultats de certains travaux concernant les propriétés du CuGaS_2 afin de présenter l'état actuel des connaissances dans ce domaine. Le chapitre B est consacré à l'étude par diffraction des rayons X de la structure cristalline de ce composé : on y détermine notamment la valeur de la distorsion tétragonale η et celle du paramètre u .

L'origine de l'ensemble des anomalies optiques et structurales mentionnées plus haut, a été attribuée par de nombreux auteurs à l'hybridation entre les électrons d du cation A et les électrons p de l'anion. Jaffe et Zunger [5] ont vérifié le rôle de cette combinaison d'états électroniques en effectuant des calculs de structure de bandes. Ils ont, par là-même, établi une carte de densité électronique théorique [2].

La diffraction des rayons X sur monocristal permet, outre la description de la structure cristalline, la détermination de la densité électronique précise. Le composé CuGaS_2 n'a, à notre connaissance, fait l'objet d'aucune étude de ce type. Nous avons, par conséquent, tenté de vérifier expérimentalement les résultats théoriques de Jaffe et Zunger (chapitre C). La distribution de la densité électronique peut être déterminée de deux manières différentes :

- (1)- en utilisant la méthode X-XHO, c'est-à-dire une série différence entre la densité électronique observée et la densité calculée dans l'hypothèse des atomes sphériques à partir des réflexions de hauts indices. On obtient alors des cartes de densité de déformation dynamique puisqu'elle est implicitement convoluée par l'agitation thermique.
- (2)- en utilisant le modèle de déformation de Hansen et Coppens dans lequel l'asphéricité de la densité électronique est représentée par un modèle multipolaire. Les cartes obtenues, dites statiques, sont directement comparables aux calculs théoriques.

Si de nombreux travaux expérimentaux et théoriques ont été consacrés aux propriétés optiques, structurales et électroniques à pression ambiante [3-6], très peu d'études ont été entreprises sur ce genre de semi-conducteur dans des

conditions de pression hydrostatique. Le chapitre D concerne donc une étude par diffraction des rayons X, sous pression, de la structure cristalline du CuGaS_2 ; nous avons suivi, en particulier, l'évolution des paramètres η et u .

Enfin, parallèlement à cette étude structurale, nous nous sommes intéressés à l'évolution, sous pression, de la largeur de la bande interdite de CuGaS_2 . Nous avons mesuré (chapitre E) le coefficient d'absorption optique jusqu'à 9.0 GPa : en effet, c'est sans nul doute la méthode la plus directe et la plus simple pour évaluer ce gap d'énergie. Cette étude a été réalisée en étroite collaboration avec le professeur Jesus GONZALEZ du centre des semi-conducteurs de l'université de Merida (Venezuela).

Références de l'introduction

1. Proceedings of the 7th Intern. Conf. Ternary and Multinary Compounds, Ed. S.K. Deb and A. Zunger, Materials Research Society, Pittsburgh 1986.
2. J.E. Jaffe and A. Zunger, *Phys. Rev.* **B28**, 5822 (1983).
3. R. Fouret, B. Hennion, J. Gonzalez and S.M. Wassim, *Phys. Rev.* **B47**, 8269 (1993).
4. S.M. Wassim, *Solar Cells* **16**, 289 (1986).
5. J.E. Jaffe and A. Zunger, *Phys. Rev.* **B29**, 1882 (1984) et références incluses.
6. C. Rincon, J. Gonzalez and G. Sanchez Perez, *J. Appl. Phys.* **51**, 6634 (1983).

Chapitre A

Généralités - Rappels bibliographiques

Ce premier chapitre vise à exposer les résultats, déjà existants, relatifs aux propriétés et caractéristiques du composé CuGaS_2 .

Dans un premier temps, nous nous intéressons, d'une manière générale, aux propriétés structurales des semi-conducteurs de la famille de la chalcopyrite ; nous présentons, ensuite, une étude sous pression de la structure cristalline du CuGaS_2 .

Une deuxième partie de ce chapitre est consacrée aux propriétés optiques et, plus particulièrement, à l'absorption optique du CuGaS_2 . Le déplacement sous pression du front d'absorption a fait l'objet d'une étude dont les résultats ont permis d'évaluer la quantité $\frac{dE_g}{dP}$ entre 0 et 7 kbar.

Enfin, la dernière partie de ce chapitre concerne les propriétés électriques de notre composé.

I- Propriétés structurales :

Les composés de la famille $A^I B^III C_2^{VI}$ cristallisent dans la structure tétragonale de la chalcopyrite CuFeS_2 . Ils sont considérés comme les analogues isoélectroniques des composés II-VI dont la structure est celle de la sphalérite ZnS .

I-1- Structure cristalline de la sphalérite ZnS :

La structure de la sphalérite ZnS peut être déduite de celle du diamant en remplaçant les atomes de carbone par des atomes de Soufre et de Zinc. Le réseau est cubique à faces centrées avec quatre molécules ZnS dans la maille élémentaire (fig A1).

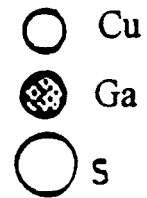
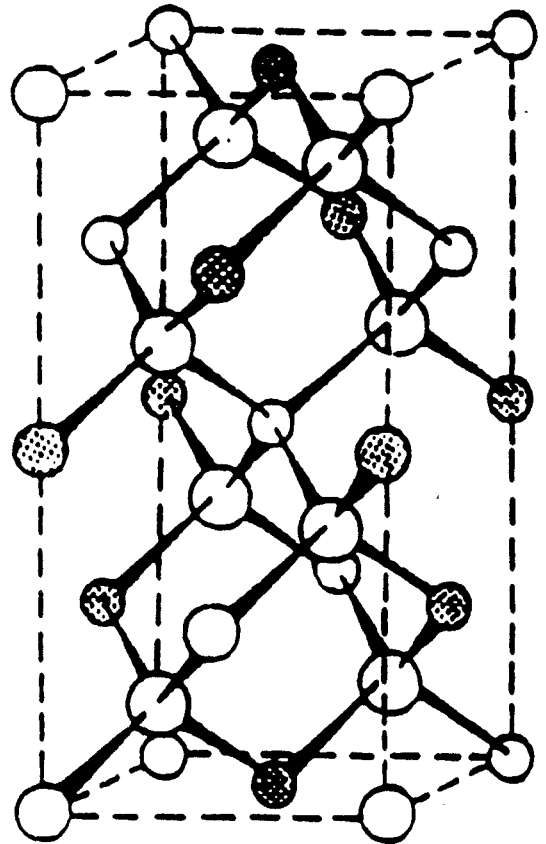
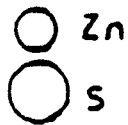
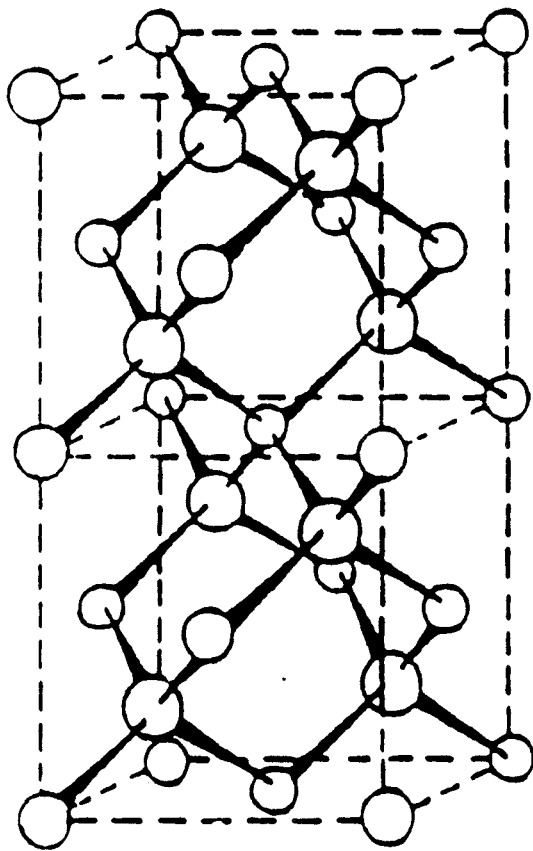


Figure A1

La maille élémentaire de CuGaS_2 est représentée à droite. On montre à gauche deux mailles élémentaires de ZnS .

Dans la structure de la sphalérite on peut, en fait, distinguer deux structures cubiques à faces centrées décalées l'une par rapport à l'autre d'un quart de diagonale du cube :

- un sous-réseau cationique dont les noeuds sont occupés par des atomes de Zinc.
- un sous-réseau anionique : les noeuds sont, cette fois, occupés par des atomes de Soufre.

Si l'on considère la maille élémentaire présentée sur la figure (A1), les atomes de Zinc sont placés aux sommets et au centre des faces du cube. Les atomes de Soufre sont situés sur les diagonales du cube en $\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)$, $\left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}\right)$, $\left(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}\right)$, $\left(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}\right)$. Chaque atome de Soufre est au centre d'un tétraèdre régulier dont les sommets sont occupés par des atomes de Zinc et réciproquement.

I-2- Structure cristalline de la chalcopyrite à pression ambiante :

Les composés de la famille $A^I B^III C_2^{VI}$ cristallisent dans une structure tétragonale correspondant au groupe d'espace $I\bar{4}2d$ avec quatre motifs (ABC_2) par maille élémentaire.

La chalcopyrite peut être assimilée à un super-réseau de la blende. Elle peut être obtenue à partir du composé binaire $A_{II} C_{VI}$ par une substitution ordonnée du cation A par deux atomes différents : ainsi, en ce qui concerne le composé $CuGaS_2$, on remplace dans ZnS l'atome de Zinc par alternativement du

Cuivre et du Gallium de telle sorte que chaque atome de Soufre soit entouré par deux atomes de Cuivre et deux atomes de Gallium.

La figure (A1) présente en vis à vis , d'une part, deux mailles élémentaires du composé ZnS et, d'autre part, la maille élémentaire du CuGaS₂. En dépit d'une grande similitude entre ces deux structures, la substitution cationique s'accompagne d'un certain nombre d'anomalies :

- la distorsion tétragonale : on assiste à une compression

$$\text{de l'axe } c : \eta = \frac{c}{a} < 2$$

- le déplacement de l'anion par rapport à la position qu'il occupe dans le composé binaire créant ainsi deux distances anion-cation différentes. Les positions de l'anion dans le repère cristallin sont les suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} u \quad , \quad \frac{1}{4} \quad , \quad \frac{1}{8} \\ 1-u \quad , \quad \frac{3}{4} \quad , \quad \frac{1}{8} \\ \frac{1}{4} \quad , \quad u + \frac{1}{2} \quad , \quad \frac{3}{8} \\ \frac{3}{4} \quad , \quad \frac{1}{2} - u \quad , \quad \frac{3}{8} \end{array} \right.$$

La coordonnée u représente ce que l'on appelle la "distorsion tétraédrique" : l'anion se trouve désormais au centre d'un tétraèdre déformé dont les sommets sont occupés par deux cations de type A et deux cations de type B.

Les cations, quant à eux, conservent la même position que dans la sphalérite.

Ces deux paramètres η et u caractérisent entièrement la structure de la chalcopyrite.

I-3- Structure cristalline du CuGaS₂ sous pression :

Une étude sous pression de la structure cristalline du composé CuGaS₂ a déjà été réalisée par J. Gonzalez et al.[1].

La variation des distances interatomiques a été obtenue par XAS (X-ray Absorption Spectroscopy) et l'évolution des paramètres a et c de la maille tétragonale a été suivie par EDX (Energy Dispersive X-ray dispersion). La phase chalcopyrite est stable jusqu'à environ 16 GPa. Les résultats combinés de ces deux techniques expérimentales ont permis d'atteindre les grandeurs η et u .

En effet, la coordonnée u peut s'exprimer en fonction des deux distances anion-cation [2]:

$$u = 0.25 + (d_{VI-I}^2 - d_{VI-III}^2) / a^2$$

où d_{VI-I} désigne la distance entre A et C dans le composé ABC₂

où d_{VI-III} désigne la distance entre B et C

La figure (A2-a) présente l'évolution sous pression des distances anion-cation. Il a été mis en évidence une augmentation de η ($=c/a < 2$ à pression ambiante) et une diminution de u (> 0.25 à pression ambiante) (fig A2-b) : sous l'effet de la pression, on constate une tendance à la disparition des caractères non-cubiques de la structure. Une transition vers une phase désordonnée du type NaCl

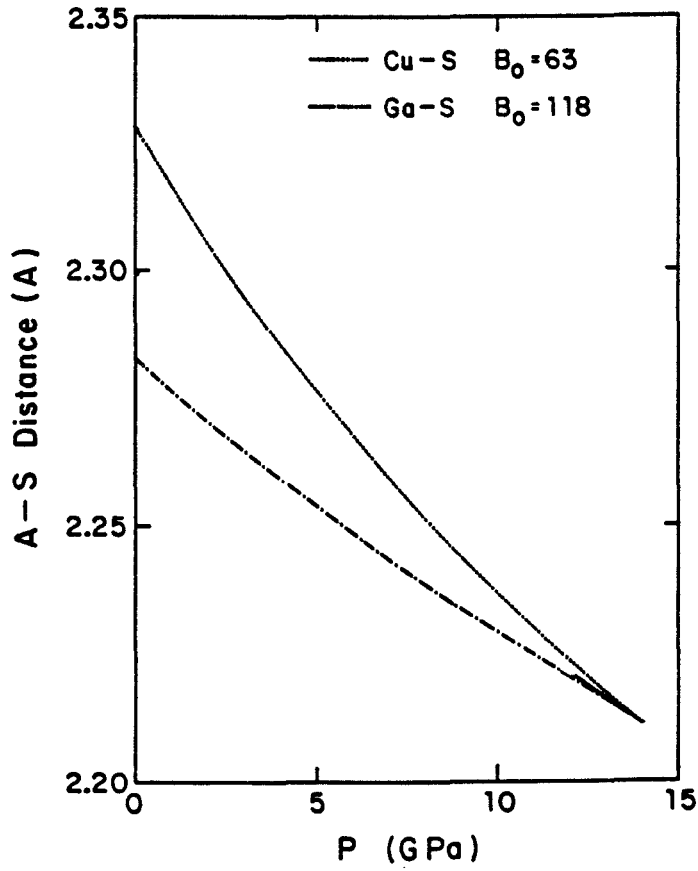


Figure A2-a

Evolution sous pression des deux distances anion-cation

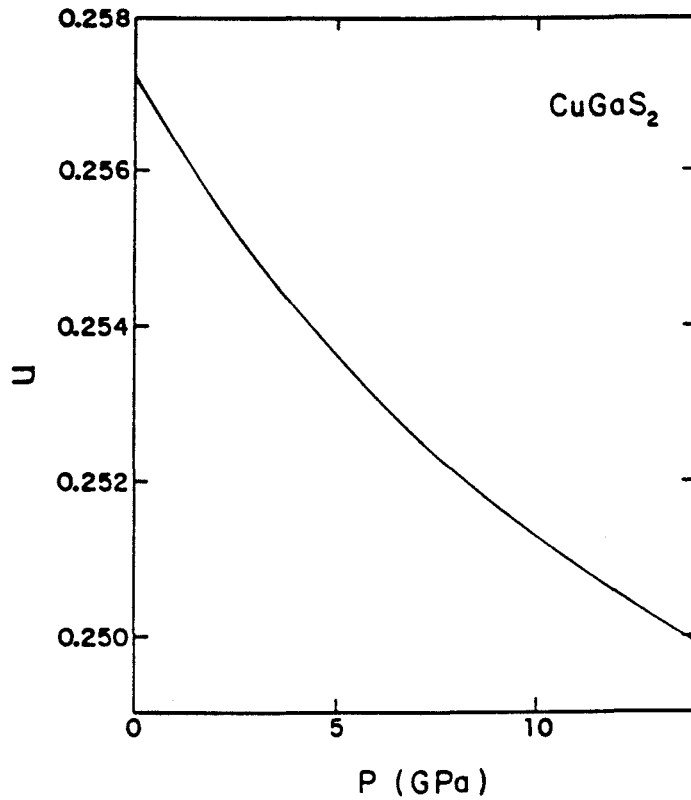


Figure A2-b

Evolution sous pression du paramètre u

a été observée pour une pression de 16 GPa lorsque $\eta=2$ et $u=0.25$. Il s'agit d'une transition du premier ordre (on assiste, en effet, à une discontinuité du volume, qui décroît brutalement de 14 %) et réversible (on retrouve après décompression la phase initiale).

Des études de diffusion Raman sous pression ont montré également que la structure chalcopyrite est stable de l'ambiante jusqu'à 16.5 GPa [3-4] ; lorsque la pression est supérieure à cette valeur, l'échantillon devient noir et les différents pics du spectre Raman disparaissent, ce qui confirme l'hypothèse d'une transition vers la phase NaCl. Le changement de couleur de l'échantillon est parfaitement visible sur les photographies du chapitre E.

II- Propriétés optiques :

Il est normal de penser, dans une première approximation, que la structure de bande des composés ternaires peut se déduire de celle de leurs analogues binaires. Si les positions atomiques sont sensiblement les mêmes, la chalcopyrite présente, comme nous l'avons explicité dans le paragraphe précédent, plusieurs aspects non cubiques.

Contrairement aux composés de type $A^{II}B^{IV}C_2^V$ pour lesquels la structure de la bande de valence est proche de celle de leurs analogues binaires, celle des composé de type $A^I B^{III} C_2^{VI}$ et de leurs analogues $A^{II} C^{VI}$ s'avèrent sensiblement différentes : il a été observé expérimentalement que la largeur de la bande interdite de ces ternaires est nettement inférieure à celle des analogues binaires. Ceci a été attribué à la présence des niveaux d du métal noble dans la partie supérieure de la bande de valence. Nous reviendrons plus en détail sur la structure de bande dans le chapitre C.

II-1- Absorption optique à pression ambiante :

Le composé CuGaS_2 est un semi-conducteur à gap direct. La largeur de la bande interdite a été évaluée expérimentalement à environ 2.5 eV [5]. Dans le chapitre E, nous nous proposons d'étudier l'influence d'une pression hydrostatique sur l'absorption optique de ce composé à température ambiante.

La courbe d'absorption correspondant à la transition bande de valence-bande de conduction a été étudiée par plusieurs auteurs [6-8]. Il a été établi que ce front d'absorption se trouve particulièrement perturbé à basse température par la présence d'excitons. En effet, la transition entre la bande de valence et la bande de conduction peut être considérée comme la formation d'une paire électron-trou. L'énergie minimale requise pour la création d'une telle entité est inférieure à la largeur de la bande interdite en raison de l'attraction coulombienne qui s'exerce entre ces deux particules. Cette structure à deux particules est connue sous le nom d'exciton et peut être comparée à l'atome d'hydrogène. L'énergie d'ionisation s'exprime alors simplement :

$$E_X = \frac{R_0}{n^2}$$

où R_0 est la constante de Rydberg de l'exciton.

Ceci donne naissance, dans la bande interdite, à une série d'états discrets d'énergie $E_n = E_g - \frac{R_0}{n^2}$ situés au voisinage de la bande de conduction qui représente le continuum ($n \rightarrow \infty$).

La théorie de l'absorption excitonique fut développée par Elliott [9]. Le phénomène se manifeste par la présence d'une série de pics dans le front

d'absorption. La contribution excitonique au coefficient d'absorption a été étudiée pour le composé CuGaS_2 à une température de 5K [8]. Les auteurs de ces travaux ont utilisé, pour décrire l'allure du front d'absorption, le modèle élaboré par Toyozawa [10] :

$$\alpha(h\nu) = A \left\{ \sum_n (R_0/n^3) \frac{\Gamma_n/2 + b(h\nu - E_n)}{(h\nu - E_n)^2 + (\Gamma_n)^2} + C \left[\pi/2 + \arctan\left(\frac{h\nu - E_g}{\Gamma_c/2}\right) \right] \right\}$$

où Γ_n est la largeur à mi-hauteur de la lorentzienne caractérisant la contribution de l'état n.

Γ_c représente la largeur du continuum excitonique.

Ce modèle tient compte à la fois des contributions des états discrets et du continuum excitonique.

Les résultats de l'ajustement du front d'absorption sont présentés sur les figures (A3-a) et (A3-b). Les valeurs de E_g et R_0 ont été évaluées respectivement à 2.53 eV et 25.5 meV ce qui correspond à une série excitonique comprise entre 2.50 eV et 2.53 eV (E_g).

II-2- Absorption optique sous pression :

Une étude du déplacement sous pression hydrostatique du front d'absorption de quatre semi-conducteurs ternaires (AgGaS_2 , CuGaS_2 , AgGaSe_2 , AgInSe_2) a été réalisée par Jayaraman et al. [11] entre 0 et 7 kbar. Ces quatre composés sont des semi-conducteurs à gap direct. Leur bande interdite s'élargit

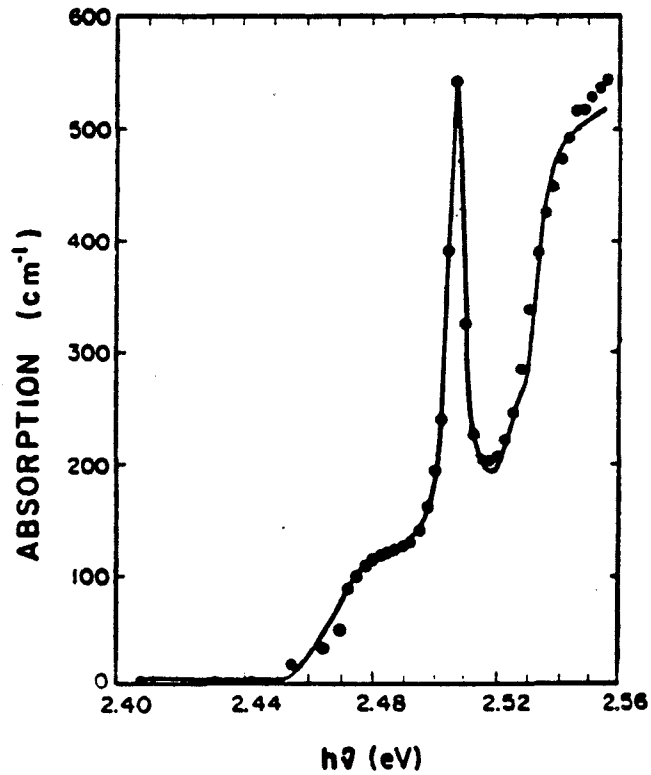


Figure A3-a

Courbe d'absorption du CuGaS₂ à 5K. Cette figure montre, en trait continu, l'ajustement des points expérimentaux

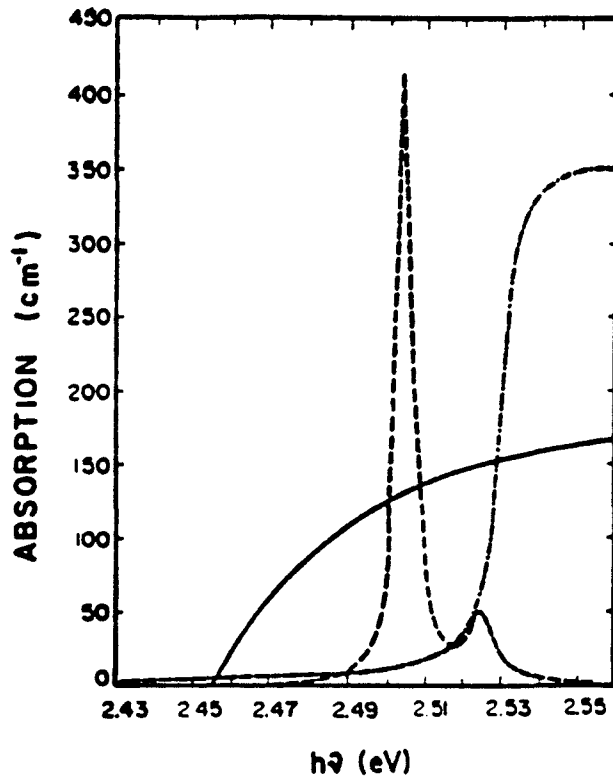


Figure A3-b

Détail de l'ajustement : — contribution de la transition état accepteur-bande de conduction
---- pics excitoniques
- · - · - continuum excitonique

de manière quasi-linéaire avec la pression ; le taux de variation relatif au CuGaS_2 s'élève à 34 meV/GPa. Il est à noter que la valeur de 7 kbar (limite de cette étude) reste une pression relativement faible compte tenu des possibilités offertes par les cellules à enclumes de diamant.

III- Propriétés électriques :

Tell et al [12] ont étudié les propriétés électriques, à température et pression ambiantes, de 10 composés I-III-VI₂ (I=Cu, Ag ; III=Al, Ga, In ; VI=S, Se). Ils ont montré qu'elles sont contrôlables à partir des conditions de recuit. En ce qui concerne les composés à base de Cuivre et dont la bande interdite est étroite ($E_g < 1.7 \text{ eV}$), ils ont obtenu à la fois des semi-conducteurs de type n et de type p. Par contre, pour les composés à gap plus large tels que le CuGaS_2 , seuls des semi-conducteurs de type p ont pu être synthétisés.

Phil Won Yu et al. [13] se sont intéressés plus particulièrement au composé CuGaS_2 ; ils ont analysé la résistivité et la constante de Hall entre 77 et 400 K. Ils ont concentré leurs efforts sur la détermination de l'énergie d'ionisation des impuretés E_A et de sa dépendance en fonction de la concentration en impuretés.

Ils ont ajusté à leurs valeurs expérimentales ($E_A = f(N_A)$) la loi proposée par Pearson et al.[14] et Debye et al.[15] :

$$E_A = E_{A_0} - \beta N_A^{1/3}$$

où E_A est l'énergie d'ionisation de l'impureté.

E_{A_0} est l'énergie d'ionisation à la limite diluée.

β est une constante.

N_A est la concentration d'impureté.

Les résultats qu'ils ont obtenus sont les suivants :

$$\begin{aligned} E_{A_0} &\approx 0.13 \text{ eV} \\ \beta &\approx 2.4 \times 10^{-8} \text{ eV} \end{aligned}$$

La valeur moyenne de l'énergie d'ionisation des impuretés E_A s'élève à environ 0.12 eV. Nous verrons, par la suite, que cette valeur est comparable à celle que nous avons obtenue par l'étude de l'absorption optique de notre composé.

IV- Conclusion :

Le composé CuGaS_2 a déjà fait l'objet d'un certain nombre d'études des points de vue structural, optique et électrique. Il convient, cependant, de compléter ces résultats :

- A notre connaissance, aucune étude de la structure cristalline sous pression hydrostatique n'a été réalisée à partir d'un monocristal de CuGaS_2 par diffraction des rayons X. C'est d'ailleurs, pour le laboratoire, la première expérience de ce genre.
- L'influence de la pression sur la largeur de la bande interdite a , nous l'avons vu, été mesurée entre 0 et 7 kbar. Ce domaine

de pression restant relativement réduit, nous avons élargi cette étude en nous intéressant à des pressions allant jusqu'à 9 GPa (90 kbar).

Références du chapitre A

1. J. Gonzalez, E. Calderon, T. Tinoco, J.P. Itié, A. Polian and E. Moya, *J. Phys. Chem. Solids* **56**, 507 (1995).
2. J. Jaffe and A. Zunger, *Phys. Rev.* **B29**, 1882 (1984).
3. C. Carlone, D. Olego, A. Jayaraman and M. Cardona, *Phys. Rev.* **B22**, 3877 (1980).
4. J. Gonzalez, B.J. Fernandez, J.M. Besson, M. Gauthier and A. Polian, *Phys. Rev.* **B46**, 15092 (1992).
5. B. Tell, J.L. Shay and H.M. Kasper, *Phys. Rev.* **B4**, 2463 (1971).
6. B. Tell and H.M. Kasper, *Phys. Rev.* **B7**, 740 (1973).
7. L. Roa, C. Rincon, J. Gonzalez and M. Quintero, *J. Phys. Chem. Solids* **51**, 551 (1990).
8. C. Bellabarba, J. Gonzalez and C. Rincon, *sous presse*.
9. R.J. Elliott, *Phys. Rev.* **108**, 1384 (1957).
10. Y. Toyozawa, *Prog. Theor. Phys.* **20**, 53 (1975) ; **27**, 89 (1962).
11. A. Jayaraman, V. Narayanamurti, H.M. Kasper, M.A. Chin and R.G. Maines, *Phys. Rev.* **B14**, 3516 (1976).
12. B. Tell, J.L. Shay and H.M. Kasper, *J. Appl. Phys.* **43**, 2469 (1972).
13. Phil Won Yu, D.L. Downing and Y.S. Park, *J. Appl. Phys.* **45**, 5283 (1974).
14. G.L. Pearson and J. Bardeen, *Phys. Rev.* **75**, 865 (1949).
15. P. Debye and E.M. Conwell, *Phys. Rev.* **93**, 693 (1954).

Chapitre B

Propriétés structurales du CuGaS_2 à pression ambiante

I- Acquisition des données :

I-1- Système diffractométrique :

L'étude, par diffraction des rayons X, du composé CuGaS_2 a été réalisée sur un diffractomètre automatique du type CAD4 (Enraf-Nonius), qui a la particularité de présenter la géométrie Kappa : les axes oméga et kappa font entre eux un angle α de 50 degrés comme l'illustre la figure B1.

Pour un diffractomètre dit "classique" utilisant la géométrie Eulérienne, α est égal à 90 degrés. L'avantage essentiel de la géométrie Kappa réside dans le fait que l'on peut effectuer toutes les rotations souhaitées ; elle supprime ainsi un certain nombre de zones aveugles et facilite l'utilisation d'appareils supplémentaires tels qu'une chambre basse température, un four ou, dans le cas qui nous concerne, une cellule haute pression.

Production des rayons X :

Le tube à rayons X est alimenté par un générateur de haute tension dont la puissance est généralement fixée à 1500 Watts mais sera poussée à 1750 Watts lors de l'étude sous pression, afin de pallier au problème de l'absorption par la cellule à enclumes de diamants. Le faisceau émis par une anticathode au Molybdène est monochromaté par réflexion sur une lame de graphite ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$).

Détecteur :

Le détecteur est un compteur à scintillations tournant autour de l'axe 2θ . Il est muni d'un système de fenêtres pour centrer convenablement chaque raie de diffraction.

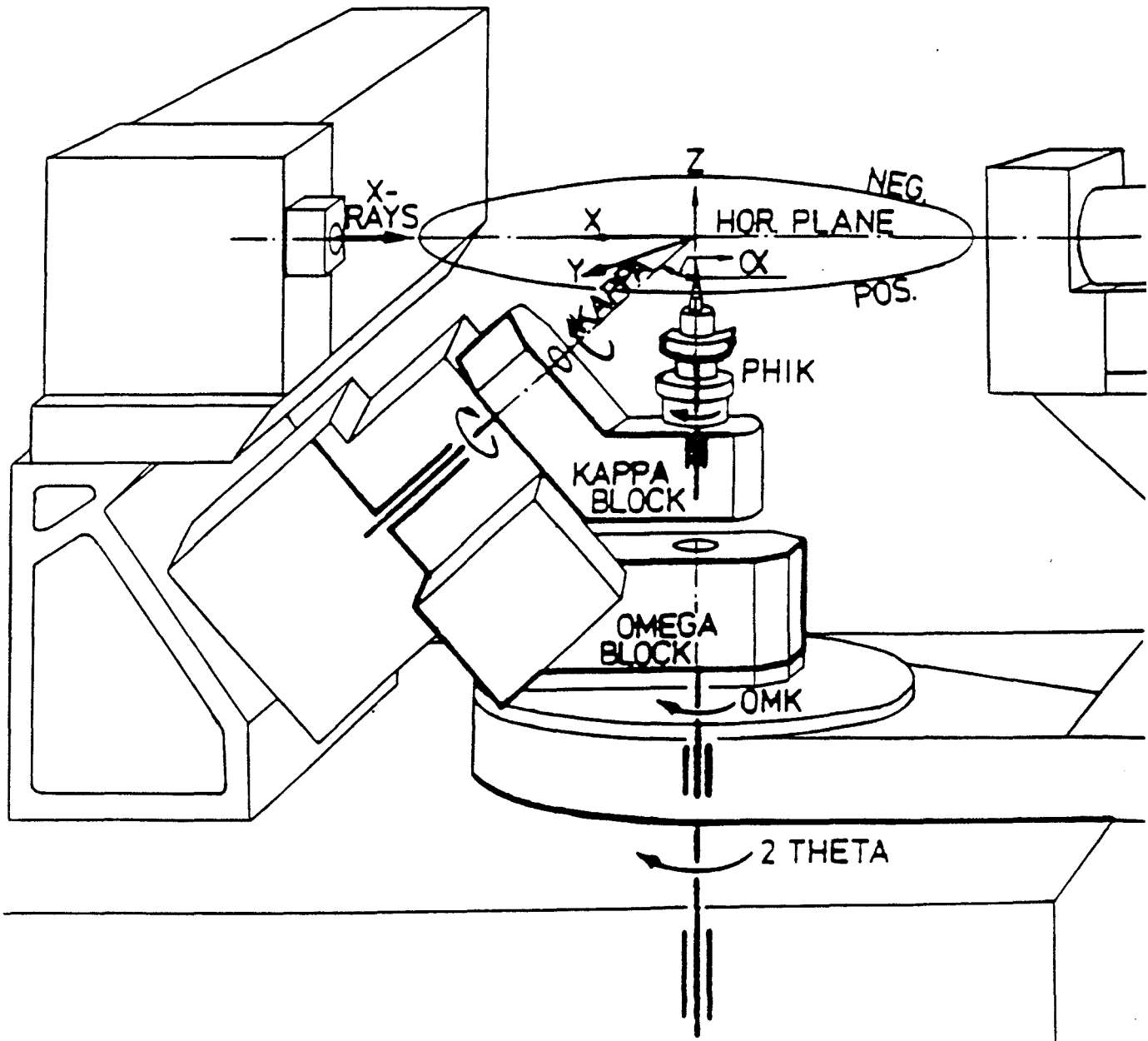


Figure B1

Diffractomètre automatique CAD4 NONTUS

Organe de commande du diffractomètre :

Il s'agit d'un ordinateur du type microVAX II. Un logiciel adéquat permet de piloter le diffractomètre, d'enregistrer les données, d'éviter certaines positions du goniomètre qui entraîneraient une collision, ou le passage des rayons X à travers le bâti de la cellule à enclumes de diamant.

Goniomètre :

Les 4 axes ($\theta, \phi, \omega, \kappa$) s'intersectent dans une sphère de $5\mu\text{m}$ de rayon définissant en ce point le centre optique de l'appareil, sur lequel sera ajusté l'échantillon.

Le repère du laboratoire est choisi de telle sorte que \vec{X} soit dirigé parallèlement au faisceau incident vers la sortie du tube à rayons X, \vec{Z} est vertical et \vec{Y} est orienté de façon à ce que le trièdre soit direct.

Pour un certain nombre de raies de diffraction (en général 25), on peut ainsi calculer à partir de la valeur des angles ($\theta, \phi, \omega, \kappa$) les coordonnées des noeuds du réseau réciproque correspondant à ces familles de plans réticulaires.

Parmi ces nombreux vecteurs les trois plus courts et si possible linéairement indépendant entre eux formeront les vecteurs de base du réseau réciproque :

$$\vec{a}^* = \begin{pmatrix} a_x^* \\ a_y^* \\ a_z^* \end{pmatrix} \quad \vec{b}^* = \begin{pmatrix} b_x^* \\ b_y^* \\ b_z^* \end{pmatrix} \quad \vec{c}^* = \begin{pmatrix} c_x^* \\ c_y^* \\ c_z^* \end{pmatrix} \quad \text{UB} = \begin{pmatrix} a_x^* & b_x^* & c_x^* \\ a_y^* & b_y^* & c_y^* \\ a_z^* & b_z^* & c_z^* \end{pmatrix}$$

La connaissance de la matrice UB appelée matrice d'orientation rend possible, à partir des indices de Miller, la mise en position de réflexion de toute famille de plans réticulaires.

I-2- Caractéristiques de l'échantillon :

Les échantillons de CuGaS_2 ont été synthétisés au centre des études des semi-conducteurs de l'université des Andes à Mérida (Vénézuéla). La technique employée est celle du transport chimique et se trouve décrite dans de nombreux articles [1,2]. Les échantillons obtenus peuvent être répertoriés suivant leur couleur : jaune, vert, noir et orange. Une étude préliminaire aux rayons X (clichés de poudres Debye-Scherrer) montre que, si les cristaux de CuGaS_2 de couleur orange présentent plusieurs phases, ceux de couleur verte, par contre, se révèlent monophases et seront utilisés dans nos expériences de diffraction et d'étude de l'absorption optique.

Forme et qualité :

Le composé étudié est constitué d'atomes de Cuivre, de Gallium et de Soufre. Ceux-ci sont des atomes lourds (de numéros atomiques respectifs 29, 31 et 16) et, à ce titre, ils absorbent fortement les rayons X. Nous avons, par conséquent, opté pour une forme sphérique de l'échantillon : le monocristal a été mis en rotation, propulsé par de l'air comprimé, à l'intérieur d'un tore dont la surface interne était recouverte d'un papier abrasif. Une sphère de diamètre $119\mu\text{m}$ a ainsi été obtenue.

L'étude par diffraction a été entreprise après un contrôle de la qualité du cristal, en prenant un cliché de Laue présenté sur la figure B2 : les tâches nettes et non dédoublées témoignent de l'absence de macles.

Remarque :

La forme sphérique n'a pu être retenue pour l'étude sous pression en raison des dimensions requises par la cellule à enclumes de diamant. Des plaquettes de CuGaS_2 ont été polies jusqu'à ce que leur épaisseur soit environ de $20\mu\text{m}$ et fragmentées en échantillons de taille adéquate (entre 200 et $300\mu\text{m}$).

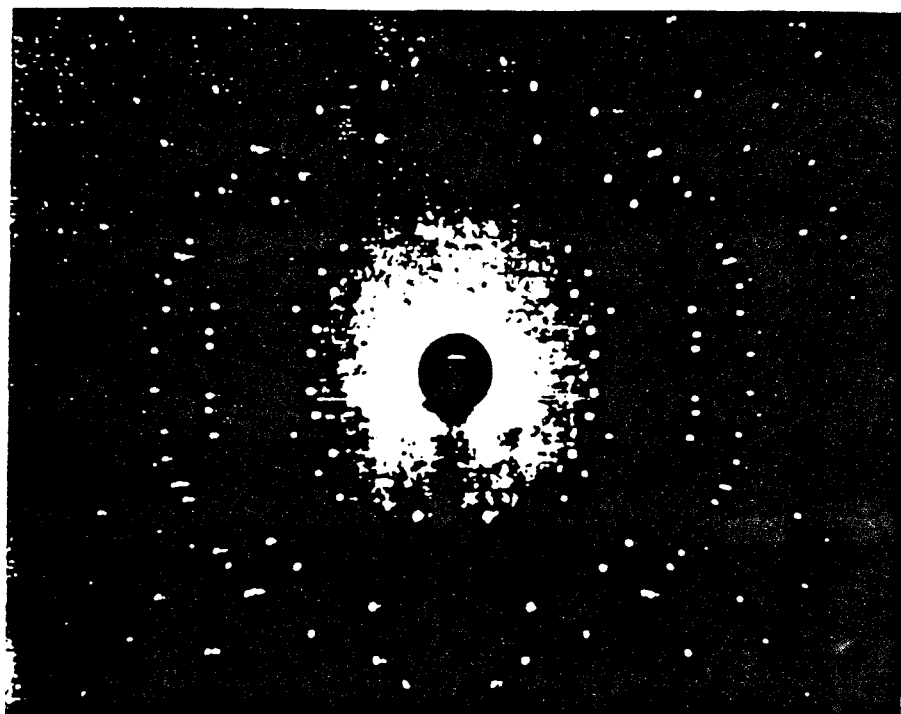


Figure B2

Cliché de Laue de l'échantillon

I-3- Collection des données :

L'enregistrement des intensités des différentes réflexions, que ce soit sous pression ou à l'ambiante, a été réalisé par la technique du balayage pas à pas (ou "stepscan"). Pour chaque plan réticulaire en position de réflexion définie par l'angle de Bragg θ_0 , le cristal est mis en rotation autour de l'axe ω à vitesse angulaire constante entre $\theta_0 - \varepsilon$ et $\theta_0 + \varepsilon$. L'angle de balayage 2ε est choisi en fonction du type de cristal, de sa mosaïcité, et ce afin d'optimiser la qualité de la mesure ainsi que la durée de l'expérience.

Chaque réflexion de Bragg mesurée est décomposée en 96 valeurs numériques correspondant au nombre de photons reçus à différents angles ω_i régulièrement espacés. Cette technique présente de nombreux avantages :

- les limites de chaque pic sont déterminées de manière plus précise ; on a donc une meilleure estimation du bruit de fond.

- L'un des principaux avantages réside dans le fait que l'on peut contrôler visuellement la forme des raies de diffraction et détecter les éventuelles anomalies : ce détail a son importance, notamment lors de l'acquisition des données sous pression (cf chapitre D)

L'enregistrement a été effectué sur le diffractomètre automatique CAD4 NONIUS pour la raie $K\alpha$ du Molybdène. L'expérience a été menée jusqu'à un angle θ de 55 degrés pour les noeuds du réseau réciproque contenus dans la demi-sphère d'Ewald ($l > 0$). Nous avons collecté 8576 réflexions dont la moitié est éteinte et 965 sont indépendantes.

L'examen des extinctions systématiques a conduit au groupe d'espace I_{42d} . Les paramètres de la maille obtenus à partir des coordonnées angulaires de 25 réflexions sont reportés dans le tableau B1.

a (Å)	5.3478 (6)
b (Å)	5.3481 (8)
c (Å)	10.4739 (13)
$\eta=c/a$	1.958
α (°)	90.0
β (°)	90.0
γ (°)	90.0
V (Å ³)	299.56 (7)
groupe d'espace	$I_{\bar{4}2d}$
technique de balayage	$\omega/2\theta$
λ (Å)	0.71069
Z	4
θ_{\max} (°)	55
$\frac{\sin \theta_{\max}}{\lambda}$ (Å ⁻¹)	1.153
correction d'absorption	correction sphérique
μ (cm ⁻¹)	178.25
D _{calc}	4.378

Tableau B1

Paramètres cristallins et conditions expérimentales

La distorsion tétragonale caractéristique du composé CuGaS_2 par rapport à son analogue binaire ZnS a été évaluée dans les conditions normales de température et de pression :

$$\eta = \frac{c}{a} = 1.958$$

II- Traitement des données - Evaluation de l'intensité intégrée :

La réduction des données a été réalisée suivant le formalisme de Robert H. Blessing [3]. L'originalité de sa démarche réside dans l'ajustement, à partir des réflexions présentant un rapport $\frac{\text{signal}}{\text{bruit}}$ important, d'un modèle décrivant la largeur des raies de Bragg ainsi que la position de leur centre. Les résultats de cette étude préliminaire sont ensuite utilisés lors du traitement des réflexions de faible rapport $\frac{\text{signal}}{\text{bruit}}$ qui sont à fortiori moins bien définies.

II-1- Analyse d'un profil de raie :

La convolution multiple des fonctions de distribution instrumentale et spectrale avec les fonctions de distribution de taille et de mosaïcité du cristal provoque un élargissement de la raie de diffraction autour de l'angle de Bragg.

Pour une géométrie perpendiculaire du monochromateur à l'intérieur du diffractomètre (cas du NONIUS CAD4), les demi-largeurs W_1 et W_2 (fig B3) relatives au doublet $K\alpha_1$, $K\alpha_2$, peuvent être représentées selon la nature lorentzienne ou gaussienne du profil par l'une ou l'autre des deux expressions suivantes :

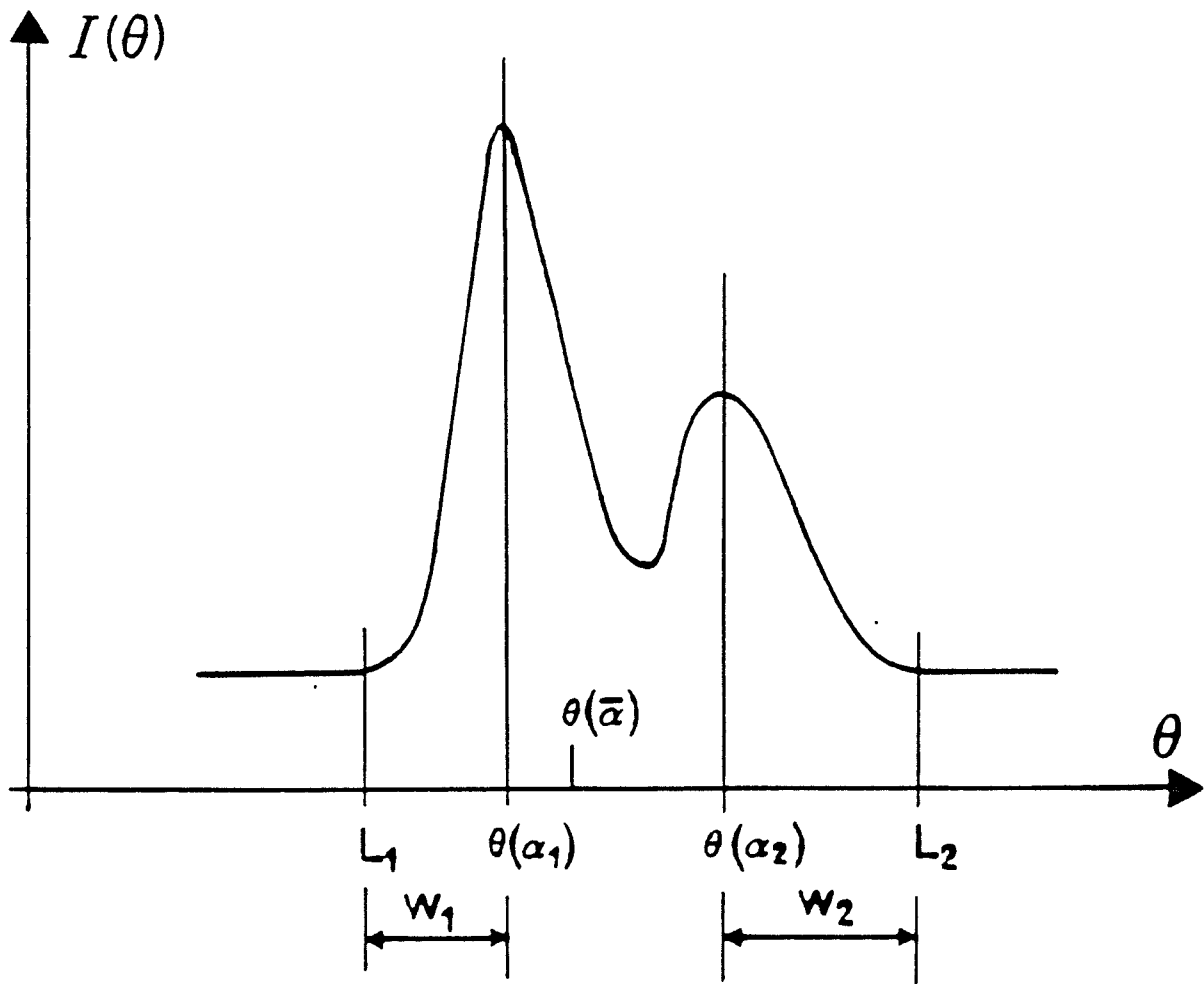


Figure B3

Profil d'une raie de diffraction

$$W_i = (Z^t Q_i Z)^{1/2} + T_i \tan \theta \quad (\text{B - II - 1 - 1})$$

$$W_i = \left(Z^t Q_i Z + (T_i \tan \theta)^2 \right)^{1/2} \quad (\text{B - II - 1 - 2})$$

où Z est une matrice colonne représentant un vecteur unitaire perpendiculaire au plan de diffraction

Q est un tenseur symétrique de rang 2 relatif à l'anisotropie de taille et à la mosaïcité du cristal

T_i est un scalaire proportionnel à la largeur spectrale des raies caractéristiques $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$. Il est donné par l'expression :

$$T_i = \left(\frac{180}{\pi} \right) \frac{c}{2} \frac{\Delta \lambda}{\lambda(\alpha_i)} \quad c=5 \text{ pour un profil lorentzien}$$

$$c=2.168 \text{ pour un profil gaussien}$$

Il est à noter que les demi-largeurs de base W_1 et W_2 sont traitées séparément puisqu'elles ne sont pas symétriques.

II-2- Limites et intégration du pic :

L'évaluation de l'intensité nette intégrée se fait en 2 étapes :

- étude préliminaire : traitement des réflexions de rapport $\frac{\text{signal}}{\text{bruit}}$ élevé.
- traitement des réflexions de faible rapport $\frac{\text{signal}}{\text{bruit}}$.

II-2-1- Etude préliminaire : traitement des réflexions de rapport

$$\frac{\text{signal}}{\text{bruit}} \text{ élevé}$$

Limites du pic :

Les limites de la raie de diffraction (W_1 et W_2) sont estimées par la méthode de Lehmann et Larsen. Elles correspondent respectivement à une valeur minimale du rapport $\frac{\sigma(I)}{I}$, où $\sigma(I)$ désigne l'incertitude sur I . Une justification sommaire de ce critère est présentée sur la figure B4. Cette méthode donne des résultats très satisfaisants pour les réflexions de rapport $\frac{\text{signal}}{\text{bruit}}$ élevé, elle surestime souvent les réflexions faibles.

Centre du pic :

Le centre du pic est calculé de la manière suivante :

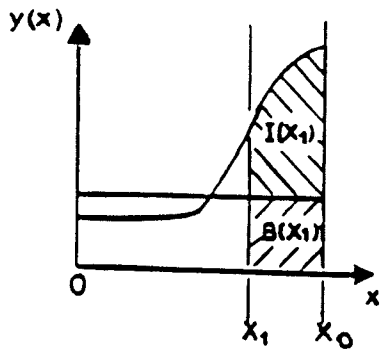
$$x_0 = \frac{\int_{x_1}^{x_2} xp(x)dx}{\int_{x_1}^{x_2} p(x)dx} \cong \frac{\sum_{x_1}^{x_2} xp(x)\Delta x}{\sum_{x_1}^{x_2} p(x)\Delta x}$$

où $p(x)=y(x)-b(x)$ est le taux de comptage relatif au pic de Bragg et le bruit de fond est donné par $b(x)=b_0+b_1x$
 b_0 et b_1 sont obtenus par l'ajustement par moindres carrés d'une ligne droite sur le premier et le dernier dixième de la largeur de balayage.

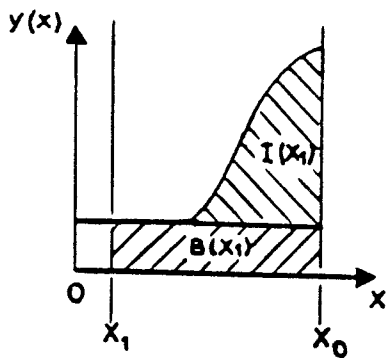
Les limites d'intégration x_1 et x_2 sont choisies de telle sorte que :

$$x_1 < x_2 \quad \text{et} \quad p(x) \geq 2\sigma[p(x)]$$

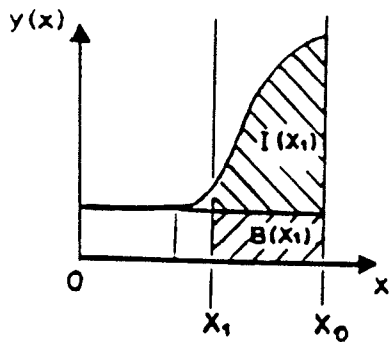
où $\sigma[p(x)] = \sigma^2[y(x)]$



L'intensité intégrée est faible
 $\sigma(I)/I$ est très grand.



$\sigma(I)$ et par conséquent $\sigma(I)/I$
est grand.



Les limites correspondent au
rapport $\sigma(I)/I$ minimum.

Figure B4

Détermination des limites d'un pic par la méthode de Lehmann et Larsen

Remarque :

On considère que le centre de la raie ainsi obtenu correspond à l'angle de Bragg $\theta(\bar{\alpha})$ relatif à la longueur d'onde $\lambda(\bar{\alpha}) = (2\lambda(\alpha_1) + \lambda(\alpha_2))/3$. Les valeurs de $\theta(\alpha_1)$ et $\theta(\alpha_2)$ peuvent alors être déduites à partir de la relation de Bragg.

Détermination par moindres carrés des paramètres du tenseur Q :

A ce stade, les valeurs de W_i et T_i des réflexions fortes étant connues, il est possible de calculer par moindres carrés les paramètres du tenseur Q en résolvant l'une ou l'autre des expressions (B-II-1-1 et B-II-1-2) qui peuvent se mettre sous la forme :

$$\begin{aligned}(W_i - T_i \tan \theta)^2 &= Z' Q_i Z \\ W_i^2 - (T_i \tan \theta)^2 &= Z' Q_i Z\end{aligned}$$

Le système à résoudre est composé de 6 équations ($1 \leq m=1,2,3$) pour chacune des deux demi-largeurs de base ($W_i, i=1,2$) :

$$\sum_{Nobs} z_l z_m \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 z_j z_k q_{ijk} = \sum_{Nobs} z_l z_m (W_i - T_i \tan \theta)^2$$

et

$$\sum_{Nobs} z_l z_m \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 z_j z_k q_{ijk} = \sum_{Nobs} z_l z_m (W_i^2 - (T_i \tan \theta)^2)$$

Nobs représente le nombre de réflexions utilisées.

Les composantes de Z sont données par :

$$Z_1 = \sin\varphi \sin\chi$$

$$Z_2 = \cos\varphi \sin\chi$$

$$Z_3 = \cos\chi$$

(φ et χ sont les angles d'Euler relatifs au système d'axes du diffractomètre)

Remarque :

Le modèle choisi (expression B-II-1-1 ou B-II-1-2) est celui qui minimise la grandeur suivante :

$$\Delta_i = \left[\frac{\sum (W_{obs} - W_{cal})^2}{(N_{obs} - N_{par})} \right]^{1/2}$$

où $i=1$ ou 2 suivant la demi-largeur de base considérée et $N_{par}=6$ (nombre de paramètres pour chaque tenseur Q)

Il est à noter que Δ_i est calculée pour chaque demi-largeur de base, ce qui signifie que l'on peut choisir un modèle différent pour la raie $K\alpha_1$ et pour la raie $K\alpha_2$.

II-2-2 Traitement des réflexions de faible rapport $\frac{\text{signal}}{\text{bruit}}$:

Les valeurs ω des centres des réflexions fortes ainsi que les angles φ et χ du diffractomètre autorisent une nouvelle détermination de la matrice d'orientation, afin de localiser le centre des raies de Bragg de faible rapport

$\frac{\text{signal}}{\text{bruit}}$

Le tenseur Q connu, les demi-largeurs de base et, par conséquent, les limites de chaque pic sont accessibles. Le bruit de fond peut être soustrait et le pic intégré par la méthode des trapèzes.

III Corrections apportées aux intensités intégrées :

III-1- Correction du facteur de Lorentz-polarisation :

Il convient de corriger les intensités des raies de diffraction du facteur de Lorentz-polarisation.

Facteur de Lorentz

Lorsque le cristal est mis en rotation à vitesse angulaire constante, les noeuds du réseau réciproque ne mettent pas tous le même temps pour traverser la sphère d'Ewald. Le phénomène est pris en compte par le facteur de Lorentz qui, dans le cas où l'axe de rotation est perpendiculaire au plan de diffraction, s'exprime sous la forme :

$$L = \frac{1}{\sin 2\theta}$$

Facteur de polarisation

La réflexion à la fois sur le monochromateur et sur le plan réticulaire entraîne une polarisation partielle du faisceau de rayons X. Dans le cas du diffractomètre NONIUS CAD4, le plan de diffraction du monochromateur est perpendiculaire à celui du cristal. Le facteur de polarisation s'exprime alors sous la forme :

$$P = \frac{\cos^2 2\theta_M + \cos^2 2\theta}{1 + \cos^2 2\theta_M}$$

où θ_M et θ représentent respectivement les angles de Bragg relatifs à la réflexion sur le monochromateur et sur le cristal.

L'intensité corrigée se trouve être le rapport de l'intensité diffractée sur le produit L.P.

III-2- Correction d'absorption :

Lorsque les rayons X rencontrent de la matière, une partie de l'intensité du faisceau incident se trouve absorbée.

Le composé CuGaS_2 est constitué d'atomes lourds, et, à ce titre, il absorbe fortement le rayonnement X. Ceci explique pourquoi nous avons, lors de l'étude à l'ambiante, opté pour une forme sphérique de l'échantillon.

Dans l'approximation des interactions faibles, on peut exprimer l'intensité d'un faisceau transmis par une substance d'épaisseur d par l'expression suivante :

$$I = I_0 e^{-\mu d}$$

où μ est le coefficient d'absorption linéaire qui peut être calculé à partir des coefficients massiques d'absorption des atomes constituant le cristal.

I_0 est l'intensité du faisceau incident.

Pour un élément de volume dV de l'échantillon, le facteur de transmission se met sous la forme : $T = e^{-\mu(t_i+t_d)}$

t_i et t_d désignent respectivement la longueur du trajet parcouru par le rayon incident et le rayon diffracté.

Finalement le facteur de transmission du cristal est obtenu en sommant sur le volume :

$$A = \frac{1}{V} \int_V e^{-\mu(t_i+t_a)} dV$$

La détermination de A peut se révéler très compliquée ; elle est néanmoins assez simple dans le cas d'un échantillon de forme sphérique : dans ce cas, les valeurs de A sont tabulées en fonction de l'angle de Bragg [4].

Remarque :

En ce qui concerne l'étude sous pression des paramètres structuraux de CuGaS_2 , la démarche adoptée pour la correction de l'absorption est différente et sera décrite en détail au chapitre D.

III-3- Moyenne des équivalentes :

Une fois que les différentes corrections décrites précédemment ont été appliquées, les réflexions équivalentes sont moyennées :

$$I_{\text{moy}} = \frac{\sum_{i=1}^N W_i I_i}{\sum_{i=1}^N W_i} \quad \text{avec} \quad W_i = \frac{1}{\sigma^2(I_i)}$$

Chaque réflexion doit, avant d'être prise en compte dans le calcul de la moyenne, passer un certain nombre de tests qui visent à rejeter les données discordantes.

III-4- Correction d'extinction :

Tandis que le calcul du facteur d'absorption nécessite la connaissance du coefficient d'absorption linéaire, quantité qui peut être tabulée avec une assez grande précision, l'extinction, pour sa part, dépend de la mosaïcité du cristal et de la taille des cristallites. Puisque ces quantités peuvent être anisotropes, il est très difficile d'obtenir les informations nécessaires au calcul numérique de la correction d'extinction. Par conséquent, il est d'usage de corriger les données expérimentales de l'absorption mais de déterminer l'effet de l'extinction en affinant par moindres carrés les paramètres appropriés.

III-4-1- Théorie cinématique - Théorie dynamique :

Lorsqu'un cristal est en position de réflexion, le faisceau de rayons X incident est réfléchi selon la loi de Bragg. Mais le rayon réfléchi peut également subir une réflexion sur les mêmes plans réticulaires et se propager dans la direction du faisceau incident. Il s'établit un état d'interférence entre les ondes incidentes et diffusées, formant ainsi un système couplé. La théorie dynamique introduite par C.G. Darwin (1914) [5] et P.P. Ewald (1917) [6] tient compte de ce phénomène. Par contre, la théorie cinématique considère que seules interfèrent les ondes diffusées par le cristal : elle représente une bonne approximation lorsque l'on a affaire à des cristaux idéalement imparfaits, constitués de cristallites de taille très réduite.

La théorie dynamique tend vers la théorie cinématique pour des volumes de cristal tendant vers zéro. On définit une longueur appelée distance d'extinction par :

$$\Lambda = \frac{V}{r_e c \lambda |F(\vec{H})|}$$

avec V : volume de la maille

r_e : rayon de l'électron

c : facteur de polarisation

λ : longueur d'onde du rayonnement

$|F(\vec{H})|$: module du facteur de structure

Si t représente l'épaisseur d'un cristallite parfait, on peut distinguer 2 cas :

$t \ll \Lambda$: la théorie cinématique s'applique

$t \gg \Lambda$: la théorie dynamique doit être préférée

III-4-2- Extinction primaire :

Un cristal idéalement imparfait est constitué de cristallites de très petites tailles qui doivent être parfaitement désorientés les uns par rapport aux autres.

Le phénomène d'extinction primaire se produit lorsque l'intensité intégrée provenant de chaque cristallite est inférieure à celle prévue par la théorie cinématique. Cette déficience est due au fait que les cristallites ont une taille trop importante pour négliger l'atténuation du faisceau : la théorie dynamique s'applique.

Si I_d représente l'intensité intégrée donnée par la théorie dynamique et I_c celle correspondant à la théorie cinématique, on introduit un facteur d'extinction primaire de la forme :

$$y_p = \frac{I_d}{I_c}$$

Le coefficient ne diffère de 1 que pour des réflexions fortes dont l'angle de Bragg est petit.

III-4-3- Extinction secondaire :

Même si les cristallites ont une taille suffisamment restreinte pour annihiler l'extinction primaire, il peut se produire un phénomène d'extinction d'un autre type : l'extinction secondaire. Elle intervient lorsque les cristallites ne sont pas assez désorientés les uns par rapport aux autres.

Dans ce cas, un rayon peut, avant d'être réfléchi par un cristallite situé à l'intérieur du cristal, avoir rencontré d'autres cristallites présentant la même orientation. L'atténuation du faisceau incident n'est alors pas entièrement imputable au phénomène d'absorption.

III-4-3-1- Expression du coefficient d'extinction :

La géométrie expérimentale est décrite sur la figure B5. \vec{u}_I et \vec{u}_D sont les vecteurs unitaires portés par les faisceaux incident et diffracté. Ils deviennent respectivement \vec{u}_I^0 et \vec{u}_D^0 lorsque la relation de Bragg est exactement satisfaite. Les vecteurs unitaires $\vec{\tau}_1$ et $\vec{\tau}_2$ situés dans le plan de diffraction sont perpendiculaires à \vec{u}_I^0 et \vec{u}_D^0 . $\vec{\tau}_3$ est un vecteur unitaire orthogonal au plan de diffraction.

On peut alors définir le vecteur de diffraction \vec{S} par :

$$\vec{S} = \vec{H} + \frac{1}{\lambda} (\varepsilon_1 \vec{\tau}_1 + \varepsilon_2 \vec{\tau}_2 + \varepsilon_3 \vec{\tau}_3) = \vec{H} + \frac{\vec{\varepsilon}}{\lambda} \quad (\text{B-III-4-1})$$

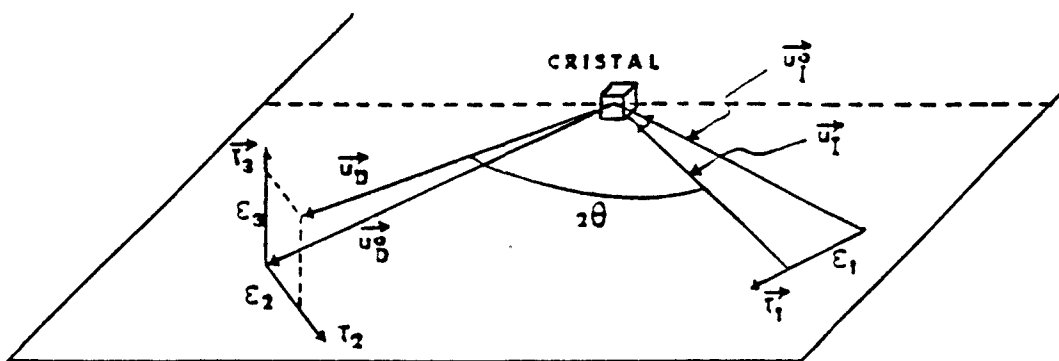


Figure B5 : \vec{u}_r et \vec{u}_d sont des vecteurs unitaires portés par les rayons incident et diffracté.

\vec{u}_r^0 et \vec{u}_d^0 correspondent aux conditions de Bragg.

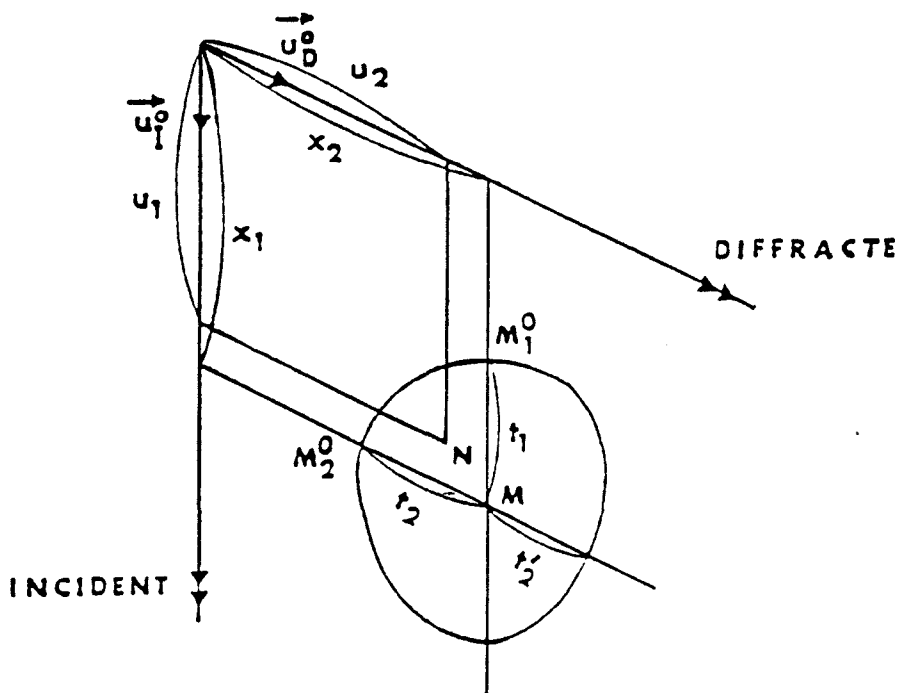


Figure B6 : Section du cristal parallèle au plan de diffraction

$(\vec{u}_r^0, \vec{u}_d^0)$.

où \vec{H} représente un vecteur du réseau réciproque associé à une réflexion donnée. $\vec{\tau}_2$ et $\vec{\tau}_3$ décrivent la surface du détecteur, $\vec{\tau}_1$, la rotation du cristal sur lui-même autour de $\vec{\tau}_3$. La relation de Bragg ($\vec{S} = \vec{H}$) impose au noeud du réseau réciproque de se trouver exactement sur la sphère d'Ewald. Elle est remplacée par la relation (B-III-4-1) qui est moins stricte.

L'intensité du rayonnement diffracté dans la direction \vec{u}_D est donnée par :

$$I(\vec{\varepsilon}) = I_0 \left| \frac{aFK^2}{R_0} \right|^2 \left| \sum_{\vec{L}} \exp \left[\frac{2\pi i}{\lambda} \vec{\varepsilon} \cdot \vec{L} \right] \right|^2 \quad (\text{B-III-4-2})$$

avec I_0 : intensité du faisceau incident

$$a = \frac{e^2}{m c^2}$$

F : facteur de structure

K : facteur de polarisation

R_0 : distance entre le cristal et le compteur

\vec{L} : vecteur du réseau cristallin

La puissance reçue par le détecteur pour une direction incidente fixée est obtenue par :

$$P_c(\varepsilon_1) = R_0^2 \iint I(\vec{\varepsilon}) d\varepsilon_2 d\varepsilon_3 \quad \text{l'indice c désigne la théorie cinétique}$$

L'énergie totale recueillie par le détecteur encore appelée intensité intégrée a pour expression :

$$P_c = \int P_c(\varepsilon_1) d\varepsilon_1$$

La figure (B6) présente une section du cristal parallèle au plan de diffraction défini par les vecteurs \vec{u}_I^0 et \vec{u}_D^0 . Un point M quelconque du cristal est repéré par ses coordonnées (x_1, x_2) par rapport à \vec{u}_I^0 et \vec{u}_D^0 .

Soit I_0 l'intensité du faisceau incident au point M et I celle du faisceau réfléchi en ce point. Les conditions aux limites sont les suivantes :

$$\begin{aligned} I_0 &= J_0 & \text{en } M_1^0 (x_1^0, x_2^0) \\ I &= 0 & \text{en } M_2^0 (x_1^0, x_2^0) \end{aligned}$$

La section efficace unitaire de diffraction est définie par:

$$\sigma(\varepsilon_1) = \frac{1}{V J_0} P_c(\varepsilon_1)$$

Les équations de transfert pour les énergies sont données par :

$$\frac{\partial I_0}{\partial x_1} = -\sigma(I_0 - I) \quad (\text{B-III-4-3})$$

$$\frac{\partial I}{\partial x_2} = -\sigma(I - I_0)$$

$$\frac{\partial I_0}{\partial x_1} + \frac{\partial I}{\partial x_2} = 0 \quad (\text{B-III-4-4})$$

L'équation (B-III-4-3) décrit le taux de variation de l'intensité du faisceau incident au cours de sa propagation suivant \vec{u}_I^0 ; cette variation se décompose en 2 termes : $-\sigma I_0$ représente une perte au profit du rayon réfléchi ; σI est un gain provenant de la diffraction du faisceau réfléchi dans la direction du faisceau incident. L'équation (B-III-4-4) traduit la conservation de l'énergie au cours du transfert d'intensités.

Dans le cristal, $\sigma(\varepsilon_i)$ varie avec ε_i mais cette variation peut différer d'un point à l'autre selon l'état local de la structure cristalline. Pour un petit élément de volume dV du cristal, l'intensité intégrée sera :

$$d P_c = \int_{\varepsilon_1} d P_c(\varepsilon_1) d \varepsilon_1$$

avec $d P_c(\varepsilon_1) = J_0 \sigma(\varepsilon_1) dV$

$$\begin{aligned} P_c &= \int_V \int_{\varepsilon_1} J_0 \sigma(\varepsilon_1) dV d \varepsilon_1 \\ &= V J_0 \int_{\varepsilon_1} \sigma_m(\varepsilon_1) d \varepsilon_1 \end{aligned}$$

avec $\sigma_m = \frac{1}{V} \int_V \sigma(\varepsilon_1) dV$

On définit le pouvoir réflecteur du cristal par unité de volume par :

$$Q = \frac{P_c}{V J_0} = \int_{\varepsilon_1} \sigma_m(\varepsilon_1) d \varepsilon_1$$

En présence d'extinction secondaire, la résolution des équations de transfert fournissent la valeur de la puissance reçue par le détecteur :

$$P(\varepsilon_1) = \sigma(\varepsilon_1) \int_V I_0(x_1, x_2) e^{-\sigma' t_2} dV$$

avec

$$I_0(x_1, x_2) = J_0 e^{-\sigma t_1} + \sigma^2 \left\{ e^{-\sigma(x_1+x_2)} \int_{x_1^0 x_2^0}^{x_1 x_2} \int I(u_1, u_2) \exp[\sigma(u_1 + u_2)] d u_2 \right\} \quad (\text{B-III-4-5})$$

L'équation (B-III-4-5) permet de passer de l'intensité au point N à celle au point M lorsqu'un seul processus de rediffraction se produit. Il intervient, en fait, plusieurs fois et il convient d'appliquer cette relation de manière itérative afin d'obtenir $I_0(M)$. On peut ensuite calculer $P(\varepsilon_1)$ qui diffère de la puissance cinétique $P_c(\varepsilon_1)$. On pose :

$$\varphi(\sigma(\varepsilon_1)) = \frac{P(\varepsilon_1)}{P_c(\varepsilon_1)} = \frac{P(\varepsilon_1)}{V J_0 \sigma(\varepsilon_1)}$$

Ce facteur joue un rôle analogue à celui du facteur d'extinction y relatif aux intensités intégrées :

$$y = \frac{1}{Q} \int \sigma \varphi(\sigma) d\varepsilon_1$$

La connaissance de σ et $\varphi(\sigma)$ permet la détermination de y pour un cristallite.

3.2- Modèle du cristal mosaïque :

Le phénomène d'extinction secondaire ne peut être décrit qu'en considérant le cristal comme formé de cristallites désorientés les uns par rapport aux autres : on peut définir une fonction de distribution $\omega(\eta)$ des écarts à l'angle d'incidence ε_1 .

La section efficace unitaire de diffraction $\sigma(\varepsilon_1)$ doit être remplacée par sa valeur moyenne, produit de convolution entre σ et ω :

$$\bar{\sigma}(\varepsilon_1) = \sigma * \omega = \int \sigma(\varepsilon_1 + \eta) \omega(\eta) d\eta$$

La fonction de distribution $\omega(\eta)$ peut être soit une gaussienne :

$$\omega_G(\eta) = g\sqrt{2} e^{-2\pi g^2 \eta^2} \text{ dont la largeur à mi-hauteur est}$$

$$\Delta\eta = \frac{1}{g} \sqrt{\frac{\text{Log}2}{2\pi}}$$

soit une lorentzienne :

$$\omega_L(\eta) = \frac{2g}{1 + 4\pi^2 \eta^2 g^2}$$

ce qui conduit à deux formes de $\bar{\sigma}(\varepsilon_1)$:

- forme gaussienne :

$$\bar{\sigma}_G(\varepsilon_1) = Q\alpha_G e^{-\pi^2 \alpha_G^2 \varepsilon_1^2} \quad \text{avec } \alpha_G = \frac{\langle \alpha \rangle}{\sqrt{1 + \langle \alpha \rangle^2 / 2g^2}}$$
$$\text{et } \langle \alpha \rangle = \langle l \rangle \sin 2\theta / \lambda$$

$\langle l \rangle$ étant la valeur moyenne de l'épaisseur l du cristal traversée par le faisceau réfléchi.

- forme lorentzienne :

$$\bar{\sigma}_L(\varepsilon_1) = \frac{\frac{4}{3} Q \alpha_L}{1 + \left(\frac{4}{3} \pi \alpha_L \varepsilon_1\right)^2} \quad \text{avec } \alpha_L = \frac{\langle \alpha \rangle}{1 + 2\langle \alpha \rangle / 3g}$$

Becker et Coppens [7] proposent une forme de $\varphi(\bar{\sigma})$ et en déduisent une expression du facteur d'extinction secondaire :

$$y_s = \left[1 + 2 X_{G,L} + \frac{A_{G,L}(\theta) X_{G,L}^2}{1 + B_{G,L}(\theta) X_{G,L}} \right]^{-1/2}$$

avec $X_{G,L} = \frac{2}{3} Q \alpha_{G,L} \langle T \rangle$ $\langle T \rangle$ étant le trajet moyen dans le cristal.

Les quantités $A_{G,L}(\theta)$ et $B_{G,L}(\theta)$ sont ajustées sur les valeurs de y_s à l'aide de polynômes du 1^{er} ou 2^o degré en $\cos(2\theta)$ [8].

Le programme d'affinement par moindres carrés permet la détermination de g et de $\bar{\alpha}$ et donc d'atteindre les valeurs de $y_s(h, k, l)$.

IV- Affinement de la structure :

IV-1-Facteur de structure :

Nous avons rappelé précédemment (B-III-4-2) que l'intensité du rayonnement diffracté, donnée par l'expérience, est directement proportionnelle au carré du module du facteur de structure. Pour un plan réticulaire d'indice de Miller h,k,l , le facteur de structure est donné par :

$$F_{hkl} = \sum_k f_k \exp \left[2\pi i \left(\frac{hx_k}{a} + \frac{ky_k}{b} + \frac{lz_k}{c} \right) \right] \quad (\text{B-IV-1})$$

où la sommation se fait sur tous les atomes de la maille élémentaire, x_k, y_k, z_k sont les coordonnées du $k^{\text{ème}}$ atome, f_k désigne le facteur de diffusion de l'atome k .

IV-1-1- Facteur de diffusion atomique :

Le facteur de diffusion f_k est défini comme la transformée de Fourier de la densité électronique de l'atome k . L'équation (B-IV-1) est dérivée de l'hypothèse selon laquelle les atomes occupent des positions bien déterminées. Celles-ci représentent, en fait, des positions moyennes. Si l'on considère que l'atome peut vibrer autour de sa position d'équilibre sous l'effet de la température, l'expression (B-IV-1) doit être remplacée par :

$$F_{hkl} = \sum_k f_k T_k \exp \left[2\pi i \left(\frac{hx_k}{a} + \frac{ky_k}{b} + \frac{lz_k}{c} \right) \right]$$

où T_k est le facteur de température.

Diffusion anormale et ses conséquences :

Les facteurs de diffusion atomiques que l'on trouve dans les tables [4] sont calculés en considérant que la fréquence du rayonnement incident est très grande devant les fréquences d'absorption de l'atome ; en d'autres termes, on suppose que les électrons ne sont pas liés au noyau et donc que le phénomène de diffraction ne provient que de leur distribution spatiale. En fait, leur disposition en couches autour du noyau peut créer un phénomène d'absorption lié à l'effet photoélectrique.

On tient compte de cette diffusion anormale en écrivant le facteur de diffusion atomique sous la forme :

$$f = f_0 + \Delta f' + i\Delta f''$$

La présence du terme $\Delta f''$ revêt une importance particulière dans le cas d'une structure non centrosymétrique contenant un atome qui manifeste une diffusion anormale non négligeable. Le facteur de structure s'écrit alors :

$$F_{hkl} = \sum_j f_j e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)}$$

La sommation se fait sur les différents atomes de la maille élémentaire.

Soit n l'indice relatif à l'atome présentant la diffusion anormale :

$$F_{hkl} = f_n e^{i2\pi(hx_n + ky_n + lz_n)} + \sum_{j \neq n} f_j e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)}$$

$$F_{hkl} = (f_0 + \Delta f' + i\Delta f'') e^{i\beta_{hkl}} + \sum_{j \neq n} f_j e^{i\alpha_{hkl}}$$

avec

$$\begin{cases} \beta_{hkl} = 2\pi(hx_n + ky_n + lz_n) \\ \alpha_{hkl} = 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \end{cases}$$

$$F_{hkl} = \Delta f' e^{i\beta_{hkl}} + \Delta f'' e^{i(\beta_{hkl} + \pi/2)} + |F'_{hkl}| e^{i\alpha_{hkl}}$$

La quantité $F'_{hkl} = |F'_{hkl}| e^{i\alpha_{hkl}}$ représente le facteur de structure purement non dispersif.

On peut exprimer de la même manière :

$$F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}} = \Delta f' e^{-i\beta_{hkl}} + \Delta f'' e^{i(-\beta_{hkl} + \pi/2)} + |F'_{hkl}| e^{-i\alpha_{hkl}}$$

On constate sur la figure B7 que la loi de Friedel n'est plus vérifiée :

$$|F_{hkl}| \neq |F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}|$$

Cette considération fut respectée lors de la moyenne des réflexions équivalentes . Deux groupes de réflexions furent ainsi constitués :

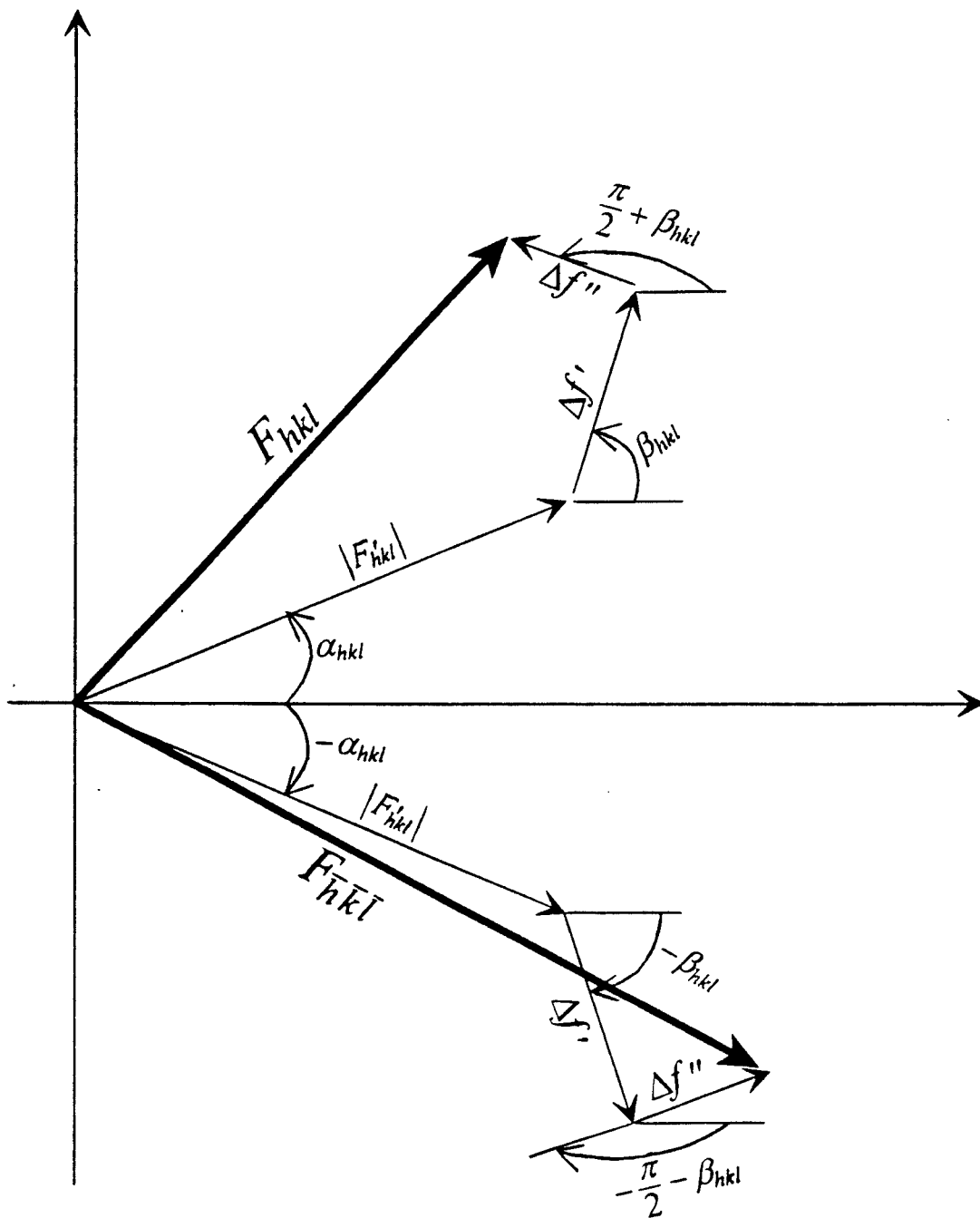


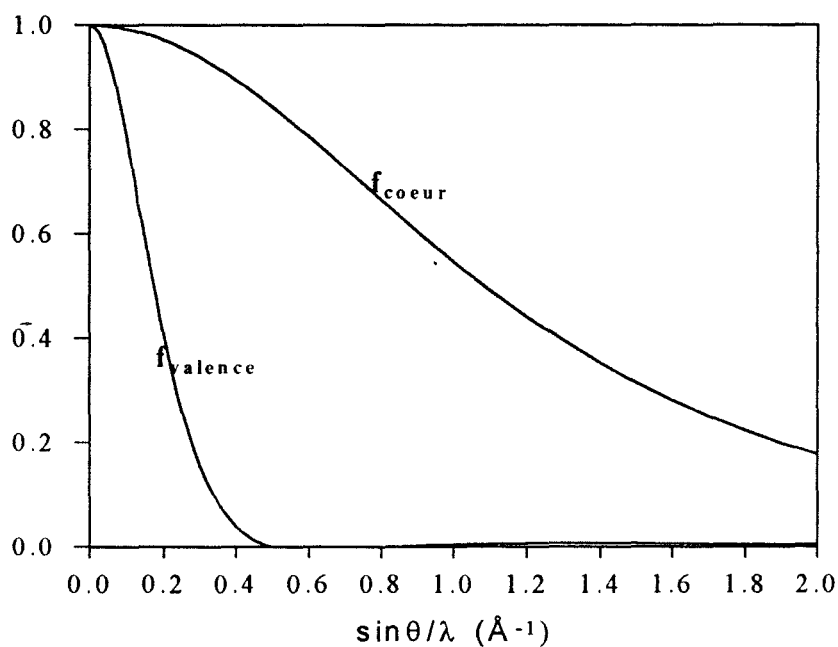
Figure B7

La loi de Friedel n'est pas vérifiée

GROUPE n°1	GROUPE n°2
h k l	$\bar{h} \bar{k} \bar{l}$
$\bar{h} \bar{k} l$	h k \bar{l}
h $\bar{k} \bar{l}$	$\bar{h} k l$
$\bar{h} k \bar{l}$	h $\bar{k} l$
k h l	$\bar{k} \bar{h} \bar{l}$
$\bar{k} \bar{h} l$	k h \bar{l}
$\bar{k} h \bar{l}$	k $\bar{h} l$
$\bar{k} \bar{h} l$	k h \bar{l}

Remarque :

Sur le graphe ci-dessous sont représentés les facteurs de diffusion du coeur et de la valence d'un atome libre au repos et considéré comme sphérique. On constate que pour les réflexions de hauts indices ($\sin \theta / \lambda$ élevés), le facteur de diffusion de la valence décroît rapidement.



En effet, les électrons de coeur des atomes sont proches des noyaux dans l'espace direct de sorte qu'ils diffusent loin dans l'espace réciproque.

Les électrons de valence, quant à eux, s'éloignent du noyau de l'atome pour s'engager dans la liaison ; la diffusion de ces électrons sera, par conséquent, importante pour les faibles valeurs du rapport $\sin \theta / \lambda$.

Ainsi, dans l'hypothèse des atomes sphériques, l'affinement de la structure vise à positionner convenablement le barycentre du nuage électronique. Or, ce dernier est déformé du fait de la présence de liaisons entre atomes. La position des noyaux se trouve biaisée par les électrons de valence. Afin d'optimiser le positionnement des atomes, il conviendra d'écarter lors de l'affinement les réflexions de bas indices pour réaliser ce que l'on appelle un affinement "high order".

IV-1-2- Facteur de température :

Le facteur de température joue un rôle essentiel notamment dans la détermination de la densité électronique à partir des données de la diffraction des rayons X ; tout cristal réel présente, à une température T, un désordre dû à l'agitation thermique des atomes du cristal. La vibration de ces atomes autour de leur positions moyennes a pour effet de diminuer le facteur de structure. Dans l'hypothèse de mouvements purement harmoniques de faibles amplitudes, le facteur de température peut s'écrire sous la forme :

$$T_k = e^{-\frac{1}{2} \langle 2\pi \vec{H} \cdot \vec{u}_k \rangle}$$

où \vec{u}_k désigne le déplacement de l'atome k par rapport à sa position moyenne.

Dans le repère direct : $\vec{u}_k = u_1\vec{a}_1 + u_2\vec{a}_2 + u_3\vec{a}_3$

Le vecteur \vec{H} peut s'écrire dans le repère réciproque normé :

$$\vec{H} = H_1\vec{i}^* + H_2\vec{j}^* + H_3\vec{k}^*$$

$$\text{avec } \vec{i}^* = \frac{\vec{a}_1^*}{|\vec{a}_1^*|} ; \vec{j}^* = \frac{\vec{a}_2^*}{|\vec{a}_2^*|} ; \vec{k}^* = \frac{\vec{a}_3^*}{|\vec{a}_3^*|}$$

Nous pouvons alors évaluer le terme :

$$\left\langle (\vec{H} \cdot \vec{u}_k)^2 \right\rangle = \sum_i \sum_j H_i u_{ij} H_j \quad \text{avec} \quad u_{ij} = \frac{\langle u_i u_j \rangle}{\vec{a}_i^* \cdot \vec{a}_j^*}$$

Le facteur de température peut s'écrire sous la forme :

$$T_k = \exp \left\{ -2\pi^2 \left[h_1^2 a_1^{*2} u_{11} + h_2^2 a_2^{*2} u_{22} + h_3^2 a_3^{*2} u_{33} \right. \right. \\ \left. \left. + 2h_1 h_2 a_1^* a_2^* u_{12} + 2h_2 h_3 a_2^* a_3^* u_{23} + 2h_1 h_3 a_1^* a_3^* u_{13} \right] \right\}$$

Les paramètres u_{ij} encore appelés facteurs de Debye-Waller sont obtenus par affinement de la structure.

Remarque :

Les atomes de cuivre et de gallium se trouvent sur un axe de rotation impropre d'ordre 4 suivant \vec{c} . Cet élément de symétrie est représenté par la matrice :

$$S = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Les facteurs de Debye-Waller ne sont, par conséquent, pas quelconques et vérifient la relation :

$$U = S^{-1}US \quad \text{avec} \quad U = \begin{pmatrix} u_{11} & u_{12} & u_{13} \\ u_{12} & u_{22} & u_{23} \\ u_{13} & u_{23} & u_{33} \end{pmatrix}$$

On en déduit que pour le cuivre et le gallium, les facteurs de Debye-Waller obéissent aux conditions suivantes :

$$\begin{cases} u_{11} = u_{22} \\ u_{12} = u_{13} = u_{23} = 0 \end{cases}$$

De même, les atomes de soufre se trouvent sur un axe de rotation propre d'ordre 2 suivant \vec{b} ; les facteurs d'agitation thermique vérifient donc :

$$u_{12} = u_{13} = 0$$

IV-2- Protocole d'affinement :

Afin d'aboutir à un affinement de la structure aussi soigné que possible, nous avons apporté un soin méticuleux à l'enregistrement et à la réduction des données. Le réglage précis du faisceau de rayons X ainsi que la vérification de son homogénéité sont autant de mises au point indispensables si l'on veut réduire au maximum les erreurs systématiques. Nous avons optimiser le temps d'enregistrement de chaque raie de diffraction, choisissant le temps de comptage en fonction du rapport $\sigma(I)/I$ de la réflexion considérée.

Le profil des raies de diffraction a été analysé en utilisant le formalisme de Blessing décrit précédemment. Il est à noter que ce traitement très rigoureux nécessite un excellent jeu de données. La correction du facteur de Lorentz-polarisation a été appliquée.

Le composé CuGaS_2 s'avérant particulièrement absorbant, une correction de ce phénomène, basée sur la symétrie sphérique de l'échantillon et détaillée précédemment, a été effectuée : des affinements comparatifs de la structure avec et sans correction de l'absorption ont mis en évidence l'indispensable nécessité de prendre en compte ce phénomène. Les facteurs de transmission obtenus sont compris entre 0.15 et 0.21. La moyenne des réflexions équivalentes a ensuite été réalisée à partir du programme SORTAV en utilisant la précaution décrite plus haut : la conjonction de la noncentrosymétrie du groupe d'espace et de la diffusion anormale des atomes constituant l'échantillon entraîne le non respect de la loi de Friedel.

L'affinement de la structure cristalline d'un composé consiste à ajuster par moindres carrés les facteurs de structure théoriques aux facteurs de structure observés en faisant varier un certain nombre de paramètres structuraux. Le programme d'affinement cherche à minimiser l'expression suivante :

$$\sum_i w_i (|F_{oi}| - k_i |F_{ci}|)^2 \quad (\text{B-IV-2})$$

où F_{oi} est le facteur de structure observé.

F_{ci} est le facteur de structure calculé.

k_i est un facteur d'échelle qui sera affiné afin de mettre les F_{oi} et les F_{ci} à la même échelle.

w_i est le poids affecté à la réflexion i .

Le programme LINEX [9] permet l'affinement de la structure dans l'approximation des atomes sphériques . Les facteurs de diffusion calculés par Doyle et Turner [10] à partir des fonctions d'onde relativistes du type Hartree-Fock et tabulés dans les tables internationales [4] ont été employés pour chacun des trois types d'atomes. La diffusion anormale a en outre été considérée pour chacun d'eux :

$$\Delta f'_S = 0.110e, \Delta f''_S = 0.124e, \Delta f'_{Cu} = 0.263e, \Delta f''_{Cu} = 1.266e, \Delta f'_{Ga} = 0.163e, \Delta f''_{Ga} = 1.609e$$

Afin de minimiser l'influence des réflexions les plus mal mesurées, le facteur de pondération de l'expression (B-IV-2) a été choisi de façon à ce qu'il dépende directement de la variance du facteur de structure observé :

$$w_i = \frac{1}{\sigma^2(F_o)} \quad \text{avec} \quad \sigma^2(F_o) = \frac{\sigma^2(I)}{4I.L.P}$$

où I est l'intensité intégrée correspondant à la réflexion i , $\sigma(I)$ la variance sur l'intensité, L et P les facteurs de Lorentz et Polarisation. Le terme $\sigma(I)$ qui correspond à la précision du comptage est d'autant plus grand que la réflexion est mal mesurée. Ce schéma de pondération s'est avéré plus performant que la pondération unité.

Parallèlement, les réflexions pour lesquelles l'intensité $I \leq 3\sigma(I)$ ne furent pas prises en compte.

Nous avons procédé à deux types d'affinement :

- un affinement "full data" en utilisant toutes les réflexions.
- un affinement "high order" pour atteindre des positions atomiques non biaisées par les électrons de valence.

Paramètres affinés :

Eu égard aux éléments de symétrie caractérisant le groupe d'espace $I_{\bar{4}2d}$ et au nombre d'entités CuGaS_2 présentes dans la maille élémentaire ($Z=4$), les atomes de Cuivre et de Gallium se trouvent nécessairement en position spéciale, l'atome de Soufre en position quasi-spéciale, une seule de ses coordonnées restant à affiner. L'affinement a été réalisé à partir des valeurs publiées des positions atomiques et des facteurs d'agitation thermique anisotropes [11].

Une correction relative au phénomène d'extinction isotrope a été appliquée aux deux types d'affinement ("high order" et "full data"). Il faut au préalable noter que le coefficient d'extinction est nettement plus sensible aux réflexions intenses et de faible rapport $\sin \theta / \lambda$. Nous avons donc calculé et affiné ce paramètre à partir des réflexions de bas indices ; nous avons appliqué le coefficient d'extinction obtenu à l'ensemble des données.

Pour atténuer les corrélations qui existent entre certains paramètres (une augmentation des facteurs de Debye-Waller, par exemple, va dans le même sens qu'une augmentation du facteur d'échelle), nous avons affiné séparément d'une part le facteur d'échelle, la position du Soufre et le coefficient d'extinction, d'autre part les facteurs d'agitation thermique.

IV-3- Résultats - Discussion :

Les résultats des affinements sont présentés dans les tableaux (B2) et (B3). A ce stade, une précaution a dû être prise pour que la dispersion anormale soit correctement appliquée.

Deux structures énantiomorphes dans le groupe d'espace non centrosymétrique $I_{\bar{4}2d}$ peuvent être décrites à partir du même trièdre direct \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} (vecteurs de base de la maille élémentaire) : elles correspondent à l'alternative entre les deux valeurs possibles de la coordonnée du Soufre ($+X_S$) et

Type d'affinement	affinement "full data"	affinement "high order"
N_0	722	544
N_V	11	11
S	1.723	1.100
R_1	0.023	0.027
R_2	0.024	0.024
R_3	0.030	0.025
R_4	0.046	0.045

Tableau B2 :

N_0 : nombre de réflexions utilisées dans l'affinement.

N_V : nombre de paramètres affinés.

$$R_1 = \frac{\sum [|F_o| - k|F_c|]}{\sum |F_0|}$$

$$R_2 = \left\{ \frac{\sum w [|F_o| - k|F_c|]^2}{\sum w |F_0|^2} \right\}^{1/2}$$

$$R_3 = \frac{\sum [|F_o|^2 - k^2|F_c|^2]}{\sum |F_0|^2}$$

$$R_4 = \left\{ \frac{\sum w' [|F_o|^2 - k^2|F_c|^2]^2}{\sum |F_0|^4} \right\}^{1/2}$$

$$S = \left\{ \frac{\sum w' [|F_o|^2 - k|F_c|^2]^2}{(N_0 - N_V)} \right\}^{1/2}$$

$$w = \frac{1}{\sigma^2(F_0)}$$

$$w' = \frac{1}{\sigma^2(F_0^2)}$$

	X/a	Y/b	Z/c
Ga	0.5000	0.5000	0.0000
Cu	0.0000	0.0000	0.0000
S	-0.2556 (1)	0.2500	0.12500

	Ga	Cu	S
U(1,1)	0.0086 (1)	0.0162 (1)	0.0114 (1)
U(2,2)	0.0086 (1)	0.0162 (1)	0.0065 (1)
U(3,3)	0.0084 (1)	0.0164 (1)	0.0092 (1)
U(1,2)	0.0000	0.0000	0.0000
U(1,3)	0.0000	0.0000	0.0000
U(2,3)	0.0000	0.0000	0.0013 (1)

Tableau B3

Coordonnées réduites et facteurs d'agitation thermique (en Å²)

(-X_S). Il en découle que le choix du système d'axes lors de la collection des données, comme base pour l'indexation des réflexions, est arbitraire à condition que la correction relative à la dispersion anormale soit faite à l'avenant. En effet, le facteur de diffusion anormale imaginaire $\Delta f''$ change de phase (voir &IV-1-1-) entre les deux structures énantiomorphes, et les intensités des réflexions équivalentes au sens de la loi de Friedel sont différentes. Comme les $\Delta f''$ apportent une différence non négligeable entre ces réflexions, il est important de s'assurer que leur application est correcte.

Nous nous sommes livrés à deux affinements avec les coordonnées du Soufre (+X_S) et (-X_S) respectivement. Les facteurs de fiabilité obtenus R(+X_S)=0.070 et R(-X_S)=0.023 indiquent que -X_S représente la configuration correspondant au choix des axes utilisés lors de la collection de données.

Si l'on génère tous les atomes à partir des positions atomiques figurant dans le tableau (B3) et des cartes de symétrie

x, y, z	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z$
\bar{x}, \bar{y}, z	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$
\bar{y}, x, \bar{z}	$\frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - z$
y, \bar{x}, \bar{z}	$\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - z$
$\bar{x}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{4} - z$	$\frac{1}{2} - x, y, \frac{3}{4} - z$
$x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{4} - z$	$\frac{1}{2} + x, \bar{y}, \frac{3}{4} - z$
$y, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{4} + z$	$\frac{1}{2} + y, x, \frac{3}{4} + z$
$\bar{y}, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{4} + z$	$\frac{1}{2} - y, \bar{x}, \frac{3}{4} + z$

on obtient la maille élémentaire tétragonale représentée sur la figure (B8). On constate que chaque atome est au centre d'un tétraèdre : l'atome de soufre est entouré de 2 atomes de gallium et de 2 atomes de cuivre ; le Ga comme le Cu

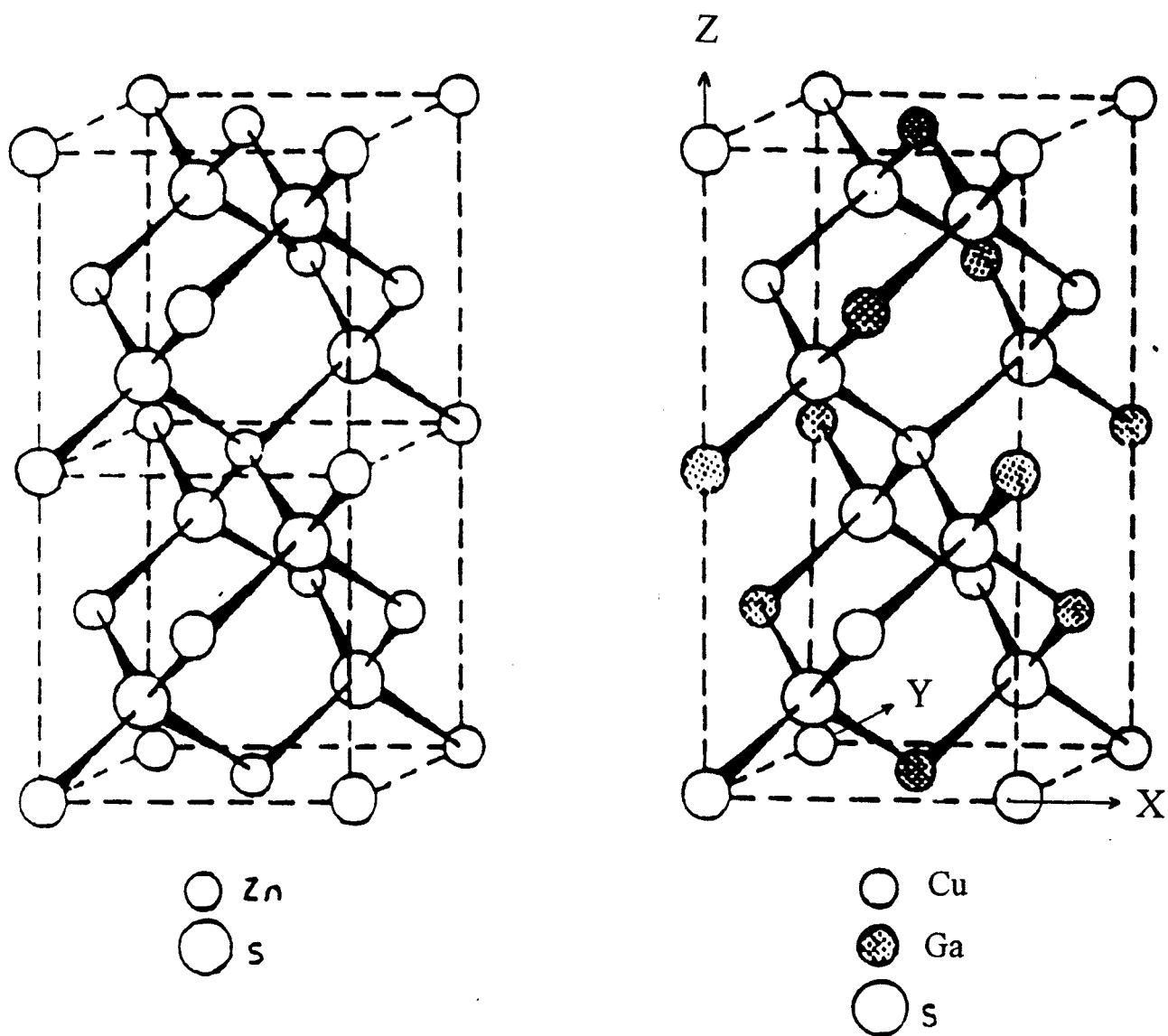


Figure B8

La maille élémentaire de CuGaS_2 est représentée à droite. On montre à gauche deux mailles élémentaires de ZnS .

est entouré de 4 atomes de S. La coordination tétraédrique implique que les interactions sont, en premier lieu, covalentes caractérisées par une hybridation sp^3 bien qu'il y ait un certain caractère ionique du fait de la présence de deux cations différents.

En fait, en fonction des valeurs des différents angles (figure B9), on s'aperçoit que les tétraèdres sont déformés, les angles variant de 107° à 111° alors que l'angle d'un tétraèdre régulier a une valeur de 109.47° .

L'examen des distances interatomiques (figure B10) confirme bien que l'on se trouve en présence de tétraèdres déformés. On remarque, en effet, que l'atome de soufre est plus proche de l'atome de gallium que de celui du cuivre .

Les erreurs maximales commises sur les valeurs des angles de la figure (B9) et des distances interatomiques de la figure (B10) sont respectivement de 0.005° et de 0.0006\AA .

En définitive, c'est cette déformation des tétraèdres qui sera à l'origine de la distorsion tétragonale qui caractérise les composés de la famille de la chalcopyrite comparés à leurs analogues binaires. Le CuGaS_2 peut être considéré comme une surstructure de son analogue binaire, la zinc blende ZnS . Le ZnS cristallise dans une structure cubique faces centrées : chaque atome de soufre est situé au centre d'un tétraèdre régulier dont les sommets sont occupés par des atomes de zinc.

La substitution des atomes de zinc par, alternativement, des atomes de cuivre et de gallium se traduit par une déformation du tétraèdre ce qui entraîne une modification de la structure cristalline. On a, en effet, vu précédemment que $c < 2a$: on assiste à une compression du paramètre c de la maille élémentaire.

Il semble donc que la substitution n'ait pas les mêmes effets dans la direction \bar{c} et dans les directions perpendiculaires. Si l'on considère l'atome de cuivre placé à l'origine de la maille de la figure (B8-b), ses proches voisins dans le plan xy (plan perpendiculaire à l'axe c) sont tous des atomes de gallium tandis que dans le plan yz , on trouve à la fois des atomes de cuivre et de gallium. Ces

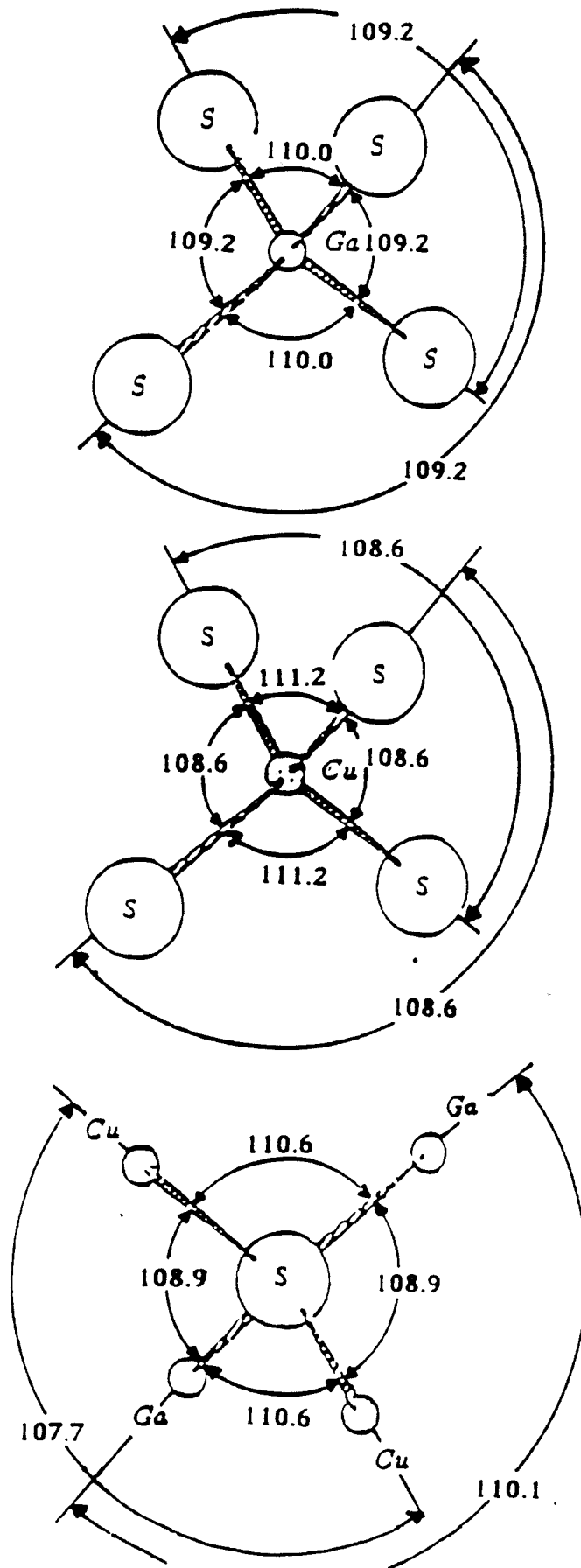


Figure B9

Angles entre liaisons dans le groupement tétraédrique

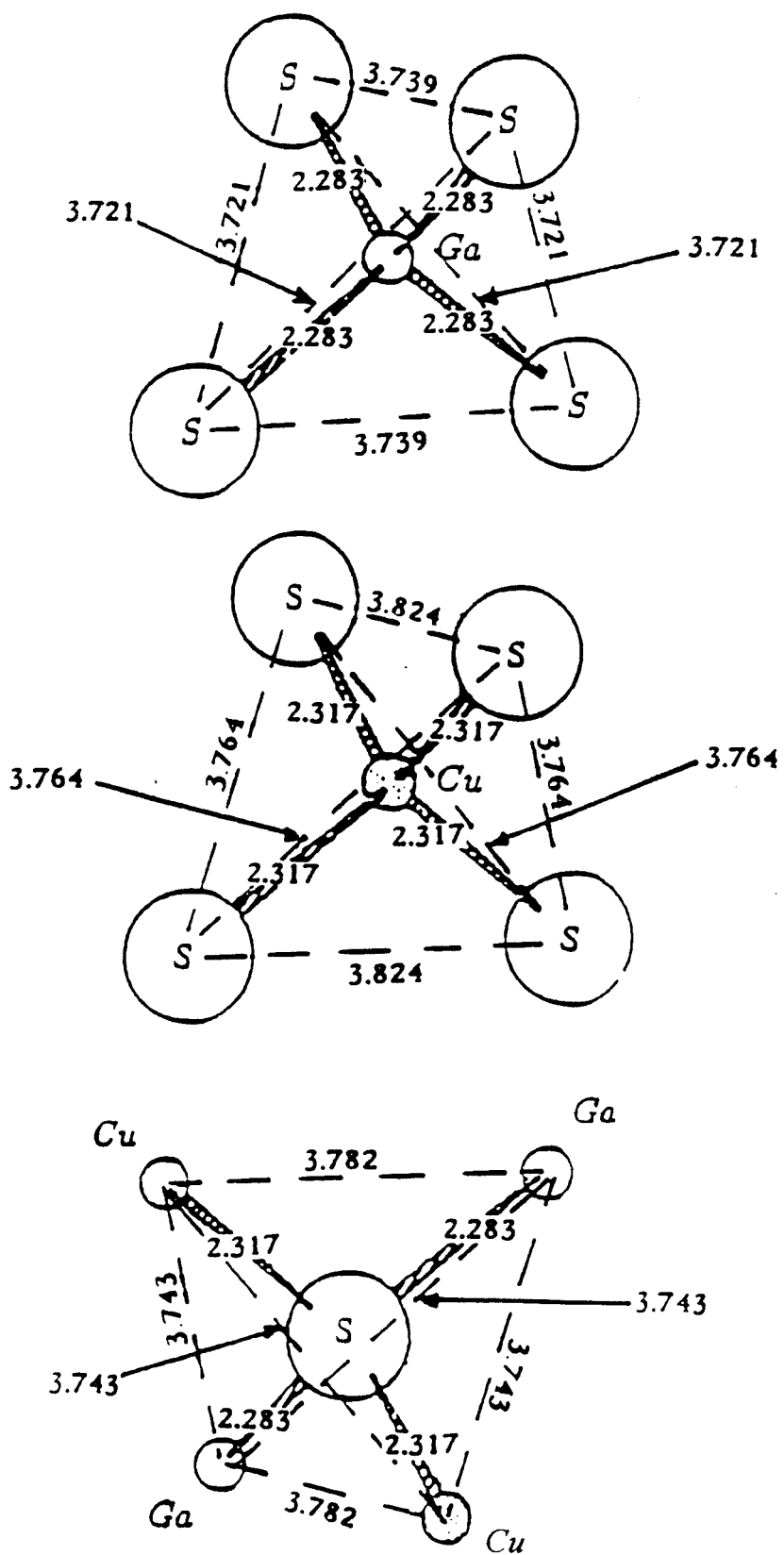


Figure B10

Distances interatomiques dans le groupement tétraédrique

deux types d'atomes n'étant pas équivalents du point de vue électronégatif, les interactions S-Ga et S-Cu doivent être différentes et créer une perturbation de l'environnement cristallin parallèlement et orthogonalement à \vec{c} . La contraction de ce paramètre serait le témoin de ce phénomène.

Une première approximation de la structure de ces composés ABC_2 est obtenue [12] en considérant que l'atome B forme avec ses quatre proches voisins un tétraèdre régulier. La coordonnée de position x de l'atome C devient alors fonction des paramètres de la maille :

$$x_{(calc)} = \frac{1}{2} - \left(\frac{1}{4\sqrt{2}} \right) \left(\frac{c^2}{a^2} - 2 \right)^{1/2}$$

La structure des composés $A^{II}B^{IV}C_2^V$ est ainsi relativement bien approximée. La différence entre les valeurs x mesurée et calculée est généralement inférieure à 0.02\AA et positive [11]. Ceci n'est pas surprenant : les atomes du groupe IV ont une forte tendance à former des liaisons par hybridation sp^3 .

Par contre, pour les composés $A^I B^{III} C_2^{VI}$, la différence $\Delta x = x_{mes} - x_{calc}$ est plus élevée (jusqu'à 0.09\AA) et négative [11]. Dans le cas du $CuGaS_2$, on obtient $x_{calc} = 0.2605$ et $x_{mes} = 0.2556$ et, par conséquent $\Delta x = -0.03\text{\AA}$. Dans cette famille de composés, la valeur mesurée est notablement différente de celle espérée pour un tétraèdre régulier de centre B.

Robbins et al. [13] ont étudié cette singularité caractéristique des composés $A^I B^{III} C_2^{VI}$ et ont émis l'hypothèse qu'il existe une interaction plus forte de l'atome C avec ses deux plus proches voisins de type A en raison de la contribution des électrons d de l'atome A.

Contrairement aux composés $A^{II}B^{IV}C_2^V$, la partie supérieure de la bande de valence des composés $A^I B^{III} C_2^{VI}$ est profondément influencée par la proximité des niveaux d du métal noble [14]. Le concept d'hybridation p-d est

supporté par la corrélation observée entre la diminution de la largeur de la bande interdite comparée à celle de l'analogue binaire et le pourcentage d'électrons d.

Dans le chapitre C, nous montrerons par une étude expérimentale de la densité électronique le rôle des électrons d, problème largement évoqué par Jaffe et Zunger lors de calculs théoriques utilisant la théorie des bandes.

Dans le tableau (B3) sont reportés les facteurs d'agitation thermique anisotropes. L'origine de l'anisotropie des vibrations thermiques repose sur les mouvements de l'atome S. Les atomes de Cu et de Ga subissent des vibrations essentiellement isotropes. L'amplitude des mouvements de l'atome Cu est notablement plus grande que pour l'atome de gallium. Ces remarques ont été faites également pour CuInS_2 [11] et AgGaS_2 [15].

Nous avons finalement tenté de mettre en évidence un écart à la stoechiométrie. Nous avons affiné les facteurs d'occupation des sites des atomes de Cu et Ga. La variation simultanée de ces paramètres a mené à une indétermination. Nous avons, par conséquent, autorisé les facteurs d'occupation à varier séparément. Les résultats obtenus sont présentés ci-dessous :

Ga	0.2532 [2]	0.25
Cu	0.25	0.2488 [3]

Les affinements convergent vers un excès de Ga (1.29%) et une déficience de Cu (0.49%), ce qui mène à une formule non stoechiométrique moyenne $\text{Cu}_{0.996}\text{Ga}_{1.004}\text{S}_2$. Ces expériences de diffraction X ne nous permettent pas de conclure entre une substitution des atomes de Cu par des Ga ou des lacunes simples de Cu. Il semble cependant raisonnable de relier cette déficience en Cu au niveau accepteur mis en évidence lors de l'étude de l'absorption optique.

Dans ce chapitre, nous avons vérifié les anomalies structurales du composé CuGaS_2 vis à vis de son analogue binaire ZnS :

(1)- Le composé ternaire contient deux cations ; par translation verticale à partir de l'atome A placé à l'origine de la maille élémentaire (figure B8-b) on rencontre la séquence ABAB, tandis qu'horizontalement la séquence est AAAA.

(2)- La maille élémentaire présente une distorsion $\eta = c/a < 2$.

(3)- L'anion C est déplacé du site de la Zinc blende, adoptant une position d'équilibre caractérisée par deux distances anion-cation différentes $R_{AC} \neq R_{BC}$.

Finalement, il semble que les électrons 3d du métal noble soient responsables de ces anomalies ; une tentative d'explication de ces anomalies par une étude théorique et expérimentale de la densité électronique sera exposée dans le chapitre C.

Références du chapitre B

1. R.G. Goodchild, J.C. Woolley and J. Gonzalez, *Jap. J. Appl. Phys.* **19**, Suppl. 19-3, 123 (1980).
2. C. Rincon, J. Gonzalez and G. Sanchez Perez, *J. Appl. Phys.* **51**, 6634 (1983).
3. R.H. Blesssing, *Cryst. Rev.* **1**, 3 (1987).
4. International Tables for X-ray Crystallography **4**, kynoch Press, Birmingham (1974).
5. C.G. Darwin, *Phil. Mag.* **43**, 800 (1922).
6. P.P. Ewald, *Ann. Phys.* **54**, 519 (1917).
7. P. Coppens, P.J. Becker, *Acta. Cryst.* **23**, 558 (1967).
8. L. Devos, *Thèse d'Etat*, n° d'ordre **546**, Lille (1982).
9. P.J. Becker, P. Coppens, *Acta. Cryst.* **A30**, 129 (1974).
10. P.A. Doyle and P.S. Turner, *Acta. Cryst.* **A24**, 390 (1968).
11. S.C. Abrahams, J.L. Bernstein, *J. Chem. Phys.* **59**, 5415 (1973).
12. S.C. Abrahams, J.L. Bernstein, *J. Chem. Phys.* **55**, 796 (1971).
13. M. Robbins, V.G.Jr Lambrecht, *J. Solid State Chem.* **6**, 402 (1973).
14. J.L. Shay, J.H. Wernick, *Ternary chalcopyrite semiconductors : growth, electronic properties, and applications*, Pergamon Press (1975).
15. S.C. Abrahams, J.L. Bernstein, *J. Chem. Phys.* **59**, 1625 (1973).

Chapitre C

**Densité électronique
du
CuGaS₂
à pression ambiante**

Les études sur les semi-conducteurs ternaires $A^I B^{III} C_2^{VI}$ de la famille des chalcopyrites ont montré que les largeurs des bandes interdites dans ces composés étaient nettement plus petites que celles observées chez leurs homologues binaires. Cette différence significative décrite dans la littérature comme 'anomalie de la bande interdite' est définie par $\Delta E_g = E_g^{(2)} - E_g^{(3)}$ c'est-à-dire la différence d'énergie entre les bandes interdites des composés binaires et ternaires respectivement.

Le tableau (C1) donne un aperçu des anomalies expérimentales ΔE_g entre quelques composés ternaires du groupe des chalcopyrites et leurs binaires correspondants.

Rappelons que les différences entre les deux familles de composés portent essentiellement sur les trois points suivants :

(1)- la substitution de l'atome de Zinc par alternativement du Cuivre et du Gallium crée des liaisons de longueurs différentes avec un changement dans l'électronégativité des ions.

(2)- du fait de cette disparité des ions, l'atome chalcogène se trouve déplacé de sa position spéciale.

(3)- enfin, apparaît une distorsion tétragonale $\eta = \frac{c}{a} \neq 2$.

D'un point de vue phénoménologique, ces remarques successives permettent d'appréhender l'évolution de l'anomalie de la bande interdite des composés ternaires par rapport à leurs analogues binaires en fonction de la substitution de l'atome de Zn par des cations A et B d'électronégativités différentes.

Jaffe et al. [1,2], lors d'études théoriques en utilisant des calculs sur la structure de bandes d'énergie ont analysé cette anomalie du "gap" en termes d'entités structurales mieux définies telles que l'hybridation, l'électronégativité, les différences de longueur de liaison dans l'espoir de mieux contrôler les propriétés

Composés ternaires	Gap d'énergie ternaire $E_g^{(3)}$ (eV)	Analogues binaires	Anomalie ΔE_g (eV)
CuAlS ₂	3.49	Mg _{0.5} Zn _{0.5} S	2.41
CuGaS ₂	2.43	ZnS	1.37
CuInS ₂	1.53	Zn _{0.5} Cd _{0.5} S	1.64
CuAlSe ₂	2.67	Mg _{0.5} Zn _{0.5} Se	1.47
CuGaSe ₂	1.68	ZnSe	1.00
CuInSe ₂	1.04	Zn _{0.5} Cd _{0.5} Se	1.29
CuAlTe ₂	2.06	Mg _{0.5} Zn _{0.5} Te	1.44
CuGaTe ₂	1.23	ZnTe	1.06
CuInTe ₂	0.96-1.06	Zn _{0.5} Cd _{0.5} Te	0.98-0.88
AgAlS ₂	3.13		
AgGaS ₂	2.51-2.73	Zn _{0.5} Cd _{0.5} S	0.62-0.44
AgInS ₂	1.87	CdS	0.66
AgAlSe ₂	2.55		
AgGaSe ₂	1.83	Zn _{0.5} Cd _{0.5} Se	0.50
AgInSe ₂	1.24	CdSe	0.61
AgAlTe ₂	2.27		
AgGaTe ₂	1.1-1.326	Zn _{0.5} Cd _{0.5} Te	0.84-0.62
AgInTe ₂	0.96-1.04	CdTe	0.62-0.54

Tableau C1

(les valeurs ci-dessus sont tirées de la référence [2] et des références incluses)

de ces matériaux. Les auteurs proposent d'analyser l'anomalie du "gap d'énergie" en considérant les trois points suivants :

- (1)- une hybridation entre les orbitales p de l'anion et les orbitales d du cation du métal noble.
- (2)- l'effet résultant de l'électronégativité différente des cations substitués.
- (3)- un effet structural dû principalement au déplacement de l'atome de soufre du site spécial en $x=0.25$.

Cette dernière analyse repose sur un calcul de structures de bandes de ces composés ternaires dans l'approche de la fonction densité, en utilisant la méthode PVMB (Potentiel-Variational-Mixed-Basis). Le minimum d'énergie est obtenu par la méthode variationnelle appliquée au potentiel effectif plutôt qu'aux fonctions d'ondes.

I- Présentation de la méthode PVMB de Zunger et Freeman :

Dans cette approche, le potentiel effectif à un corps de Khon-Sham (KS) s'écrit :

$$V_{KS}[\rho(\vec{r})] = V_{ext}(\vec{r}) + \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\partial E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (\text{C-I-1})$$

$$= V_{ext}(\vec{r}) + V_{coul}[\rho(\vec{r})] + V_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{C-I-2})$$

V_{ext} est le potentiel externe interprété dans le cas présent comme le potentiel électron noyau. $\rho(\vec{r})$ est la densité de charge de l'état fondamental, V_{coul} représente la répulsion électronique et V_{xc} correspond au potentiel d'échange et de corrélation de Slater ou de Ceperley.

Les caractéristiques importantes de la méthode PVMB décrite en détail dans la littérature [3] peuvent se résumer comme suit :

(1)- La méthode évite l'approximation du pseudo-potentiel c'est-à-dire que tous les électrons sont considérés dans cette approche.

(2)- Aucune forme d'approximation de type Muffin tin ou autres n'est appliquée au potentiel où à la densité électronique.

(3)- L'ensemble des fonctions de bases comporte des orbitales atomiques qui décrivent les rapides variations de la fonction d'onde au niveau des noyaux, plus un ensemble de fonctions composées d'ondes planes adaptées à la symétrie et qui rendent compte des faibles variations dans les régions interstitielles.

(4)- Le potentiel cristallin est représenté par une somme fixe de termes à plusieurs centres et les termes non sphériques sont décrits par une série de Fourier dont les coefficients μ_g sont ajustables. En fait l'énergie est minimisée par rapport aux paramètres μ_g du potentiel plutôt qu'aux orbitales.

Des techniques de calculs numériques pour accélérer les diagonalisations de matrices et la convergence sont bien évidemment utilisées dans ces programmes de calculs de structure de bandes.

Jaffe et al. ont effectué des calculs de structure de bandes pour six composés $A^I B^{III} C_2^{VI}$ pour $A = \text{Cu}$, $B = \text{Al, Ga, In}$ et $C = \text{S, Se}$ en utilisant le potentiel de corrélation de Ceperley.

La structure de bande de CuGaS_2 est représentée sur la figure (C1) avec un schéma descriptif des différentes bandes et de leurs points critiques. L'origine des énergies est prise au point $\Gamma_{4v}^{(2)}$ de la figure (C1). Ce point correspond au maximum de la bande de valence (VBM). Pour les six composés étudiés, Jaffe et al. ont trouvé 4 bandes de valence distinctes entre le maximum et $E_{VBM} - 18eV$, séparées par 3 "gaps" hétéropolaires.

Dans l'exposé que nous allons développer ci-après, nous nous limiterons aux orbitales Cu 3d ; en effet, selon les conclusions des auteurs et les travaux de Shay et Kasper [4], les électrons 3d joueraient un rôle prépondérant en ce qui

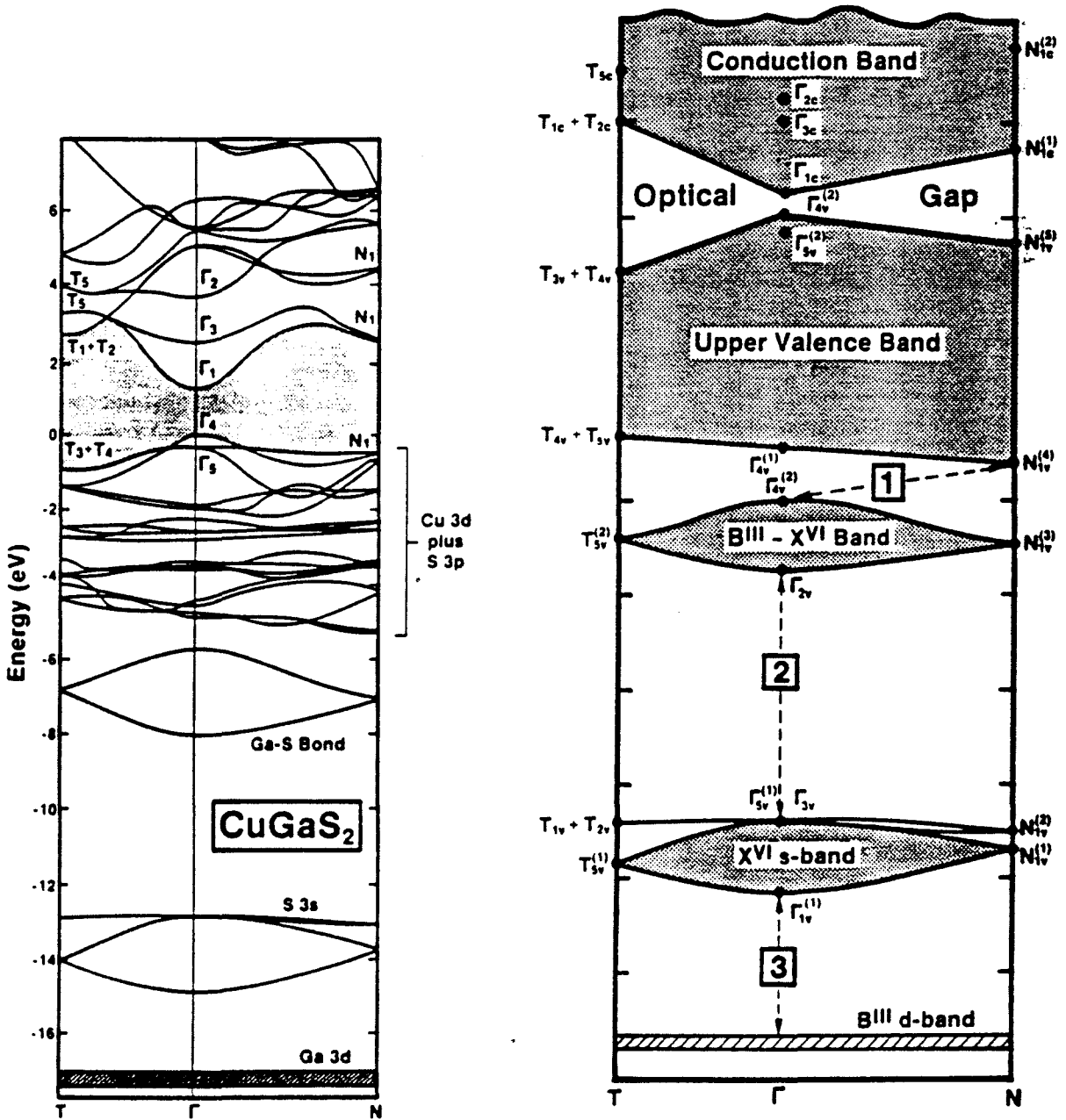
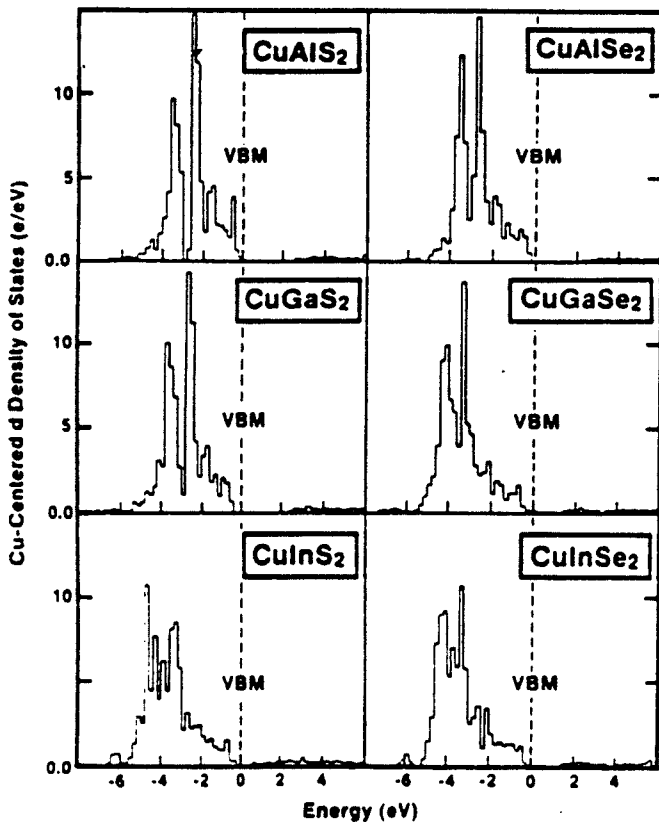
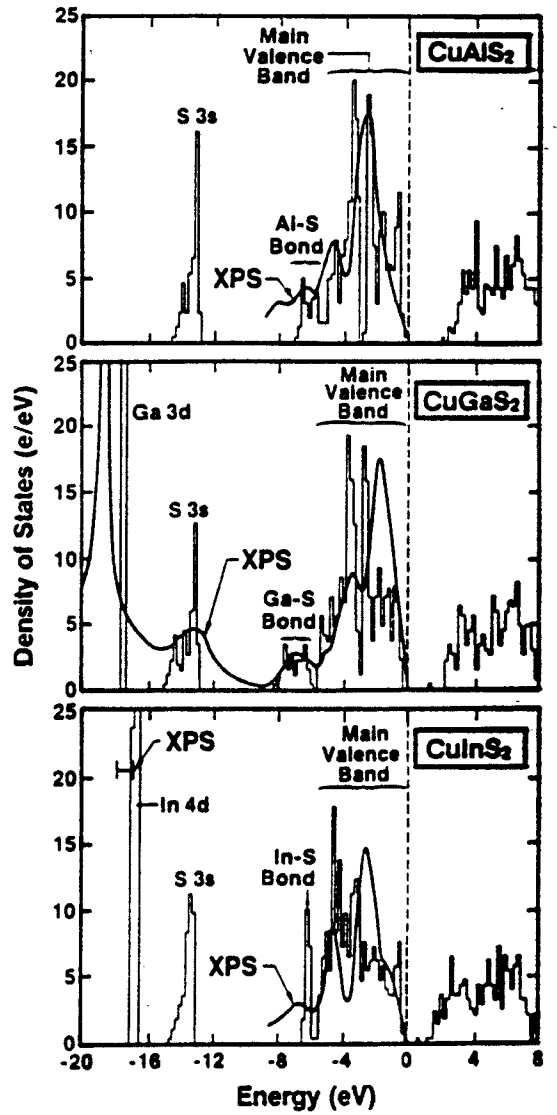


Figure C1
Structure de bandes



(a)



(b)

Figure C2

concerne la diminution de la largeur de la bande interdite dans cette famille des semi-conducteurs ternaires.

Sur le diagramme de la figure (C2), on peut noter que l'atome de cuivre contribue d'une façon significative à la charge dans la partie haute de la bande de valence ; en fait, ce sont les orbitales Cu 3d¹⁰ et non les 4s¹ qui sont à l'origine de cette charge, les électrons Cu 4s¹ ont migré dans la bande de conduction. L'ion Cu dans $CuB^{III}C_2^{VI}$ apparaît plutôt comme un cation monovalent (Cu 3d¹⁰ 4s⁰) et non comme une espèce bivalente (Cu 3d⁹ 4s⁰).

Le diagramme de la figure (C2-a) représentant la densité des états Cu 3d montre que le maximum se situe entre 3 et 4 eV sous le VBM avec une structure dédoublée du pic, comparable à la levée de dégénérescence observée entre les orbitales e_g et t_{2g} des éléments de transition dans un environnement cristallin octaédrique. L'existence de ces Cu 3d dans la partie supérieure de la bande de valence serait à l'origine des faibles "gaps" optiques de ces matériaux. L'histogramme de la figure (C2-b) représente la densité totale des états avec en superposition les résultats d'expériences de photo émission X (XPS). Ce calcul montre sans ambiguïté la participation des électrons 3d (dédoublement caractéristique des pics) dans la formation de la bande de valence.

Jaffe et al., pour vérifier l'influence des Cu 3d, ont effectué un calcul supplémentaire de structure de bande PVMB sur le composé CuInSe₂ en maintenant gelées les orbitales 3d du Cu, ce qui signifie que tous les électrons se déplacent dans un champ V_{ext} qui cette fois contient le champ créé par les électrons 3d des orbitales compressées du coeur de l'atome.

La figure (C3) représente la structure de bandes avec et sans les états Cu 3d gelés. Le gel des 3d conduit à la déshybridation des Cu 3d - Se 3p où les Cu 3d se séparent de la bande de valence pour constituer une faible et étroite bande à $E_{VBM} - 11.8eV$. Enfin, sur le diagramme de la figure (C3), on note que la déshybridation est accompagnée d'une ouverture de la bande interdite de 0.73 eV,

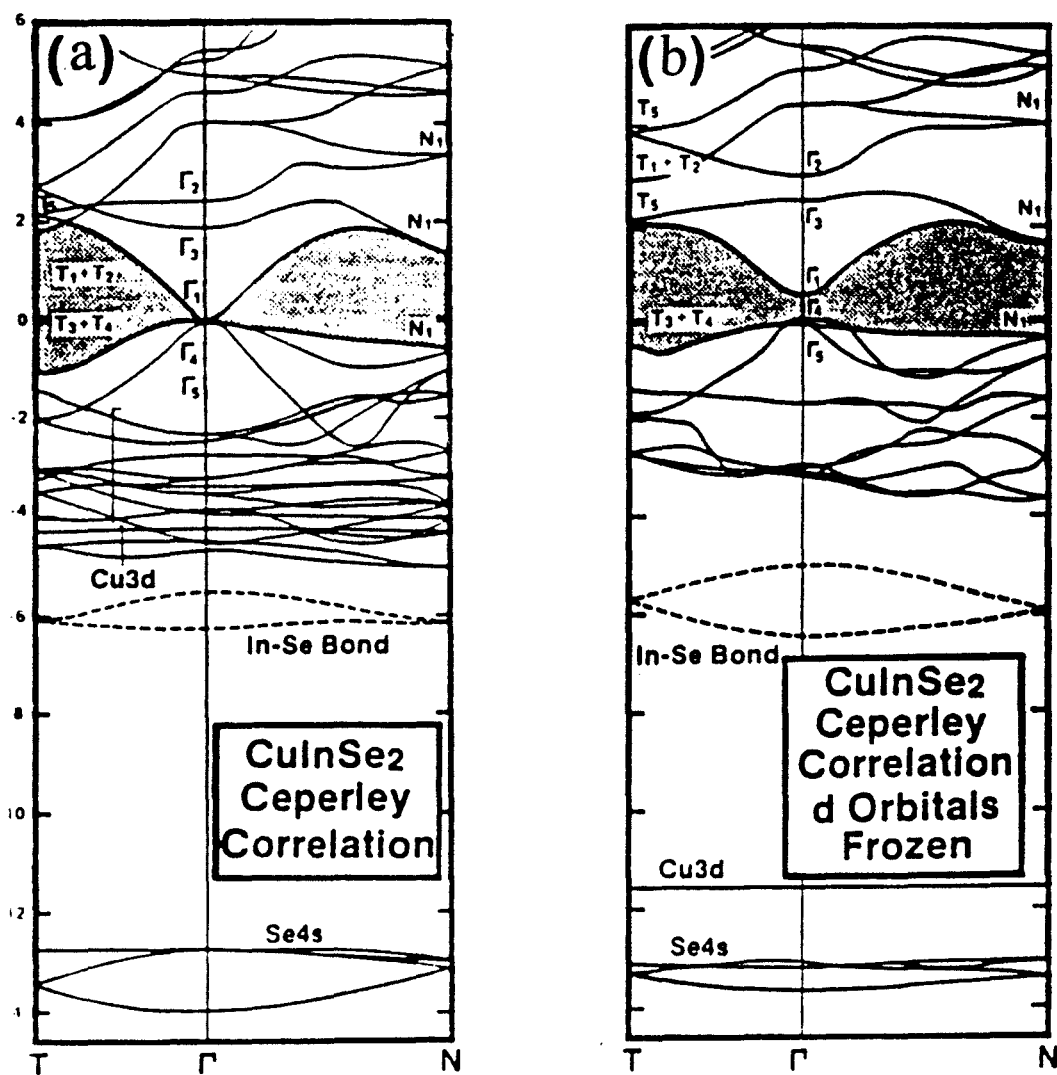


Figure C3

(a) : Structure de bandes de CuInSe₂

(b) : Structure de bandes de CuInSe₂ calculée en gelant les orbitales 3d du Cuivre

en outre la charge dans la liaison Cu-Se est fortement réduite comme l'indique le schéma de la figure (C4). L'interprétation de la contribution des orbitales d dans l'anomalie du gap en terme d'interactions d'orbitales moléculaires est représentée sur la figure (C5). L'interaction entre les 3p de l'anion et les 3d du Cu est d'autant plus importante que $\Delta\epsilon_{pd}$ est faible. Quand les 3d sont gelées dans le coeur de l'atome de Cu cette interaction est quasiment nulle, et le maximum de la bande de valence coïncide avec la position en énergie des orbitales antiliantes 3p de l'anion (figure C5-a).

L'introduction des électrons 3d dans la couche de valence diminue le $\Delta\epsilon_{pd}$ d'où possibilité d'une interaction plus importante entre les $\Gamma_{15}(p)$ et $\Gamma_{15}(d)$ avec une répulsion de l'état p antiliant qui constitue le maximum de la bande de valence (VBM). Cette répulsion de ΔE_g^d provoque une diminution du gap E_g (figure C5-b). La figure D-6 représente la densité électronique de valence obtenue à partir de la fonction d'onde qui décrit la structure de bandes de CuGaS₂ dans l'hypothèse des orbitales 3d non gelées. On observe que l'atome de soufre est lié d'une manière covalente à l'atome de Cu, alors que l'atome de Ga est nettement séparé de l'anion.

Cette démonstration par des calculs théoriques de Jaffe et al. de la participation des électrons Cu 3d dans l'anomalie du gap des semi-conducteurs ternaires vis à vis de leurs analogues binaires, est particulièrement séduisante ; nous exposons ci-après une tentative de vérification expérimentale en comparant les cartes de densité électronique théorique de Jaffe et al. à celles obtenues à partir d'une analyse d'un spectre de diffraction X enregistré sur monocristal.

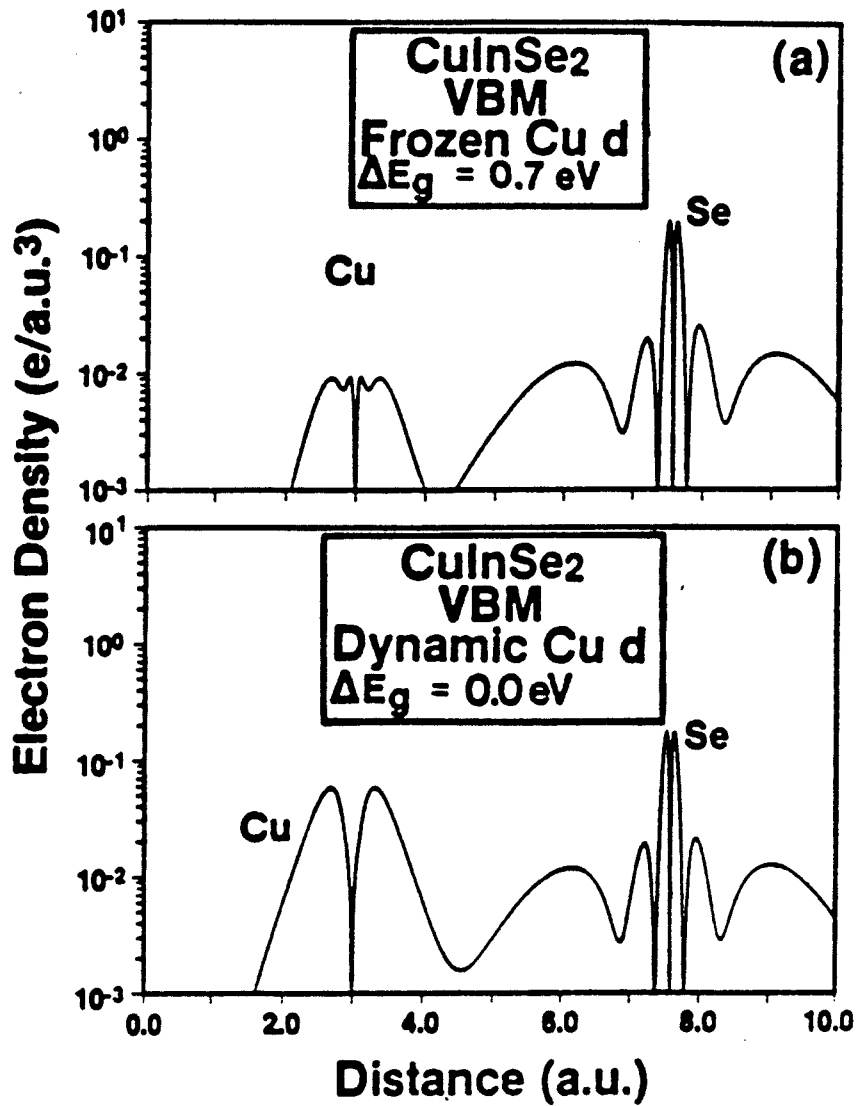


Figure C4

Effet du gel des orbitales d du Cuivre sur la densité de charge de CuInSe₂ au niveau du VBM.
(a) orbitales d gelées, et (b) orbitales d non gelées

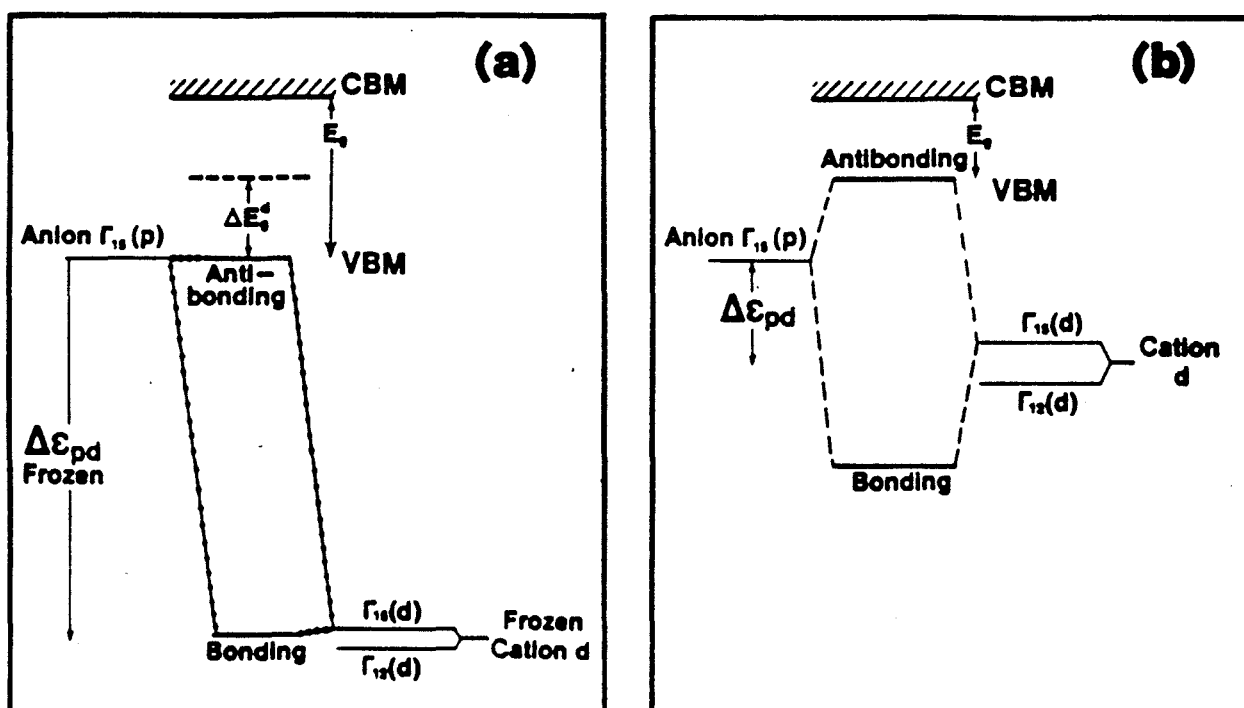


Figure C5

rammes d'interactions d'orbitales moléculaires.

orbitales d gelées dans le coeur du Cuivre, et (b) orbitales d peu profondes

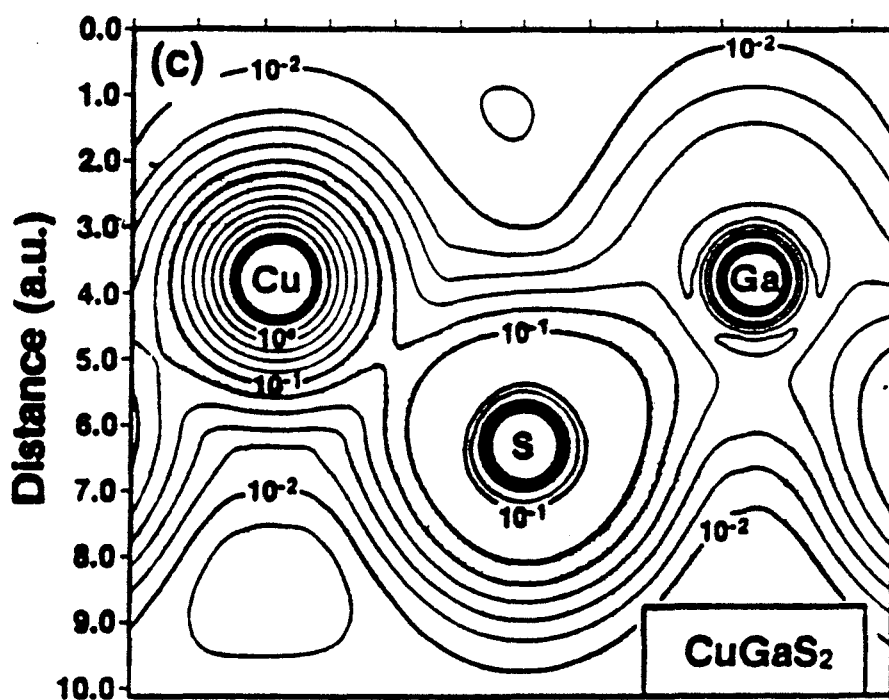


Figure C6

Carte de densité électronique théorique

II- Description du modèle multipolaire de Hansen et Coppens [5]:

Le modèle construit pour l'analyse des données de rayons X décrit la densité électronique totale dans le cristal comme la superposition d'atomes sphériques vibrant selon un mouvement harmonique autour de leur position d'équilibre.

$$\rho(\vec{r}) = \sum_k^{\text{atomes}} (\rho_k * t_k)(\vec{r} - \vec{r}_k) \quad (\text{C-II-1})$$

$$= \sum_k \int \rho_k(\vec{r} - \vec{r}_k - \vec{u}_k) t_k(\vec{u}) d^3\vec{u} \quad (\text{C-II-2})$$

* est le produit de composition de la densité électronique ρ_k par la fonction de densité de probabilité t_k représentant l'agitation thermique du fragment ρ_k . Si l'on s'intéresse à des déformations qui affectent les liaisons chimiques, les liaisons hydrogène ou les électrons libres, il est nécessaire de rendre le modèle plus flexible.

Le modèle de Hansen et Coppens que nous avons utilisé fait appel à des fonctions de déformations centrées sur les atomes. Chaque densité atomique s'écrit :

$$\rho(\vec{r}_k) = P_{k,c} \rho_{k,\text{coeur}}(r) + P_{k,v} k'^3 \rho_{k,\text{val}}(k', r) + \sum_{l=0}^4 \sum_{m=-l}^l P_{k,lm} k'' R_{k,l}(k'', \vec{r}) Y_{k,lm}(\theta_k, \varphi_k) \quad (\text{C-II-3})$$

$\rho_{k,\text{coeur}}$ et $\rho_{k,\text{valence}}$ sont respectivement les fonctions densité de coeur et de la valence obtenues à partir des fonctions d'ondes atomiques. Le dernier terme dans l'équation (C-II-3) rend compte de l'asphéricité de la densité électronique autour des atomes. Le développement multipolaire pour décrire les déformations

électroniques utilise les harmoniques sphériques réelles, mais évite la représentation de la couche de valence par une fonction exponentielle unique du type de Slater. Cependant, la couche de valence est modifiée par un paramètre de dilatation contraction k' nécessaire pour tenir compte du réarrangement des électrons lors de la formation des liaisons.

L'avantage de garder cette couche de valence est de retenir les noeuds de la fonction radiale, lesquels sont absents dans la représentation par une fonction densité du type de Slater.

Y_{lm} sont les harmoniques sphériques avec les constantes de normalisation :

$$\int |Y_{lm}| dr = 1 \quad \text{pour } l = 0$$

$$\int |Y_{lm}| dr = 2 \quad \text{pour } l \geq 1$$

Les fonctions radiales s'écrivent :

$$R_l(r) = \frac{\zeta^{n+3}}{(n+2)!} r^{n_l} \exp(-\zeta r) \quad (\text{C-II-4})$$

Le formalisme correspondant au facteur de structure peut se mettre sous cette forme :

$$F(\vec{S}) = \sum_k P_{k,c} f_{k,coeur}(S) + P_{k,v} f_{k,valence}(S/k') + \sum_l \phi_l(S/k'') \sum_{m=-l}^l P_{k,lm} Y_{k,lm}(\vec{S}/S) \\ \times T_k(\vec{S}) \exp(i2\pi\vec{S}\vec{r}_k) \quad (\text{C-II-5})$$

ϕ_l est la transformée de Fourier Bessel de R_l et renferme les fonctions de Bessel sphériques j_l :

$$\phi_l = \int R_l(r) j_l(Sr) r^2 dr$$

Les fonctions $Y_{k,lm}$ sont les harmoniques sphériques dans l'espace réciproque, elles sont les T.F. des fonctions de l'espace direct. Enfin, les paramètres pour chaque atome $P_{k,c}$, $P_{k,v}$, $P_{k,lm}$, k' , k'' qui vont rendre compte du nouvel ordre électronique lors de la formation de l'entité chimique (molécule, complexe, etc...) seront obtenus par minimisation de l'écart entre les valeurs du spectre RX et leurs homologues calculées par le modèle mathématique exposé ci-dessus.

Ce modèle où les coefficients de population sont déterminés par affinements par moindres carrés en même temps que les paramètres standards (facteur d'échelle, positions, agitation thermique, extinction) permet d'accéder à la densité électronique statique laquelle est directement comparable aux calculs théoriques.

Si on suppose que la densité électronique statique peut être représentée par un nombre fini de fonctions analytiques que nous appellerons $G_i(r)$ pour simplifier, et si C_i sont les coefficients de population :

$$\Delta\rho_{\text{mod èle}}(static) = \sum_i C_i G_i(r) \quad (\text{C - II - 6})$$

Un avantage important du modèle par rapport aux méthodes de Fourier est la détermination des C_i par moindres carrés. Dans le cas d'un spectre de RX limité en $\sin \theta/\lambda$, la densité $\Delta\rho_{\text{mod èle}}(static)$ aura cependant une résolution quasi infinie.

Ce modèle a donc été utilisé pour tenter de comparer nos résultats expérimentaux à ceux de Jaffe et al. déduits de calculs théoriques apparentés à la théorie des bandes et que nous avons présentés auparavant.

III- Analyse multipolaire de la distribution de la densité électronique du composé CuGaS₂ :

Les harmoniques sphériques utilisées dans le modèle de Hansen et Coppens sont fonctions des coordonnées dans des systèmes d'axes locaux orthogonaux centrés sur les atomes. Un choix judicieux de ces systèmes est nécessaire pour imposer aux $P_{k,lm}$ les contraintes dues à la symétrie du site atomique. Chaque système d'axes est centré sur l'atome A_j , les vecteurs de chaque repère sont définis par deux autres atomes (ou points) dont les coordonnées sont connues dans la maille.

$$\begin{aligned}\vec{V}_1 &= \vec{A}_j - \vec{A}_i & ; & & \vec{V}'_2 &= \vec{A}_k - \vec{A}_i \\ \vec{V}_3 &= \vec{V}_1 \wedge \vec{V}'_2 & ; & & \vec{V}_2 &= \vec{V}_3 \wedge \vec{V}_1\end{aligned}$$

Les vecteurs sont normés sous forme d'un système : $(\vec{V}_1, \vec{V}_2, \vec{V}_3)$. Le choix des axes est décrit dans le tableau (C2) et l'orientation est représentée sur la figure C7. La position des atomes sur des sites particuliers $\bar{4}, 2$ nécessite une orientation des axes locaux avec une réduction du nombre des coefficients $P_{k,lm}$ à affiner du fait des contraintes de symétrie. Le tableau (C3) résume la stratégie de l'affinement. Dans ce tableau (C3) sont reportées également les valeurs de η et ζ (Clementi et Raimondi [6]) utilisées tout au long de cette étude.

	atome	x	y	z	site	type de déformation
1	S	0.2559	0.25	0.125	2	1
2	Cu	0.0	0.0	0.0	$\bar{4}$	2
3	Ga	0.5	0.5	0.0	$\bar{4}$	3
4	S ₁	0.2559	0.25	0.5		
5	S ₂	1.0	0.25	0.125		
6	Cu ₁	0.5	0.0	0.0		
7	Cu ₂	0.0	0.5	0.0		
8	Ga ₁	1.0	0.5	0.0		
9	Ga ₂	0.5	1.0	0.0		

Tableau C2

Symétries locales et types de déformation imposés aux atomes Cu, Ga et S

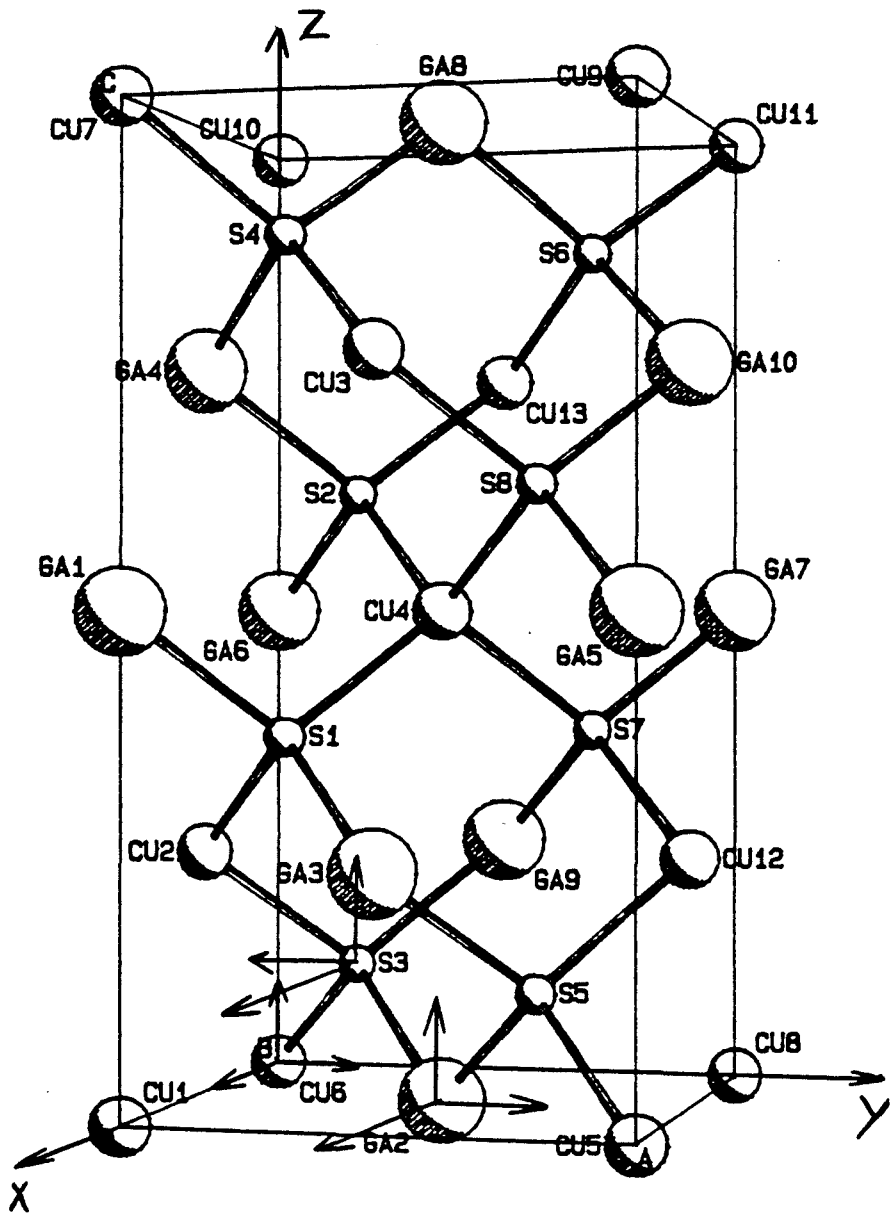


Figure C7

Maille élémentaire de CuGaS₂ montrant l'orientation des systèmes d'axes locaux

l	0 monopole 2	1 dipole	2 quadrupole	3 octopole	4 hexadecapole
$\eta_l(S)$	4	4	4	4	4
$\zeta_l(S)$	3.93	3.93	3.93	3.93	3.93
$\eta_l(Cu)$	4	4	4	6	8
$\zeta_l(Cu)$	8.8	8.8	8.8	8.8	8.8
$\eta_l(Ga)$	4	4	4	6	8
$\zeta_l(Ga)$	9.95	9.95	9.95	9.95	9.95

Tableau C3

Valeurs des paramètres η_l et ζ_l intervenant dans la fonction radiale

IV- Affinement avec le modèle de déformation de Hansen et Coppens :

Suivant la configuration des couches électroniques de l'atome, il est possible d'envisager différents modèles.

Dans le modèle que nous avons expérimenté, les facteurs de diffusion atomiques ont été calculés à partir des configurations ci-après :

atome de Soufre S : coeur ($1s^2$), ($2s^2, 2p^6$)
valence ($3s^2, 2p^4$)

atome de Cuivre Cu : coeur ($1s^2$), ($2s^2, 2p^6$), ($3s^2, 3p^6, 3d^{10}$)
valence ($4s^1$)

atome de Gallium Ga : coeur ($1s^2$), ($2s^2, 2p^6$), ($3s^2, 3p^6, 3d^{10}$)
valence ($4s^2, 4p^1$)

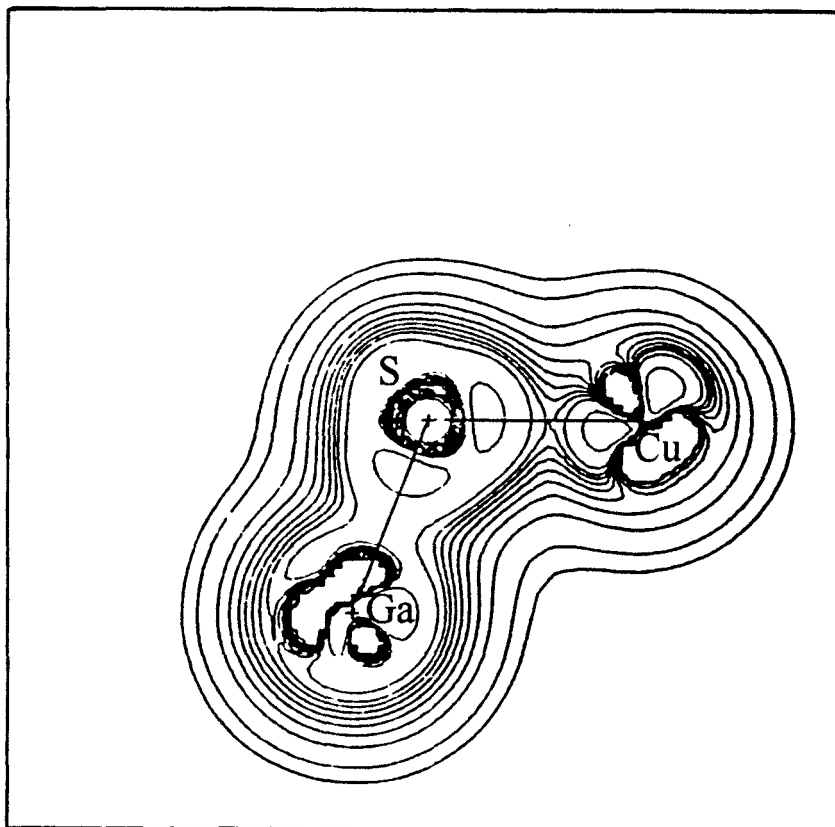
Les fonctions d'ondes utilisées sont celles de Clementi obtenues par la méthode de Roothan-Hartree-Fock. Les paramètres de position (1 seul dans le cas présent) d'agitation thermique, les coefficients de population $P_{k,lm}$ et les coefficients de dilatation contraction k' et k'' ont été affinés simultanément. L'atome de Soufre devient négatif avec une dilatation de la couche de valence ($k' = 0.963$), les atomes métalliques Cu et Ga évoluent respectivement vers un ion neutre et un cation fortement positif, on observe une contraction de la couche de valence avec $k'_{Cu} = 1.32$ et $k'_{Ga} = 1.20$. A noter que la neutralité électrique de la "molécule" est conservée lors des affinements par une contrainte rigide (Hamilton [7]).

V- Cartes de déformation :

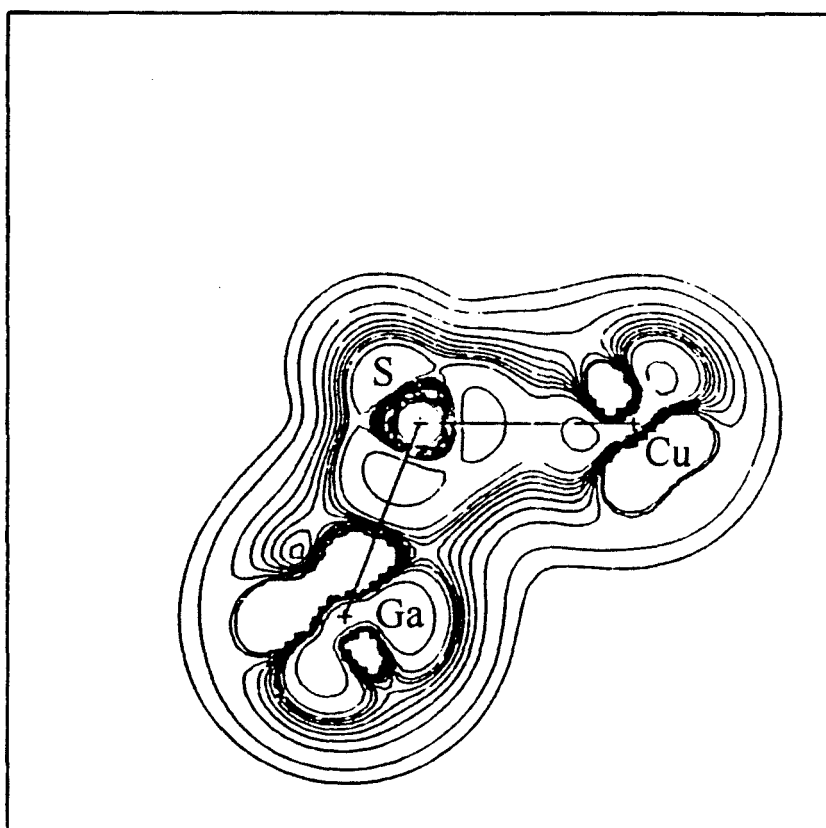
La figure C8 représente la densité de valence statique dans le plan Cu Ga S calculée respectivement suivant la formule (C-II-6) avec et sans le paramètre k'' affiné. Lorsque k'' est affiné, on note que l'atome de Soufre est fortement lié au Cu ; par contre, les atomes de S et de Ga sont nettement séparés. La fonction R_l (cf équation C-II-4) a son maximum pour chaque multipole pour une valeur de r : $R_{\max} = n_l/k'' \zeta_{0,l}$, ainsi pour le quadripole du Cu le maximum de la fonction radiale aura lieu pour une valeur de r : $R_{\max} = 4/0.865 \times 8.8 = 0.66 \text{ \AA}$.

Si on exclut de la figure C8 les structures autour de chaque atome métallique et qui sont d'ailleurs caractéristiques des orbitales d, cette carte expérimentale est en complet accord avec celle de la figure C6 qui représente la densité totale de valence obtenue à partir de la fonction d'onde qui décrit la structure de bandes. Sur ces deux cartes, il y a bien établissement d'une liaison entre les atomes les plus éloignés c'est-à-dire entre le S et le Cu. L'hybridation entre les 3p du soufre et les 3d du métal noble est mieux mise en évidence si l'on soustrait la contribution de la densité de valence des monopoles l des atomes métalliques ou de tous les atomes. La figure C9 représente le modèle de déformation statique où la séparation entre la densité électronique des 3p du soufre et des 3d du gallium est clairement illustrée ; par contre, il y a bien fusion entre le soufre et le cuivre pour former une liaison covalente qui eu égard à la structure et aux orbitales impliquées serait plutôt de type π .

Les coefficients de population avec les paramètres k' et k'' sont reportés dans le tableau (C4). Les résultats des affinements sont consignés dans le tableau (C5) où l'on note une faible amélioration des facteurs de reliabilité de l'affinement multipolaire par rapport à ceux de l'affinement utilisant le modèle sphérique.



k'' gelé



k'' affiné

Figure C8

Cartes de densité de valence statique

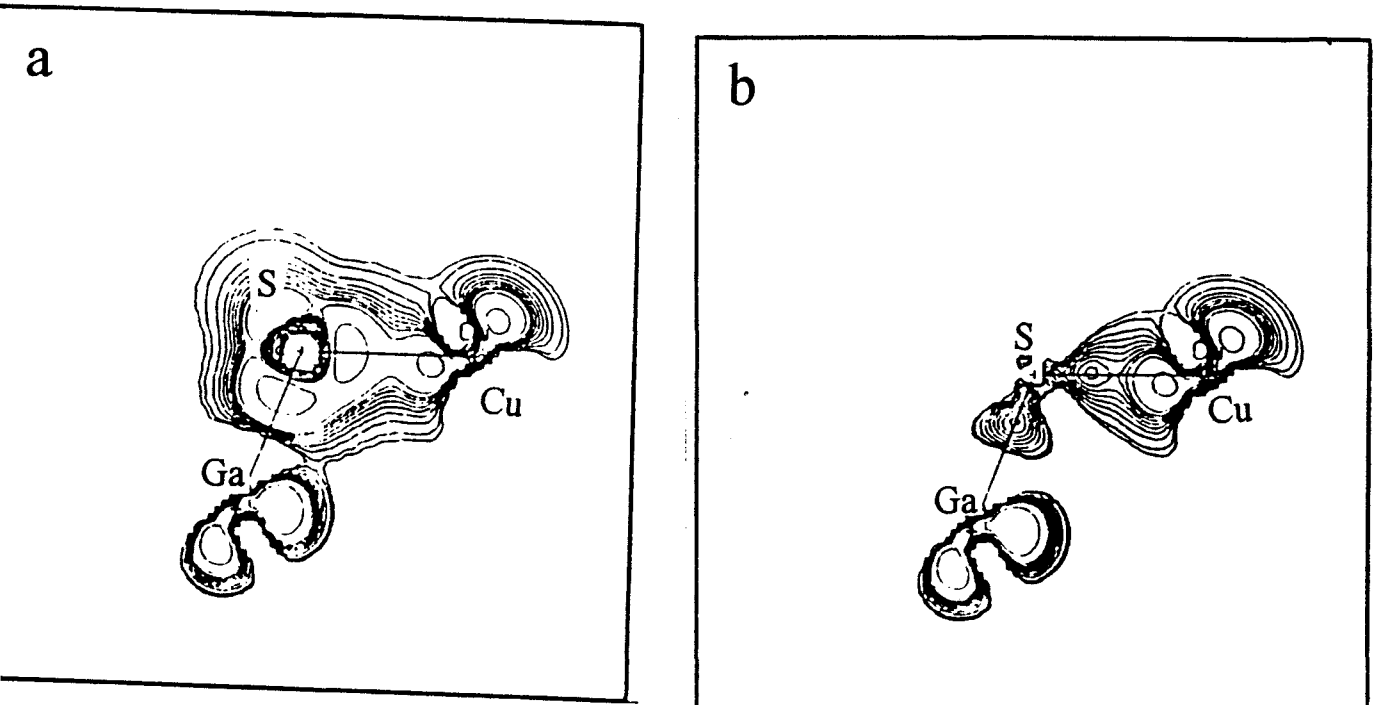


Figure C9

es de déformation statique. (a) sans supprimer le monopole 1 du Soufre et (b) en supprimant
monopole 1 du Soufre

atomes	S	Cu	Ga
K'	0.965 (18)	1.413 (213)	1.239 (71)
K''	0.854 (117)	0.685 (71)	0.615 (56)
Monopole 1	6.160 (239)	0.589 (140)	1.257 (125)
Monopole 2			
1 1+			
1 1-	0.014 (44)		
1 0			
2 0	-0.109 (113)	-0.101 (19)	-0.129 (17)
2 1+	-0.054 (45)		
2 1-			
2 2+	-0.290 (74)		
2 2-			
3 0			
3 1+			
3 1-	0.023 (51)		
3 2+		0.173 (110)	0.174 (93)
3 2-	-0.799 (184)	-0.462 (139)	-0.363 (132)
3 3+			
3 3-			
4 0		-0.019 (34)	0.006 (28)
4 1+			
4 1-			
4 2+			
4 2-			
4 3+			
4 3-			
4 4+		-0.014 (31)	0.056 (26)
4 4-		0.095 (149)	-0.083 (123)

Tableau C4

Valeurs des coefficients de dilatation-contraction et des coefficients de population des multipole

Modèle	sphérique	multipolaire
N_0	965	965
N_v	9	28
S	1.55	1.39
R_1	$\frac{1721.7}{38867.4} = 0.0443$	$\frac{1685.9}{38867.4} = 0.0434$
R_2	$\frac{48.065}{1960.1} = 0.0245$	$\frac{42.57}{1960.1} = 0.0217$
R_3	$\frac{179.935}{5586.243} = 0.0322$	$\frac{158.967}{5586.243} = 0.0285$
R_4	$\frac{47.7}{980} = 0.0487$	$\frac{42.07}{980} = 0.0429$
K	2.342	2.339
G_{iso}	0.152	0.152

Tableau C5

caractéristiques des affinements. K désigne le facteur d'échelle, G_{iso} le coefficient de fonction isotrope. Les autres paramètres sont définis page 61.

Il est finalement possible d'obtenir la densité dynamique à partir d'une série différence entre les facteurs de structure calculés par le modèle mutipolaire et les facteurs de structure obtenus suivant le modèle de l'atome sphérique :

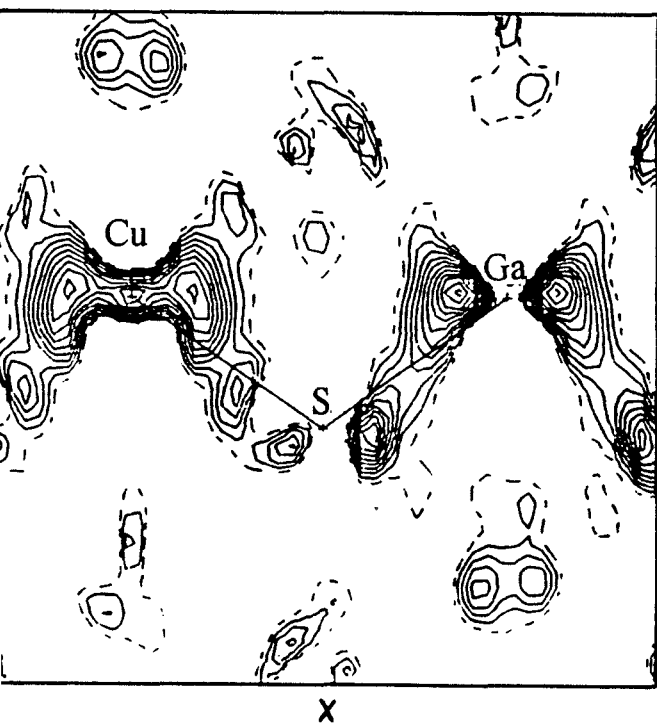
$$(\Delta\rho)_{dynamique} = \frac{1}{V} \sum (F_{cal,modèle} - F_{cal,sphérique}) \exp(-i2\pi\vec{S}\vec{r}) \quad (C-V)$$

Dans cette définition, le modèle de déformation introduit la convolution de la densité électronique avec l'agitation thermique des atomes. Cette densité $(\Delta\rho)_{dynamique}$ est directement comparable aux distributions électroniques expérimentales $X - X_{HO}$ qui représente l'écart au modèle sphérique. La série de l'équation (C-V) sera d'autant plus convergente que le nombre de coefficients de Fourier sera plus élevé d'où l'importance de la résolution du spectre RX, à noter que cette condition est beaucoup plus cruciale pour une densité totale que pour une série différence.

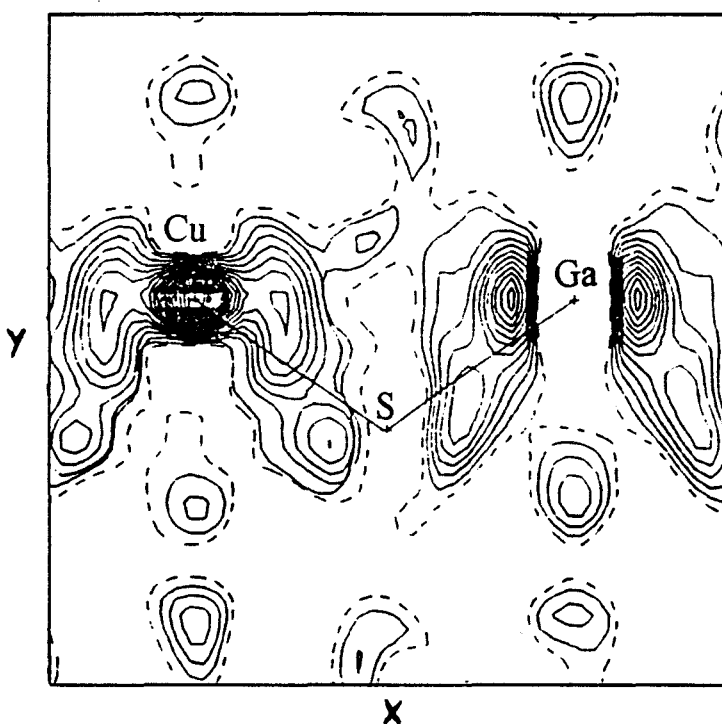
Si dans l'équation (C-V) on remplace $F_{cal,modèle}$ par F_{obs} le facteur de structure observé expérimentalement, on obtient la carte de déformation expérimentale qui doit être proche de la carte dynamique puisque dans les deux cas la densité électronique est convoluée avec l'agitation thermique. Les remarques énoncées sont confirmées sur la figure (C10) où sont reportées les deux cartes de déformation expérimentales convoluées de l'agitation thermique.

Le modèle, en plus de sa moins grande dépendance vis à vis de la résolution du spectre filtre l'information prépondérante éliminant ainsi toutes les causes d'erreurs qui ont pu affecter les valeurs expérimentales.

Dans ce chapitre, nous avons pu vérifier expérimentalement les hypothèses théoriques de Jaffe et al. sur le rôle des électrons d du Cu dans la bande de valence et l'anomalie du "gap". Les difficultés majeures reposaient sur le



carte dynamique



carte expérimentale

Figure C10

faible nombre d'électrons de valence à mettre en évidence, par rapport au nombre total d'électrons du composé.

Simultanément, nous avons pu constater l'importance de la résolution du spectre en comparant les résultats obtenus par les méthodes de Fourier à ceux du modèle multipolaire. Il est très probable que nos résultats auraient été d'une qualité supérieure si l'expérience avec l'anode tournante à anode d'argent avait pu être réalisée.

Références du chapitre C

1. J. E. Jaffe and A. Zunger, *Phys. Rev.* **B28**, 5822 (1983).
2. J. E. Jaffe and A. Zunger, *Phys. Rev.* **B29**, 1882 (1983).
3. A. Zunger and A.J. Freeman, *Phys. Rev.* **B15**, 4716 (1977).
4. J.L. Shay and H.M. Kasper, *Phys. Rev. Letters* **29**, 1162 (1972).
5. N.K. Hansen and P Coppens, *Acta. Cryst.* **A34**, 909 (1978).
6. E. Clementi and D.L. Raimondi, *J. Chem. Phys.* **38**, 2686 (1963).
7. W.C. Hamilton, "Statistics in Physical Science", Romuald Press, New York (1964).

Chapitre D

Propriétés structurales du CuGaS₂ sous pression

La recherche dans le domaine des hautes pressions est intimement liée au développement des dispositifs de génération de pression : le moindre progrès technologique s'est immédiatement traduit par une extension considérable des connaissances concernant le comportement sous pression de la matière. Une petite révolution s'est produite avec l'arrivée des cellules à enclumes de diamant qui se sont rapidement imposées devant toutes les autres techniques. L'historique de leur développement se trouve détaillé dans divers articles et ouvrages [1,2].

Les cellules à enclumes de diamant offrent la possibilité d'appliquer des pressions hydrostatiques ou quasi-hydrostatiques considérables que ce soit sur des échantillons polycristallins ou sur des monocristaux. Elles permettent aux géophysiciens, par exemple, de travailler dans des conditions de température et de pression correspondant aux couches profondes de la terre.

Si, dans le cas des études sur poudres, les pressions atteintes sont beaucoup plus élevées que celles actuellement accessibles à partir de cellules adaptées aux études sur monocristaux, la diffraction des rayons X sur poudres ne peut, cependant, donner des résultats aussi précis que sur un échantillon monocristallin. L'étude des poudres, sous pression, peut pâtir d'un effet d'orientation des cristallites dont le nombre est, en outre, limité par le volume expérimental disponible.

Nous nous sommes ainsi, pour la première fois au laboratoire, orientés vers une étude par diffraction X d'un monocristal (CuGaS_2) sous pression hydrostatique. Notre but était de relier les phénomènes observés optiquement, qui seront exposés au chapitre E de ce manuscrit, aux transformations de la structure cristalline. En effet, Jaffe et Zunger [3] ont établi par le calcul de la structure de bandes que, si u représente la coordonnée de l'anion traduisant le passage de la structure Zinc blende à la chalcopyrite (u désigne la coordonnée X_S définie dans le chapitre B), la largeur de la bande interdite de ces composés ternaires est contrôlée par ce paramètre u : $\partial E_g / \partial u = 17.4 \text{ eV}$ pour CuInSe_2 .

Il est à noter que le CuGaS_2 , ainsi que d'autres composés de la famille de la chalcopyrite, ont été étudiés jusqu'à une pression de 4 GPa par Takarabe et al. [4]. Cette étude a été réalisée par diffraction sur poudres en utilisant une cellule à enclumes de diamant. Ils ont choisi comme milieu transmetteur de pression le mélange méthanol-éthanol 4:1 et ont évalué la pression par la technique du déplacement de la raie de fluorescence du rubis. Ils ont observé une variation des paramètres mais ont remarqué que le paramètre de distorsion tétragonale $\eta = c/a$ reste égal à sa valeur à pression ambiante (1.96). Le CuGaS_2 semble, donc, isotropique dans le sens où chaque axe a la même compressibilité. Ils ont alors utilisé la relation qui lie le paramètre u et la distorsion tétragonale η dans le cas où le cation B du composé ABC_2 forme avec C un tétraèdre régulier :

$$u = \frac{1}{2} - \left(\frac{1}{4\sqrt{2}} \right) (\eta^2 - 2)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{cf chap B \&IV-3})$$

Ils en ont déduit que le paramètre u semble conserver jusqu'à 4GPa la valeur qu'il a à pression ambiante.

I- Technique expérimentale :

I-1- Présentation de la cellule :

La cellule haute pression que l'on utilise dans ce genre d'étude doit faire face à un certain nombre de contraintes. Si la technique des enclumes diamant placées en regard l'une de l'autre reste incontournable, la difficulté réside dans le choix de l'architecture de la cellule . Le système à piston utilisé dans l'étude optique (chap E) semble le mieux adapté pour respecter pendant la pressurisation le parfait alignement des diamants et donc pour atteindre de très fortes pressions. Ce type de cellule parfaitement adéquat aux études optiques présente un certain

nombre de défauts quant à son utilisation pour des expériences de diffraction X sur monocristaux :

- Sa taille et son poids sont, avant toute autre considération, beaucoup trop importants pour que ce type de cellule puisse être installé sur une tête goniométrique.
- Le piston associé à des supports de diamants en carbure de tungstène constituent une sévère restriction au passage des rayons X.

La cellule doit être un compromis entre la pression maximale accessible et une absorption minimale des rayons X. Notre choix s'est porté sur la cellule miniature développée par Merrill et Bassett [5] et présentée sur la figure (D1). Sa compacité, son faible coût et sa facilité d'utilisation en font la cellule la plus couramment utilisée pour ce genre d'étude.

Le coeur du dispositif (fig D2) est constitué de deux diamants placés en regard. Leur transparence à une large gamme d'ondes électromagnétiques autorise l'utilisation de techniques aussi variées que la diffraction des rayons X, la spectroscopie Raman, la spectroscopie infra-rouge etc...

Les enclumes de diamant sont des pierres de taille de 0.25 à 0.8 carat (1 carat = 0.20g) dont la pointe (ou culasse) est tronquée pour former une face plane de 0.1 à 0.5 mm². Le rapport entre la surface de cette culasse et celle nettement plus large de la face opposée (5 à 12 mm²) est tel qu'à partir d'une force modérée, des pressions considérables peuvent être générées.

On intercale entre ces deux diamants un joint métallique (Inconel) d'une centaine de µm d'épaisseur que l'on a au préalable percé d'un trou d'environ 300µm de diamètre définissant ainsi un volume expérimental cylindrique. On y introduit l'échantillon que l'on veut étudier, des petites billes de rubis [Al₂O₃-Cr³⁺] qui serviront de jauge de pression et un liquide transmetteur, le mélange méthanol-éthanol [4-1] qui assure l'hydrostaticité de la pression jusqu'à 10 GPa.

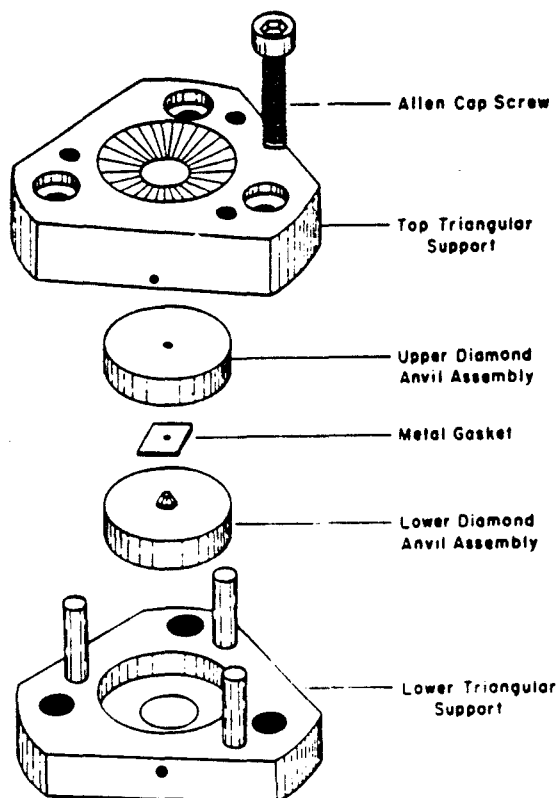
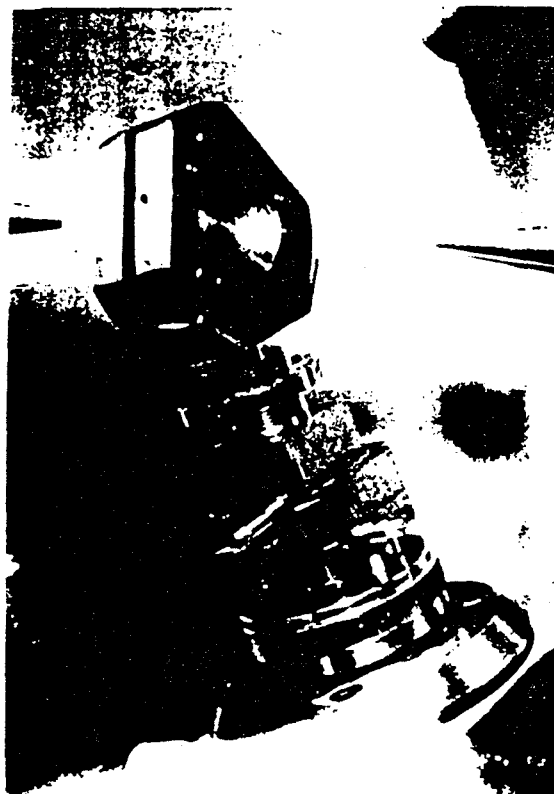


Figure D1
Cellule Merrill-Bassett

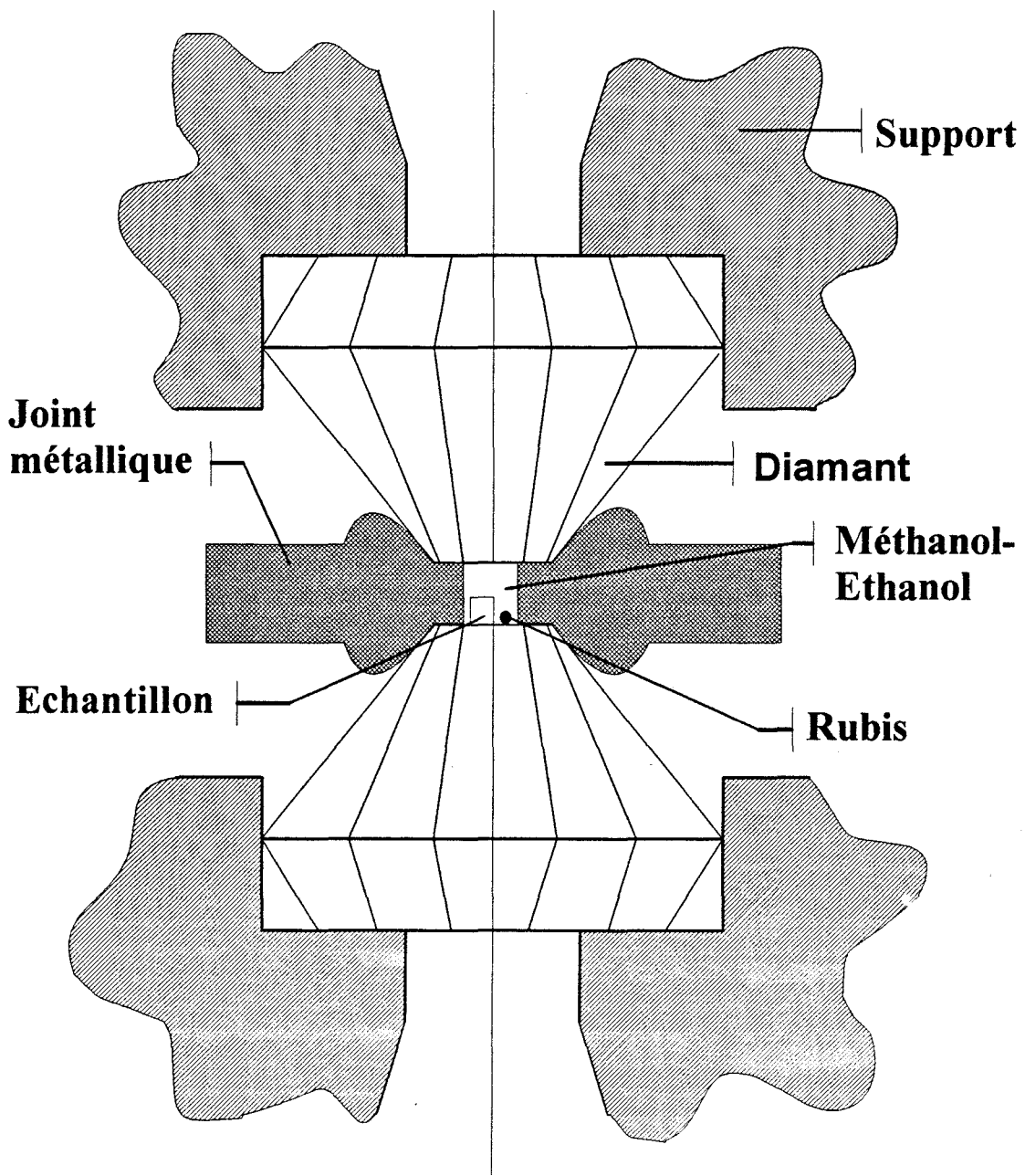


Figure D2

La pression est générée par l'intermédiaire de trois vis disposées en triangle équilatéral. La symétrie radiale de la cellule permet une estimation plus aisée de l'absorption subie par les rayons X et un accès à une partie relativement large de l'espace réciproque. La forme en cône des faces d'entrée de la cellule offre un angle d'ouverture de 40° de part et d'autre de l'axe de la cellule : cet angle, lui-même est un compromis entre une meilleure résistance des supports des diamants et une meilleure accessibilité à l'espace réciproque.

Pour pallier, au maximum, au problème de l'absorption, les supports des diamants sont en béryllium, matériau connu pour sa grande transparence à ce type de radiation. Ceci se fait aux dépens des performances en matière de pression maximale accessible. Ces supports sont percés en leur centre d'un trou d'environ 0.8mm de diamètre permettant l'accès optique.

Le système de pressurisation par l'actionnement des trois vis rend plus fragile l'alignement des deux diamants : pour améliorer cela, et atteindre des pressions de l'ordre d'environ 70kbar, trois guides ont été introduits.

La présence du bâti de la cellule, des supports en béryllium, des diamants et des rubis est à l'origine de nombreuses précautions à prendre pour obtenir des résultats soignés.

I-2- Mesure de la pression :

Forman et al. [6] ont introduit, en 1972, la technique de la fluorescence du rubis [$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}^{3+}$] pour calibrer la pression à l'intérieur de la cellule à enclumes de diamant. Auparavant, l'une des méthodes adoptées consistait en l'étude par diffraction X de marqueurs internes tels que NaCl.

Nous avons utilisé des billes de rubis dopé à 4000 ppm de Cr^{3+} , de 5 à $10\mu\text{m}$ de diamètre, dont nous avons excité la fluorescence grâce à un laser Ar^+ ($\lambda = 488\text{nm}$). Le spectre de luminescence présente alors deux raies intenses

R_1 et R_2 de longueurs d'onde respectives, à pression et température ambiantes, de 6942 et 6927 Å (R_1 est la plus intense). Piermarini et al. [7] ont montré qu'avec la pression, cette raie R_1 se déplace vers les hautes longueurs d'onde d'une manière quasiment linéaire jusqu'à des pressions de l'ordre de 20 GPa. Ils ont établi, à 25°C, la loi suivante :

$$P = (\lambda(P) - \lambda(0)) / 3.65$$

où P est la pression en GPa (on devrait plutôt parler de surpression par rapport à la pression ambiante).

$\lambda(P)$ est la longueur d'onde de la raie R_1 à la pression P .

$\lambda(0)$ est la longueur d'onde de la raie R_1 à pression ambiante

$\lambda(0)$ et $\lambda(P)$ sont exprimées en angströms.

La pression, mesurée sur une bille de rubis placée près de l'échantillon, fut ainsi déterminée avec une précision de 0.1 GPa. Nous avons, de surcroît, évalué un gradient de pression, à l'intérieur du trou du joint métallique, inférieur à 0.4 GPa en effectuant des mesures sur plusieurs rubis répartis entre le bord du trou et l'échantillon.

I-3- Choix de l'échantillon :

La synthèse du CuGaS_2 est décrite au chapitre B (& I-2). Les dimensions de la cellule et, plus particulièrement, de la culasse des diamants imposent une taille réduite à l'échantillon. Compte tenu de l'environnement du cristal qui provoque une absorption anormale du rayonnement, tout doit être entrepris pour augmenter l'intensité des rayons diffractés. Dans cette perspective, nous avons

entrepris cette étude sur un diffractomètre à anode tournante : le dysfonctionnement de cet instrument nous a contraint à nous tourner vers un générateur "classique" muni d'un tube à rayons X scellé. Nous avons alors poussé la puissance de ce générateur à 1750Watts (puissance habituelle : 1500Watts).

En outre, l'intensité du rayonnement diffracté étant proportionnelle au carré du nombre de mailles irradiées, il faut choisir un échantillon assez volumineux pour que le rayonnement diffracté soit suffisamment intense, et , dans le même temps, assez petit pour être introduit dans la cellule.

Des plaquettes de CuGaS_2 furent polies sur les deux faces jusqu'à obtenir des lames à faces parallèles d'épaisseur $20\mu\text{m}$ environ, puis fragmentées en échantillons afin que leur taille soit compatible avec les dimensions de la cellule.

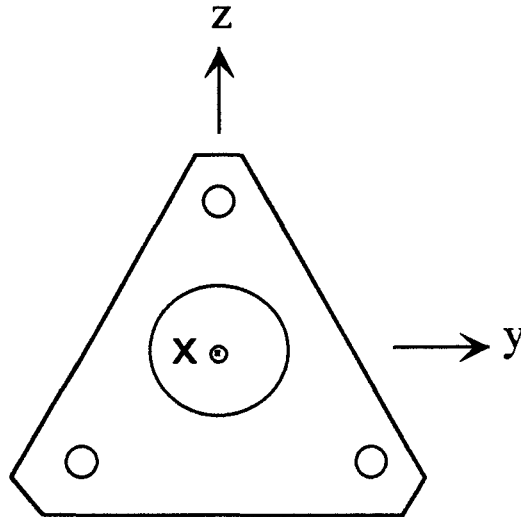
Nous avons percé dans le joint métallique un trou de $300\mu\text{m}$ de diamètre et choisi un échantillon d'épaisseur $20\mu\text{m}$ et de dimension transversale $250\mu\text{m}$.

I-4- Détermination des paramètres de la maille :

I-4-1- Centrage du cristal :

S'il n'est pas nécessaire pour une étude par diffraction des rayons X d'orienter l'échantillon suivant un axe cristallographique bien déterminé, il faut néanmoins placer l'échantillon sur le centre optique du goniomètre, intersection des axes $\theta, \phi, \omega, \kappa$ (cf chap B).

La cellule est tout d'abord placée de telle sorte qu'elle se trouve, lorsque tous les angles sont égaux à zéro, dans le plan défini par les vecteurs \vec{y} et \vec{z} du repère du laboratoire comme il a été défini dans le chapitre B. Le vecteur \vec{x} coïncide alors avec l'axe de la cellule nommé HP-vecteur.



Le centrage du cristal sur le centre optique du goniomètre se fait par visée optique à l'aide d'une lunette. Il ne présente aucune difficulté suivant \vec{y} et \vec{z} . Par contre, dans la direction \vec{x} , l'indice de réfraction des diamants empêche l'obtention d'un alignement parfait. Un réglage approximatif se fait par visée de part et d'autre de la cellule. Ce premier réglage permet de lancer une recherche systématique de raies de diffraction. Dès qu'une raie relative à l'échantillon a pu être mesurée, des corrections peuvent être apportées au centrage de l'échantillon.

En effet la position apparente d'une raie de diffraction est affectée par de nombreuses erreurs systématiques telles que l'incertitude sur la position du zéro du diffractomètre, le centrage du cristal, l'alignement du faisceau de rayons X. Hamilton [8], King et Finger [9] ont mis au point une procédure pour estimer ces erreurs en mesurant les angles relatifs à un plan réticulaire mis en position de réflexion suivant huit orientations différentes :

	indices	angles			
1	$h k l$	2θ	ω	χ	ϕ
2	$\bar{h} \bar{k} \bar{l}$	2θ	ω	$-\chi$	$\pi+\phi$
3	$h k l$	-2θ	$-\omega$	$\pi+\chi$	ϕ
4	$\bar{h} \bar{k} \bar{l}$	-2θ	$-\omega$	$\pi-\chi$	$\pi+\phi$
5	$h k l$	2θ	$-\omega$	$\pi-\chi$	$\pi+\phi$
6	$\bar{h} \bar{k} \bar{l}$	2θ	$-\omega$	$\pi+\chi$	ϕ
7	$h k l$	-2θ	ω	$-\chi$	$\pi+\phi$
8	$\bar{h} \bar{k} \bar{l}$	-2θ	ω	χ	ϕ

Un logiciel donne alors, à partir des angles de ces huit positions, les modifications à apporter au réglage du cristal suivant x, y et z. Le cristal fut considéré comme correctement centré lorsque les erreurs suivant ces trois directions étaient inférieures à 0.03mm.

I-4-2- Indexation des raies :

La matrice d'orientation du cristal, est déterminée par une procédure nommée "peak hunting" : elle consiste à rechercher et à centrer 25 réflexions. A ce stade, et dans la plupart des cas, l'indexation immédiate de ces raies n'est pas possible. En effet, la présence sur le parcours des rayons X, d'éléments diffractants tels que les diamants, les rubis et le béryllium vient perturber les mesures. Il faut repérer les réflexions relatives à l'échantillon : l'intensité et la largeur des raies ainsi que la valeur de l'angle θ sont autant de critères qui permettent ce tri des données.

I-4-3- optimisation des paramètres de la maille cristalline :

Une fois les raies de diffraction identifiées, leur indéxation peut donner une estimation de la matrice d'orientation et donc des paramètres de la maille. Pour cela les réflexions ont été centrées indépendamment les unes des autres. Afin d'optimiser ces résultats, on utilise la procédure SET4 qui fait partie des logiciels de commande du diffractomètre automatique NONIUS CAD4. Elle consiste à centrer chacune des 25 réflexions aux positions PP, NH, NN, TN définies par :

PP	théta, phi, chi
NN	-théta, phi, chi
NH	théta, phi+180, -chi
TN	-théta, phi+180, -chi

La moyenne des angles est calculée et utilisée dans le calcul de la matrice d'orientation.

On peut encore améliorer les paramètres de la maille en ne considérant que des réflexions de rapport $\sin \theta / \lambda$ élevé puisque ce sont elles qui détiennent l'information sur les électrons de coeur et donc sur la position des noyaux.

I-5- Collection des données :

L'enregistrement de la structure cristalline du composé CuGaS_2 a été réalisé pour sept pressions différentes allant de 0 à 6.6 GPa. La valeur maximale de l'angle de diffraction fut limitée à 40 degrés du fait de l'angle d'ouverture de la cellule. Afin de minimiser les problèmes d'absorption et de favoriser l'accès au plus grand nombre de réflexions, il est préférable d'employer un rayonnement de

longueur d'onde la plus faible possible. Nous avons, comme pour la plupart des études sous pression rapportées dans la littérature, utilisé la raie $K\alpha$ du Molybdène.

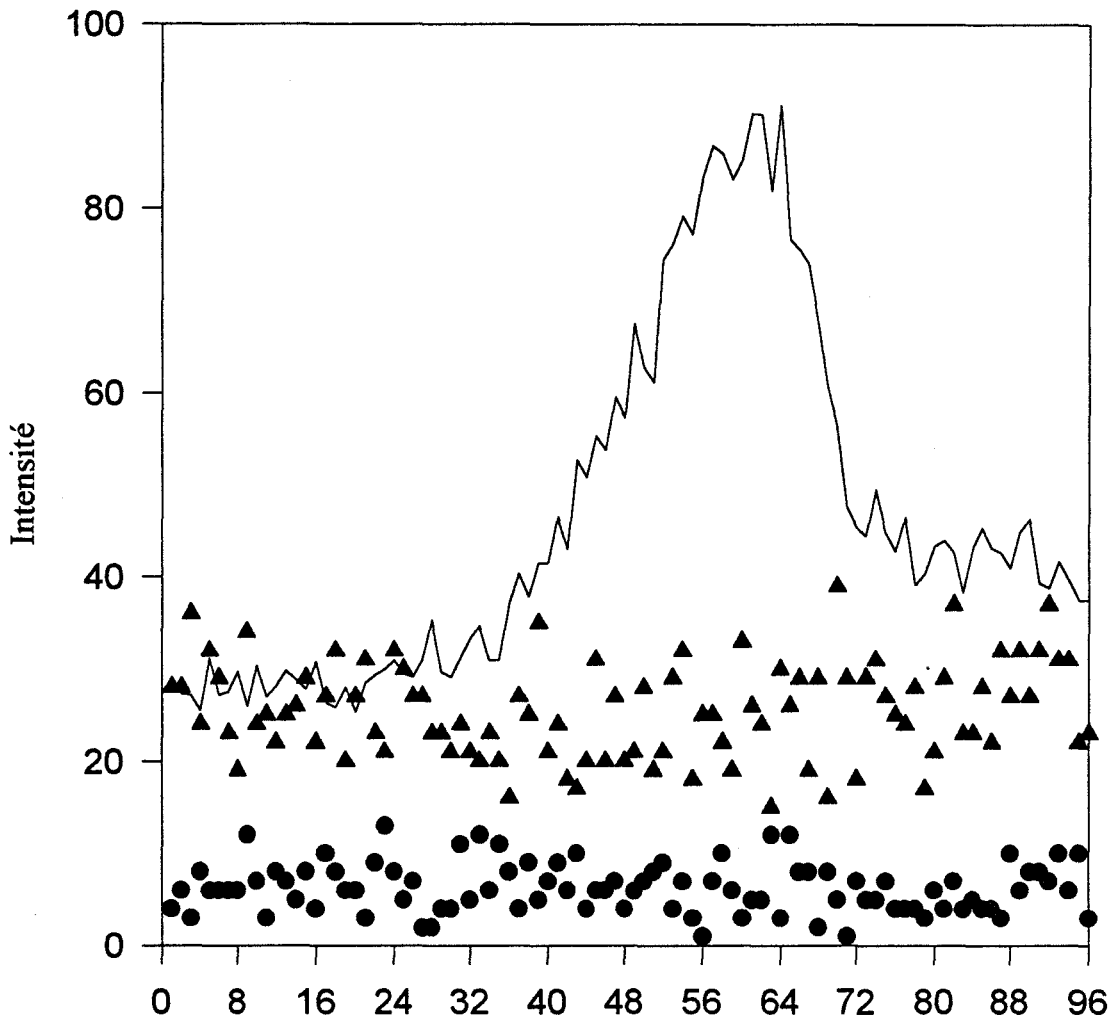
En raison de la présence d'éléments diffractants autres que l'échantillon, les réflexions sont enregistrées en utilisant la technique du balayage pas à pas : le profil de la raie ainsi décomposé en 96 valeurs numériques peut être inspecté visuellement ; cette démarche permet d'écartier, des affinements ultérieurs, toute donnée perturbée.

Avec l'existence de ce genre de problème, il est prudent de collecter le plus de réflexions possibles afin d'identifier et d'éliminer lors de la moyenne des équivalentes, les intensités aberrantes. Nous avons, par conséquent, exploré toute la sphère d'Ewald jusqu'à l'angle $\theta=40^\circ$.

Les interférences provenant des supports en Beryllium peuvent être évitées. Ces disques sont polycristallins et donnent naissance à une série d'anneaux de diffraction. Lorsque le balayage de la raie se fait par rotation simultanée de l'échantillon et du détecteur (" $\omega-2\theta$ scan"), ces anneaux traversent la sphère d'Ewald et peuvent augmenter, suivant le cas, la valeur du pic ou celle du bruit de fond (à gauche ou à droite). Nous avons, dans ces conditions, opté pour un balayage en " ω scan" : le détecteur reste immobile et le béryllium reste constamment en position de réflexion affectant uniformément l'ensemble du profil de la raie : sa contribution sera simplement supprimée lors de la soustraction du bruit de fond.

Sur la figure ci-dessous sont représentés les profils de la raie $\bar{1}24$ du composé CuGaS_2 enregistrés à pression ambiante dans les conditions suivantes :

- (1)- hors cellule (cf chap B) : symboles circulaires.
- (2)- dans la cellule pour un balayage conventionnel $\omega-2\theta$: trait continu.
- (3)- dans la cellule pour le balayage en ω : symboles triangulaires.



Le groupe d'espace $I_{\bar{4}2d}$ nous indique que cette réflexion est éteinte. On constate que la cellule perturbe la mesure : l'angle $\theta \approx 11.6^\circ$ correspond à un anneau du Béryllium particulièrement visible avec le balayage $\omega - 2\theta$. Le balayage en ω est visiblement préférable puisque le bruit de fond, quoique plus élevé qu'avec l'échantillon hors cellule, reste néanmoins constant.

En outre, Finger et King [10] ont montré que pour minimiser l'absorption des rayons incident et diffracté, il convient de travailler en mode psi : pour chaque plan réticulaire en position de réflexion sélective, un logiciel détermine la rotation qu'il faut lui appliquer (autour de son vecteur de diffusion) afin d'amener l'axe de symétrie cylindrique de la cellule dans le plan équatorial du diffractomètre.

I-6- Traitement des données - Correction de l'absorption :

Le traitement des données est similaire à celui décrit dans le chapitre B. L'originalité de l'étude sous pression repose sur l'absorption subie par les rayons X lors de la traversée de la cellule à enclumes de diamant.

La cellule Merrill-Bassett présente la symétrie cylindrique autour de son axe (que nous avons désigné plus haut par HP-Vecteur). La figure (D3) présente la géométrie expérimentale et les notations que nous allons employer par la suite. Si la symétrie radiale est admise, deux angles ψ_i et ψ_d suffisent pour repérer respectivement les rayons incident et diffracté par rapport à l'axe de la cellule. Le programme de correction d'absorption que nous avons élaboré repose sur le principe développé par Finger et King [10]. L'atténuation du faisceau direct ($\theta=0$) fut mesurée pour des valeurs de ω comprises entre -40° et 40° par pas de 0.42° pour un angle d'Euler χ égal à 0 (direction 5-6 de la figure D3), 45° (direction 7-8), -45° (direction 3-4) et 90° (direction 1-2).

Si ψ désigne l'angle entre le faisceau direct et l'axe de la cellule, nous obtenons pour chacune des 8 directions, la variation du coefficient d'atténuation :

$$T = \frac{I(\psi)}{I(0)} \quad (\text{figure D4})$$

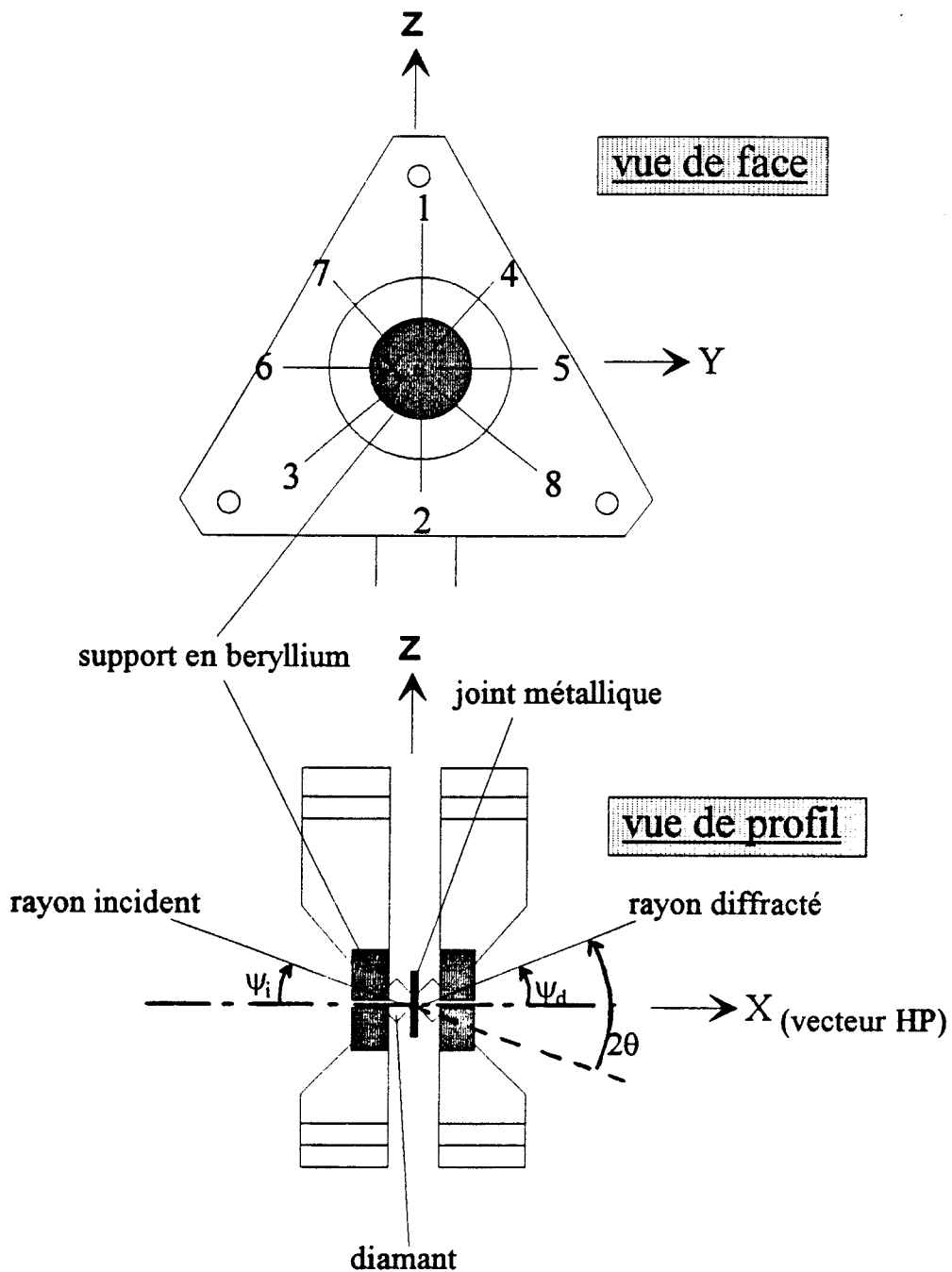


Figure D3

Il est à noter que la cellule est chargée et que l'on ne distingue pas l'absorption due à l'échantillon de celle due à la cellule (on effectuera une correction globale).

Il est d'usage de considérer la symétrie cylindrique de la cellule et d'ajuster un polynôme de degré 8 à l'ensemble de ces huit courbes :

$$T(\psi) = a_8\psi^8 + a_7\psi^7 + a_6\psi^6 + \dots a_1\psi^1 + a_0$$

Lorsqu'un plan réticulaire est en position de réflexion sélective, le coefficient de transmission sera donné par :

$$T = \frac{T(\psi_i) + T(\psi_d)}{2}$$

où ψ_i est la valeur de l'angle ψ entre l'axe de la cellule et le rayon incident.

ψ_d est la valeur de l'angle ψ entre l'axe de la cellule et le rayon diffracté.

Remarque :

On peut décomposer la courbe de la figure D4 en trois parties :

- (1)- $0^\circ < \psi < 4^\circ$: le rayon ne traverse que les diamants.
- (2)- $4^\circ < \psi < 36^\circ$: le rayon traverse les diamants ainsi que les supports en Béryllium.
- (3)- $\psi > 36^\circ$: le rayon traverse les diamants, les supports et le bâti de la cellule.

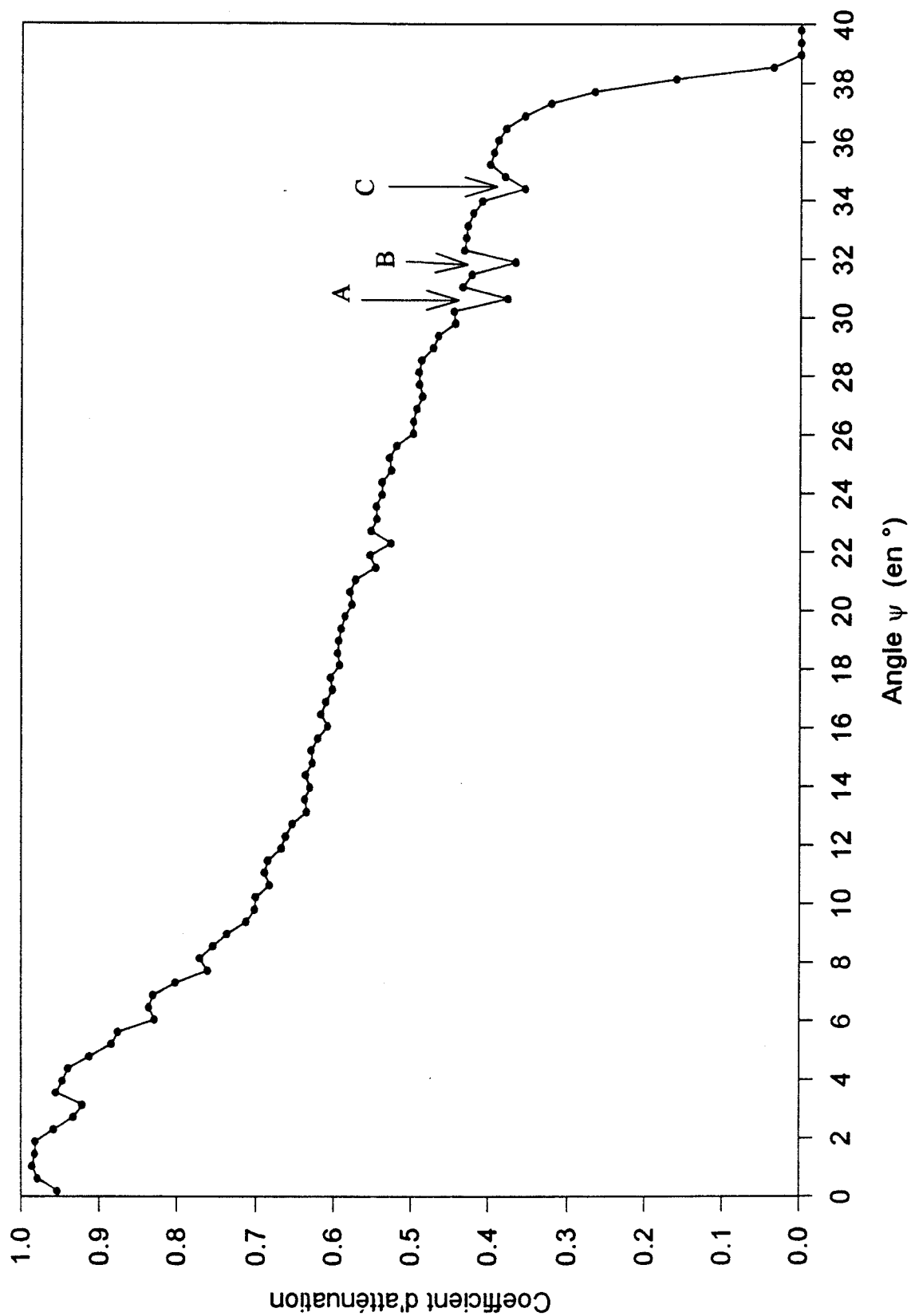


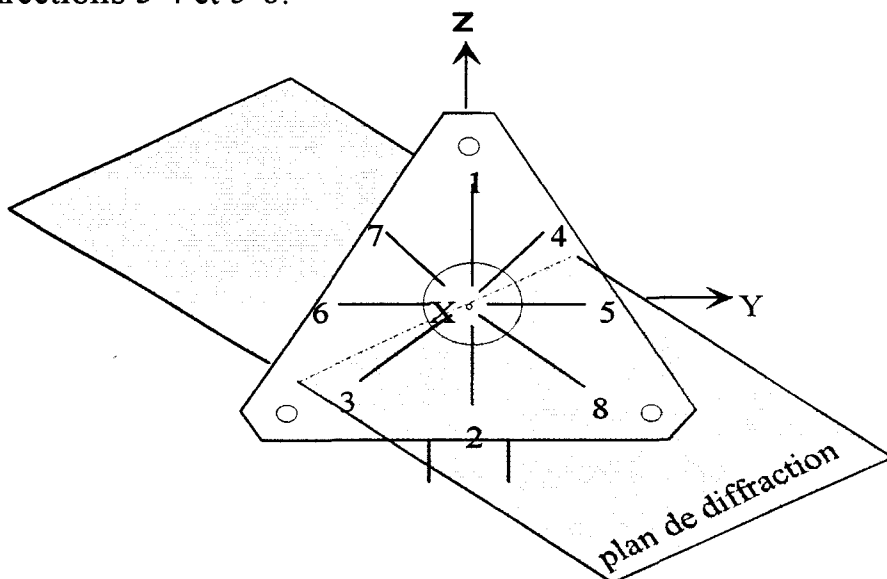
Figure D4

be représentant le coefficient d'atténuation dans une direction donnée en fonction de l'angle ψ

Les singularités notées A, B, C correspondent à une chute brutale de l'intensité du faisceau direct : ceci peut être attribué à la mise en position de réflexion de l'un des constituants de la cellule. L'intensité diffractée atténuée, par conséquent, le faisceau direct.

Le programme que nous avons élaboré vise à améliorer quelque peu le modèle de Finger et King. Sur la figure (D5), où sont représentées les courbes de transmittance suivant les huit directions mentionnées plus haut, on peut remarquer que le polynôme de degré 8 n'est acceptable que dans le domaine $0^\circ < \psi < 31.5^\circ$; au delà, l'ajustement n'est plus correct et les réflexions concernées doivent être raisonnablement rejetées. Or, celles-ci correspondent à des $\sin\theta/\lambda$ élevés et jouent un rôle important dans l'affinement de la structure cristalline. Il est à noter de surcroît que les huit courbes ne sont pas superposables pour les valeurs élevées de l'angle ψ : ceci peut s'expliquer par un léger dérèglement de la cellule sur le goniomètre, le HP-Vecteur ne coïncidant pas parfaitement avec le vecteur \bar{x} du repère du laboratoire lorsque les angles d'Euler ω, χ, ϕ sont mis à zéro.

Nous avons, pour chaque réflexion, calculé les angles ψ_i et ψ_d et repéré la position du plan de diffraction par rapport aux directions 1-2, 3-4, 5-6 et 7-8 (fig D3). Dans la figure ci-dessous, par exemple, le plan de diffraction se situe entre les directions 3-4 et 5-6.



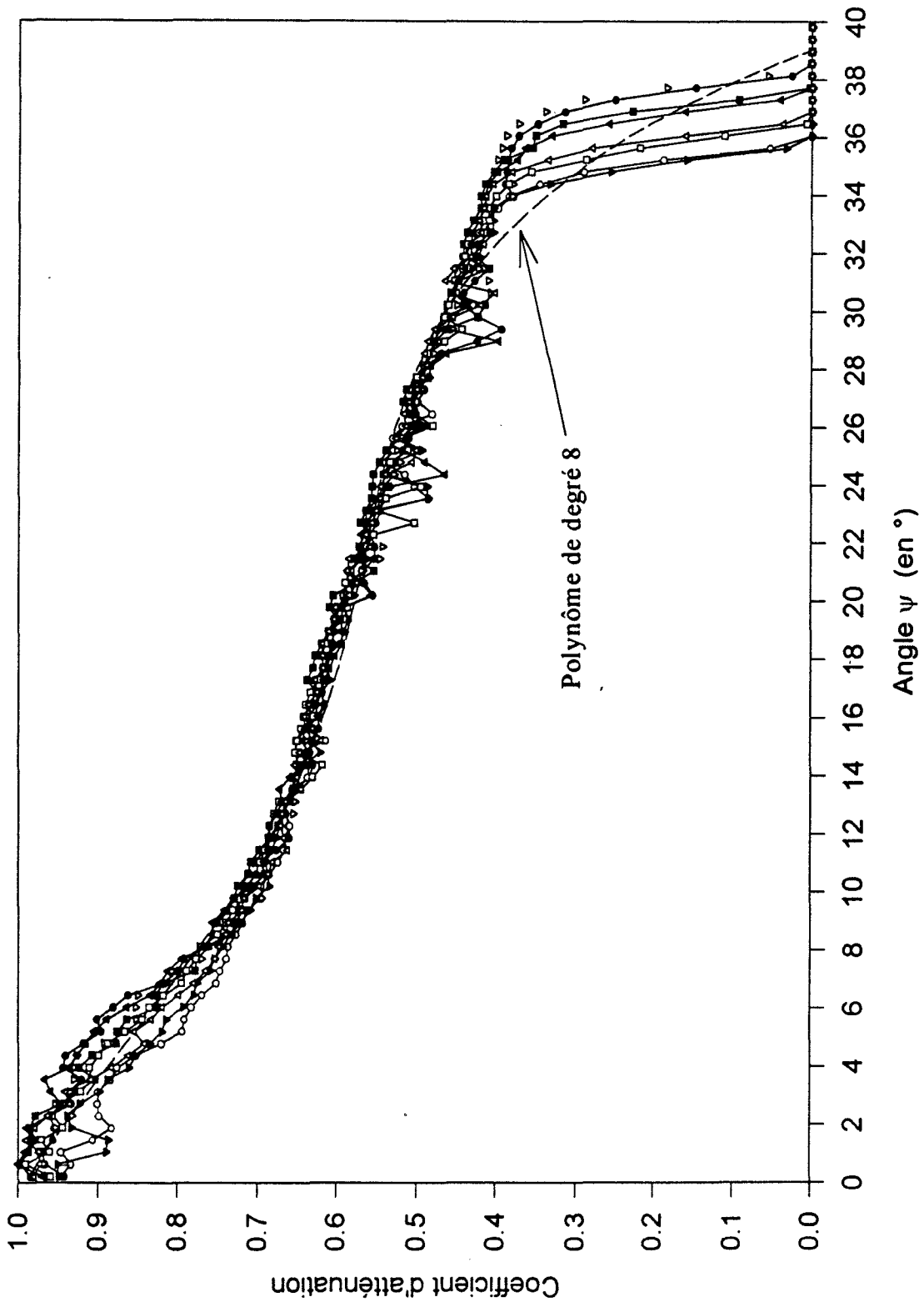


Figure D5

istemement des courbes d'atténuation dans les directions 1 à 8 à partir d'un polynôme de degré 8

Nous avons reconstitué, par interpolation, la courbe de transmittance correspondant à cette direction intermédiaire et pu calculer $T(\psi_i)$ et $T(\psi_d)$.

Le fait d'utiliser les courbes de transmittance expérimentales permet de repousser la valeur maximale de ψ au-delà de laquelle les réflexions concernées devront être rejetées.

Analyse de cette correction :

Le premier enregistrement que nous avons réalisé avec l'échantillon de CuGaS_2 confiné dans la cellule à enclumes de diamant correspond à $P=0$, P désignant la surpression par rapport à la pression atmosphérique (présence d'une bulle d'air dans le mélange méthanol-éthanol). Après suppression des extinctions systématiques, le jeu de données s'est réduit à 518 réflexions. Nous avons ensuite procédé à la moyenne des équivalentes suivant différents modèles : les résultats sont reportés dans le tableau ci-dessous :

			Nombre de réflexions	R
1	Moyenne des réflexions non corrigées de l'absorption	a	518	0.1021
2		b	353	0.0602
3	Moyenne des réflexions corrigées de l'absorption grâce au pôlynome de degré 8	a	518	0.0946
4		c	231	0.0301
5	Moyenne des réflexions corrigées de l'absorption à l'aide de notre modèle	a	518	0.0973
6		b	353	0.0236

a : moyenne effectuée à partir de toutes les réflexions.

b : moyenne effectuée après suppression des réflexions pour lesquelles l'angle ψ_i (ou ψ_d) correspond au passage à travers le bâti de la cellule.

c : moyenne effectuée après suppression des réflexions pour lesquelles le polynôme dévie de manière notable par rapport aux valeurs expérimentales de la transmittance (c-à-d $\psi_i > 31.5^\circ$ ou $\psi_d > 31.5^\circ$).

$$R = \frac{\sum |I - I_{moy}|}{\sum I} \text{ désigne le facteur de confiance.}$$

Un certain nombre de remarques peuvent être faites :

- (1)- De manière générale, le fait de supprimer certaines réflexions suspectées d'être affectées par le bâti de la cellule, améliore sensiblement le facteur de confiance.
- (2)- Si l'on compare la ligne (2) aux lignes (4) et (6), il ne subsiste plus le moindre doute quant à la nécessité de corriger les données du phénomène de l'absorption.
- (3)- Si l'on met en regard la ligne (4) et la ligne (6), on peut constater que notre modèle constitue une amélioration : le facteur de confiance est moins élevé et le jeu de données disponibles nettement plus conséquent (353 contre 231).

Une seconde vérification de l'absolue nécessité de prendre en compte l'absorption sera faite lors de l'affinement de la structure.

II- Résultats expérimentaux :

II-1- Paramètres de la maille cristalline :

Le CuGaS₂ cristallise, à pression et température ambiantes, dans la structure tétragonale correspondant au groupe d'espace $I_{\bar{4}2d}$. Nous avons suivi l'évolution des paramètres de la maille pour sept valeurs de la pression réparties entre 0 et 6.6 GPa. Les résultats sont reportés dans le tableau ci-dessous :

Pression (GPa)	a (Å)	c (Å)	c/a	V (Å ³)
0.0	5.3543 (20)	10.4874 (43)	1.9587 (15)	300.69 (17)
1.3	5.3234 (26)	10.4374 (48)	1.9607 (19)	295.67 (20)
2.2	5.3014 (20)	10.3961 (35)	1.9610 (14)	292.12 (15)
3.2	5.2830 (31)	10.3690 (41)	1.9627 (19)	289.44 (21)
4.6	5.2635 (14)	10.3358 (34)	1.9637 (12)	286.29 (12)
5.7	5.2439 (17)	10.3000 (42)	1.9642 (14)	283.17 (15)
6.6	5.2264 (32)	10.2667 (47)	1.9644 (21)	280.37 (22)

Tableau D1

L'évolution de ces paramètres est représentée sur la figure D6. Aucune singularité particulière n'est à noter sur l'intervalle 0 - 6.6 GPa.

L'ajustement par moindres carrés d'un polynôme de régression de degré 2 donne les lois suivantes :

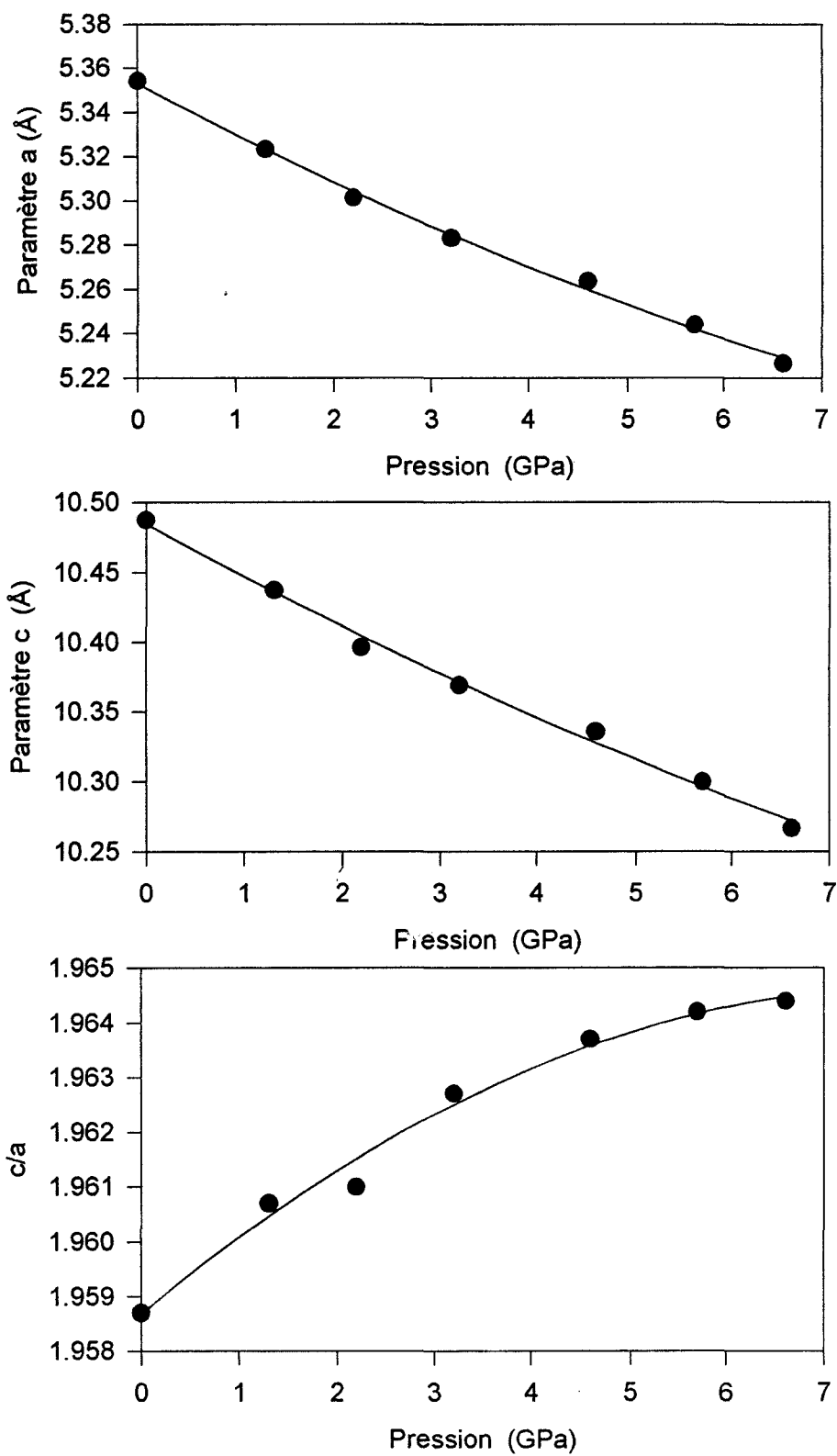


Figure D6

Evolution sous pression des paramètres de la maille élémentaire

$$a = 5.3530 - 0.0238P + 0.0008P^2$$

$$c = 10.4848 - 0.0386P + 0.0010P^2$$

$$c/a = 1.9587 + 0.0015P - 0.0001P^2$$

Les paramètres a , c et c/a présentent une variation quasi-linéaire. Dans l'intervalle d'étude, a et c subissent une réduction de 2.4% et 2.1% respectivement.

La pression a donc pour effet d'augmenter le rapport $\eta = c/a$:

$$\frac{\Delta\eta}{\eta} = 4.4 \times 10^{-4} / GPa$$

II-2- Compressibilité :

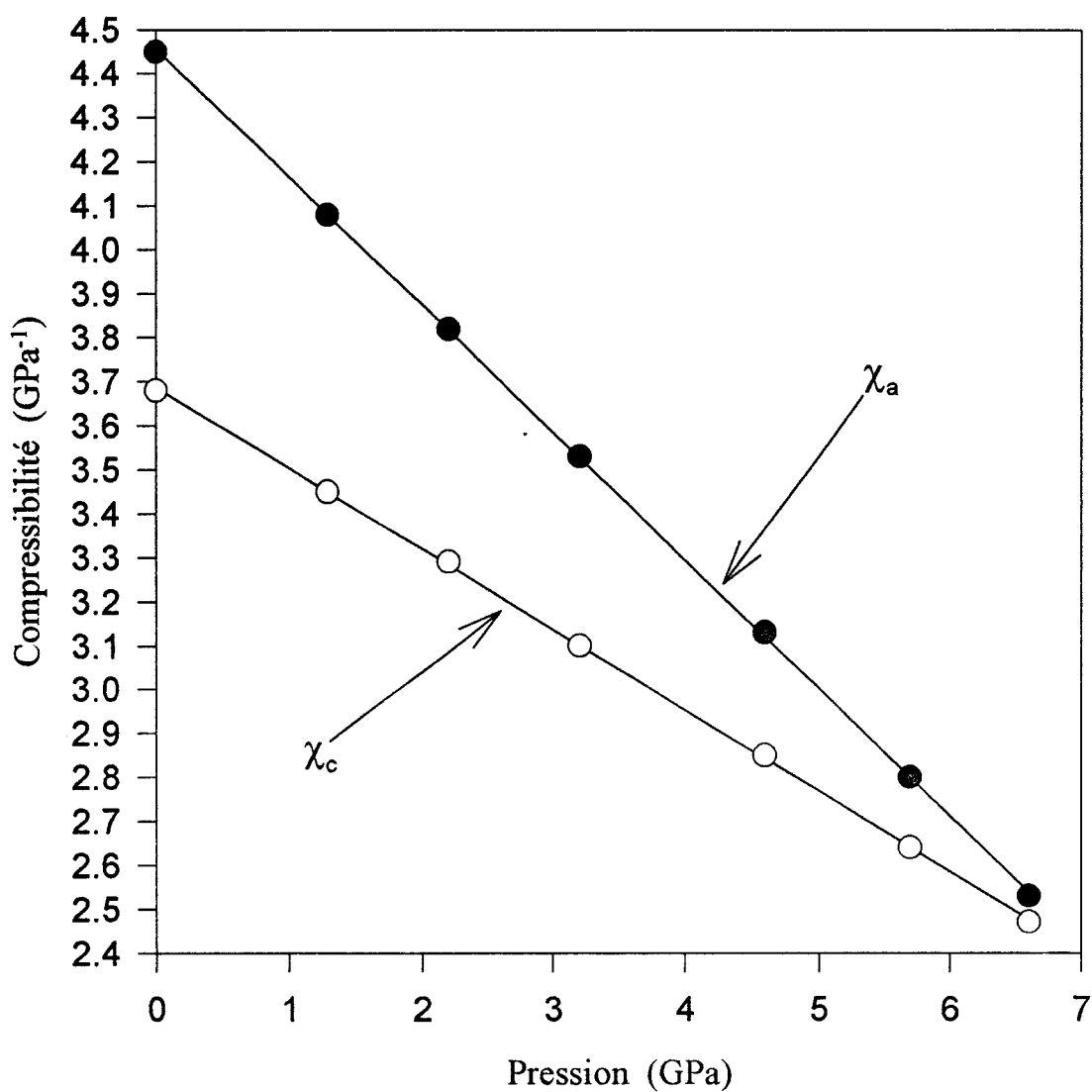
II-2-1- Compressibilité linéaire :

Les compressibilités linéaires suivant \bar{a} et \bar{c} sont définies par :

$$\chi_a = \frac{-1}{a} \frac{da}{dP} \quad \chi_c = \frac{-1}{c} \frac{dc}{dP}$$

Nous avons calculé leurs valeurs à partir du tableau D1

Pression (GPa)	0.0	1.3	2.2	3.2	4.6	5.7	6.6
χ_a (GPa ⁻¹)	4.45×10^{-3}	4.08×10^{-3}	3.82×10^{-3}	3.53×10^{-3}	3.13×10^{-3}	2.80×10^{-3}	2.53×10^{-3}
χ_c (GPa ⁻¹)	3.68×10^{-3}	3.45×10^{-3}	3.29×10^{-3}	3.10×10^{-3}	2.85×10^{-3}	2.64×10^{-3}	2.47×10^{-3}



On peut remarquer que χ_a et χ_c décroissent linéairement avec la pression. Si la compressibilité de l'axe \bar{a} est supérieure à celle de \bar{c} , l'écart s'amenuise

considérablement ralentissant ainsi l'évolution de la distorsion tétragonale

$$\eta = \frac{c}{a}$$

II-2-2- Compression volumique :

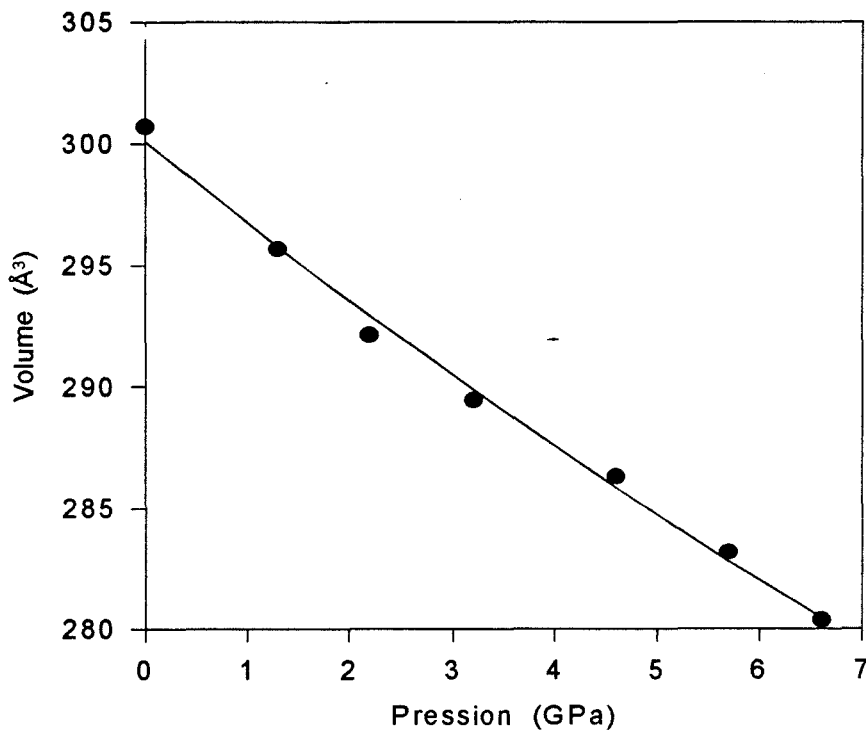
Nous avons ajusté l'évolution du volume de la maille cristalline en fonction de la pression à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan au premier ordre :

$$V(P) = V(0) \left(1 + \frac{B'_0}{B_0} P \right)^{\left(-\frac{1}{B_0} \right)}$$

où B_0 : module de compression volumique isotherme à $P=0$

$$B_0 = \chi_v^{-1}$$

B'_0 : dérivée première du module de compression volumique à $P=0$



L'ajustement par moindres carrés donnent des résultats qui diffèrent de ce que l'on trouve dans la littérature :

références	†	[11]	[4]	[12]
	0 - 6.6 GPa	0 - 15.1 GPa	0 - 4 GPa	0 - 18 GPa
B_0 (GPa)	88 ± 3	96 ± 10	87	96
B'_0	3	6.3		4

† notre travail

Ceci est probablement dû au faible nombre de points dont nous disposons ainsi qu'à l'intervalle d'étude (en pression) qui reste relativement étroit. Il faut néanmoins noter une certaine disparité parmi les valeurs des différents auteurs.

II-3- Affinement de la structure :

Le protocole d'affinement est identique à celui décrit au chapitre B. Les réflexions pour lesquelles l'intensité $I < \sigma(I)$ ont été considérées comme éteintes et ont été définitivement écartées. Les paramètres qui ont été affinés sont : le facteur d'échelle, les positions atomiques, le facteur d'extinction isotrope et les facteurs d'agitation thermique. Il est à noter que ces derniers sont considérablement influencés par les erreurs de correction d'absorption. Nous avons fixé à zéro l'un des termes diagonaux du tenseur d'agitation thermique de l'atome de soufre car il avait tendance à devenir négatif au cours de l'affinement.

Trois schémas de pondération ont été successivement testés :

- (1)- pondération unité
- (2)- pondération amenant à un affinement dit "robuste-résistant"

suggéré par Prince et al.[13] et Prince [14].

(3)- pondération en $1/\sigma^2 (F_0)$

II-3-1 Etude structurale à P=0 :

La structure cristalline de l'échantillon dans la cellule Merrill-Bassett fut résolue, dans un premier temps à P=0. Cet affinement a permis de comparer les résultats obtenus dans ces conditions expérimentales particulières à ceux rapportés dans le chapitre B. Les différences s'expliquent par la moindre qualité des données enregistrées avec la cellule, et le manque de réflexions de hauts indices : ici l'angle de Bragg θ est limité à 40° .

Le tableau D2 met en évidence l'amélioration apportée par notre programme de correction d'absorption (amélioration sensible des incertitudes et des facteurs de confiance).

Remarque : il est important, si l'on veut suivre l'évolution sous pression des paramètres structuraux, d'enregistrer la structure à P=0 dans les mêmes conditions expérimentales.

II-3-2- Etude structurale sous pression :

L'affinement a été réalisé pour sept valeurs de la pression dans l'intervalle 0 - 6.6 GPa. La pondération en $1/\sigma^2 (F_0)$ a été retenue pour l'intégralité de cette étude. Le tableau D3 présente les résultats de ces différents ajustements. Le facteur d'agitation du soufre U(2,2) qui avait tendance à devenir négatif a été fixé à zéro.

La qualité de l'affinement se dégrade avec la pression : en effet, la maille cristalline se comprime, les angles de Bragg des différents plans réticulaires augmentent ; le nombre de réflexions perdues du fait du bâti de la cellule va croissant.

Nous avons suivi (figure D7-a) la variation de la coordonnée x du soufre caractérisant la déformation des tétraèdres : elle évolue vers la valeur idéale de 0.25. On peut noter la moins bonne qualité des résultats obtenus avec la pondération unité (figure D7-b).

On vérifie le déplacement de l'anion en contrôlant la distance qui le sépare des deux cations : Cu-S et Ga-S (figure D8).

L'évolution des distances interatomiques et des différents angles dans les groupements tétraédriques est représentée sur les figures D8 et D9.

Les erreurs maximales commises sur les valeurs des angles de la figure (D9) et des distances interatomiques de la figure (D8) sont respectivement de 0.02° et de 0.008\AA .

Sur ces deux figures (D8) et (D9), les centres Ga, Cu et S des trois tétraèdres sont les atomes Ga3, Cu4 et S7 de la figure (D10).

La coordonnée x du Soufre (nommé communément u), est le paramètre structural pertinent si l'on veut comparer la largeur de la bande interdite d'un composé ternaire à son analogue binaire.

		Sans correction d'absorption	Avec correction d'absorption
facteur d'échelle		0.4666 (35)	0.5166 (9)
	X	0.0	0.0
	Y	0.0	0.0
	Z	0.5	0.5
Ga	U(1,1)	0.0133 (21)	0.0048 (5)
	U(2,2)	0.0133	0.0048
	U(3,3)	0.0133 (17)	0.0051 (4)
	U(1,2)	0.0	0.0
	U(1,3)	0.0	0.0
	U(2,3)	0.0	0.0
	X	0.0	0.0
	Y	0.0	0.0
	Z	0.0	0.0
Cu	U(1,1)	0.0229 (29)	0.0126 (7)
	U(2,2)	0.0229	0.0126
	U(3,3)	0.0210 (23)	0.0128 (5)
	U(1,2)	0.0	0.0
	U(1,3)	0.0	0.0
	U(2,3)	0.0	0.0
	X	-0.2556 (12)	0.2567 (3)
	Y	0.250	0.25
	Z	0.125	0.125
S	U(1,1)	0.0382 (49)	0.0119 (9)
	U(2,2)	0.0	0.0
	U(3,3)	0.0119 (29)	0.0053 (7)
	U(1,2)	0.0	0.0
	U(1,3)	0.0	0.0
	U(2,3)	0.0010 (25)	0.0016 (6)
Giso		0.061 (11)	0.054 (2)
No		155	155
Nv		10	10
S		20.99	4.90
R1		0.064	0.027
R2		0.088	0.021
R3		0.078	0.040
R4		1.058	0.042

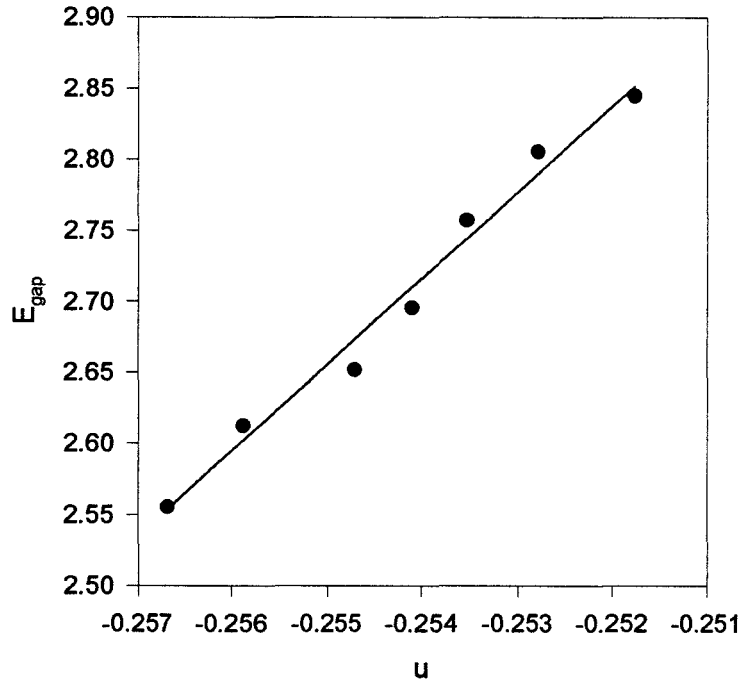
Tableau D2

G_{iso} désigne le coefficient d'extinction isotrope

$N_0, N_V, S, R_1, R_2, R_3, R_4$ sont définis p61

	P=0.0 GPa	P=1.3 GPa	P=2.2 GPa	P=3.2 GPa	P=4.6 GPa	P=5.7 GPa	P=6.6 GPa
facteur	0.5166 (9)	0.5134 (13)	0.6412 (28)	0.6442 (26)	0.6622 (29)	0.6593 (29)	0.6635 (33)
d'échelle							
Ga							
X	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Y	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Z	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
U(1,1)	0.0048 (5)	0.0049 (9)	0.0048 (14)	0.0043 (13)	0.0052 (14)	0.0048 (16)	0.0049 (24)
U(2,2)	0.0048	0.0049	0.0048	0.0043	0.0052	0.0048	0.0049
U(3,3)	0.0051 (4)	0.0051 (7)	0.0059 (10)	0.0068 (10)	0.0053 (11)	0.0046 (12)	0.0052 (20)
U(1,2)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
U(1,3)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
U(2,3)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Cu							
X	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Y	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Z	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
U(1,1)	0.0126 (7)	0.0122 (11)	0.0121 (17)	0.0111 (16)	0.0116 (18)	0.0117 (20)	0.0110 (31)
U(2,2)	0.0126	0.0122	0.0121	0.0111	0.0116	0.0117	0.0110
U(3,3)	0.0128 (5)	0.0131 (9)	0.0128 (13)	0.0139 (13)	0.0126 (14)	0.0114 (16)	0.0122 (25)
U(1,2)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
U(1,3)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
U(2,3)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
S							
X	-0.2567 (3)	-0.2559 (5)	-0.2547 (7)	-0.2541 (7)	-0.2535 (8)	-0.2528 (9)	-0.2518 (15)
Y	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
Z	0.125	0.125	0.125	0.125	0.125	0.125	0.125
U(1,1)	0.0119 (9)	0.0109 (14)	0.0152 (27)	0.0157 (25)	0.0150 (26)	0.0148 (25)	0.0129 (29)
U(2,2)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
U(3,3)	0.0053 (7)	0.0084 (11)	0.0061 (17)	0.0068 (15)	0.0068 (17)	0.0055 (17)	0.0062 (21)
U(1,2)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
U(1,3)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
U(2,3)	0.0016 (6)	0.0020 (11)	0.0010 (15)	0.0014 (15)	0.0017 (19)	0.0013 (22)	0.0015 (38)
Giso	0.054 (2)	0.050 (4)	0.070 (6)	0.055 (5)	0.049 (5)	0.033 (4)	0.025 (4)
No	155	137	128	126	120	127	119
Nv	10	10	10	10	10	10	10
S	4.90	8.42	14.09	12.76	13.89	13.18	15.82
R1	0.027	0.036	0.048	0.048	0.049	0.051	0.052
R2	0.021	0.029	0.045	0.041	0.044	0.044	0.049
R3	0.040	0.050	0.080	0.075	0.078	0.075	0.080
R4	0.042	0.058	0.089	0.083	0.088	0.087	0.096

Tableau D3



Nous avons établi une loi d'évolution du gap en ajustant les points de la figure ci-dessous avec un polynôme de régression de degré 1 :

$$E_g = 18.15 + 60.76u$$

Les valeurs de E_g ont été calculées à partir de la relation $E_g(P)$ étudiée dans le chapitre E.

III- Discussion :

Les transitions de phases sous pression qui surviennent dans la famille de la chalcopirite, ont été étudiées par diffraction des rayons X [11,12] ou par diffusion Raman [15,16].

Les résultats que nous venons de présenter, nous indiquent que les cations tendent sous pression à avoir un rôle équivalent vis à vis de l'anion : les distances

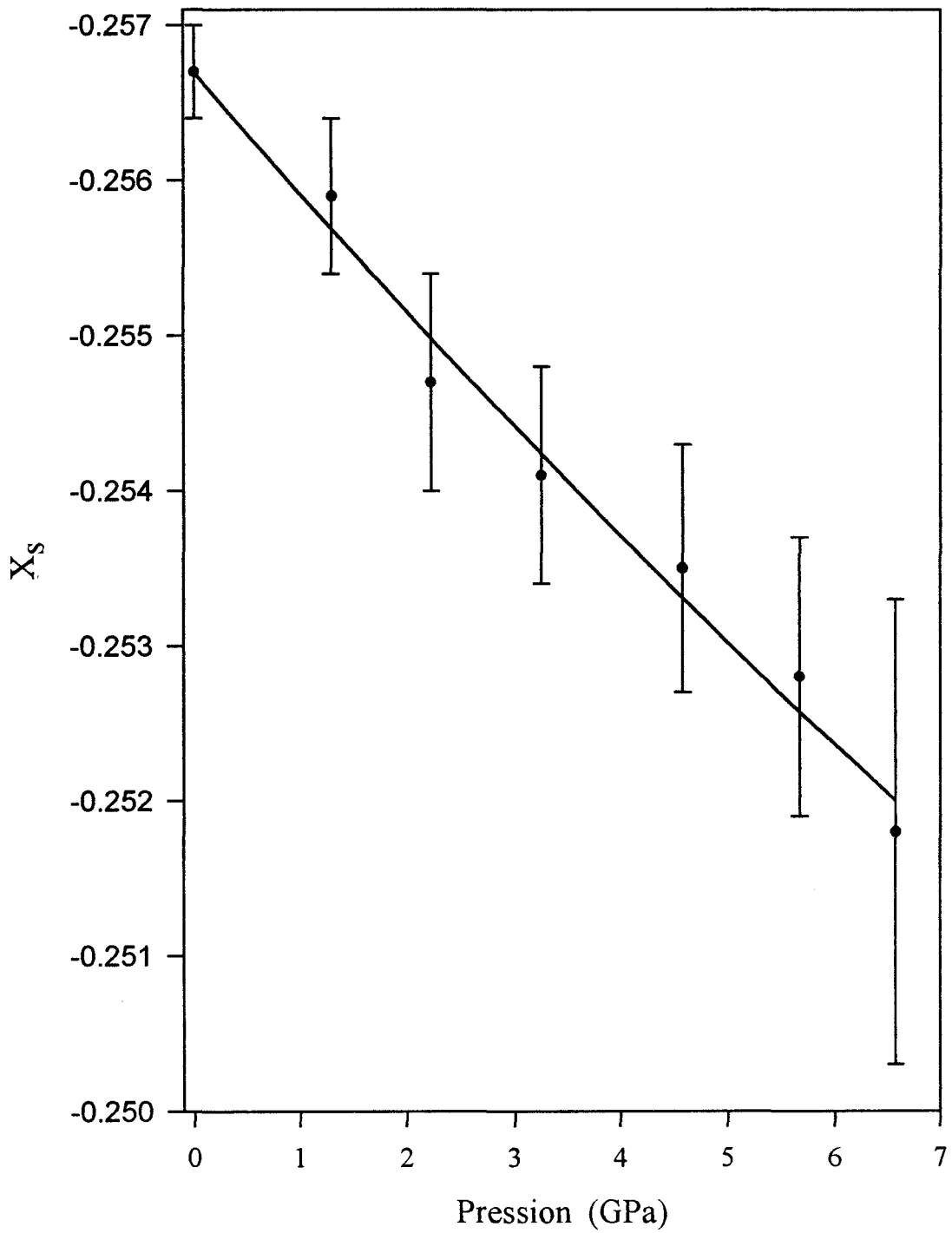


Figure D7-a
Pondération $\sigma(I)$

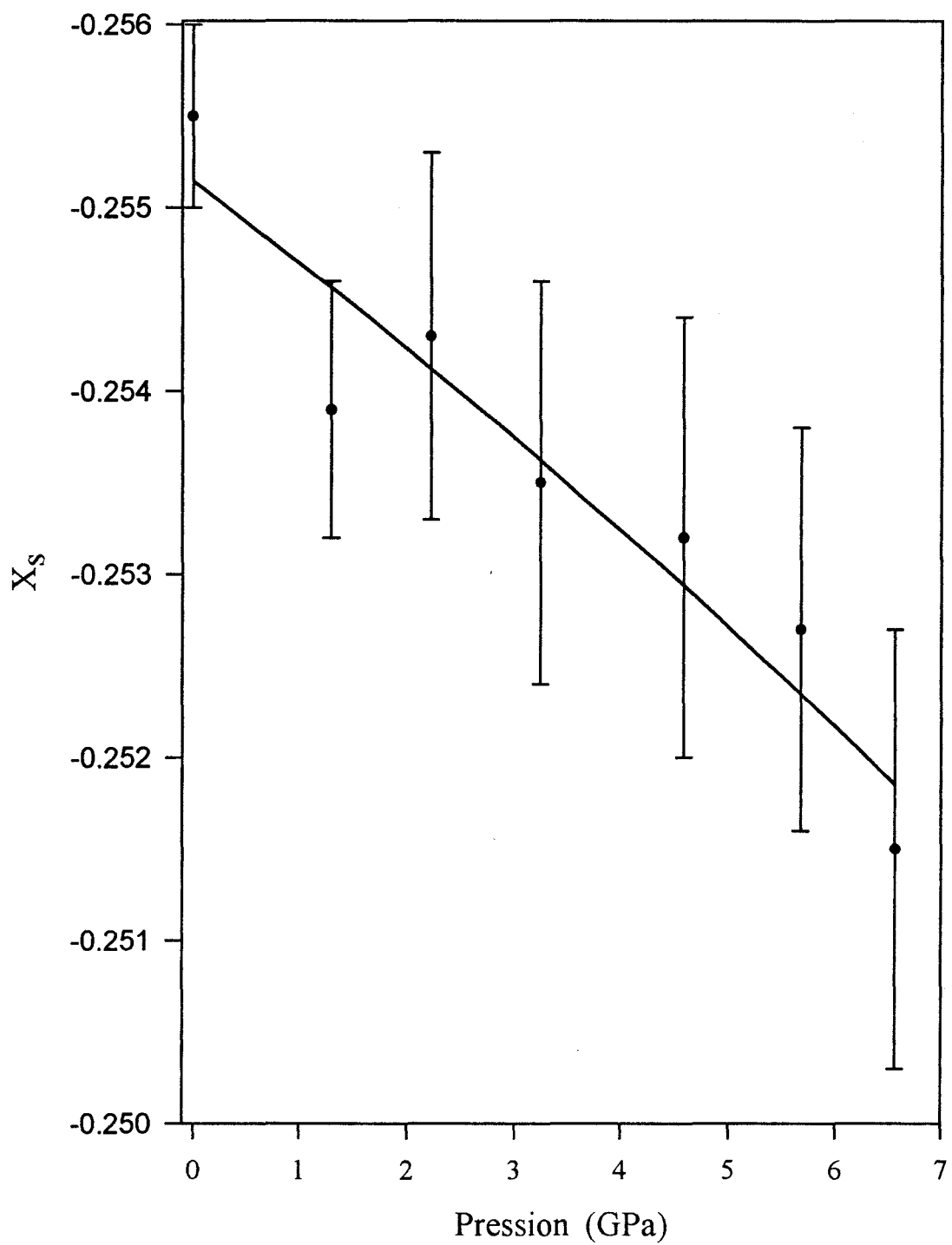


Figure D7-b

Pondération unité

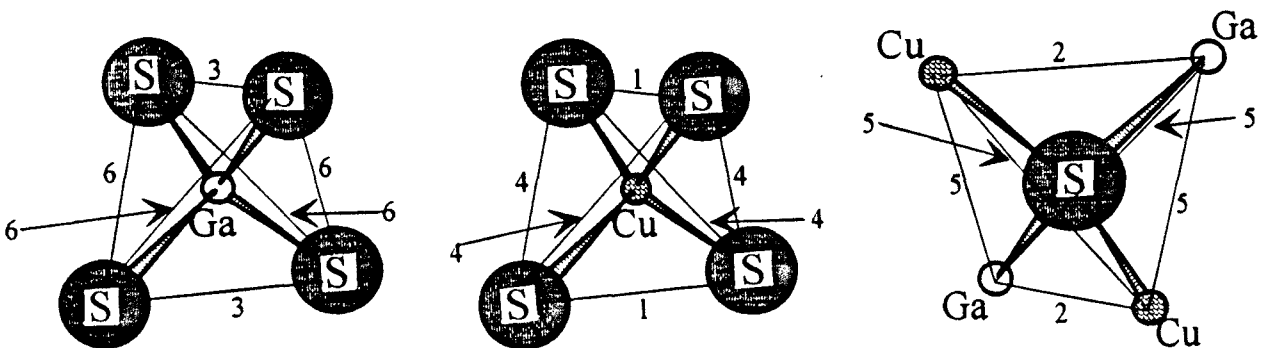
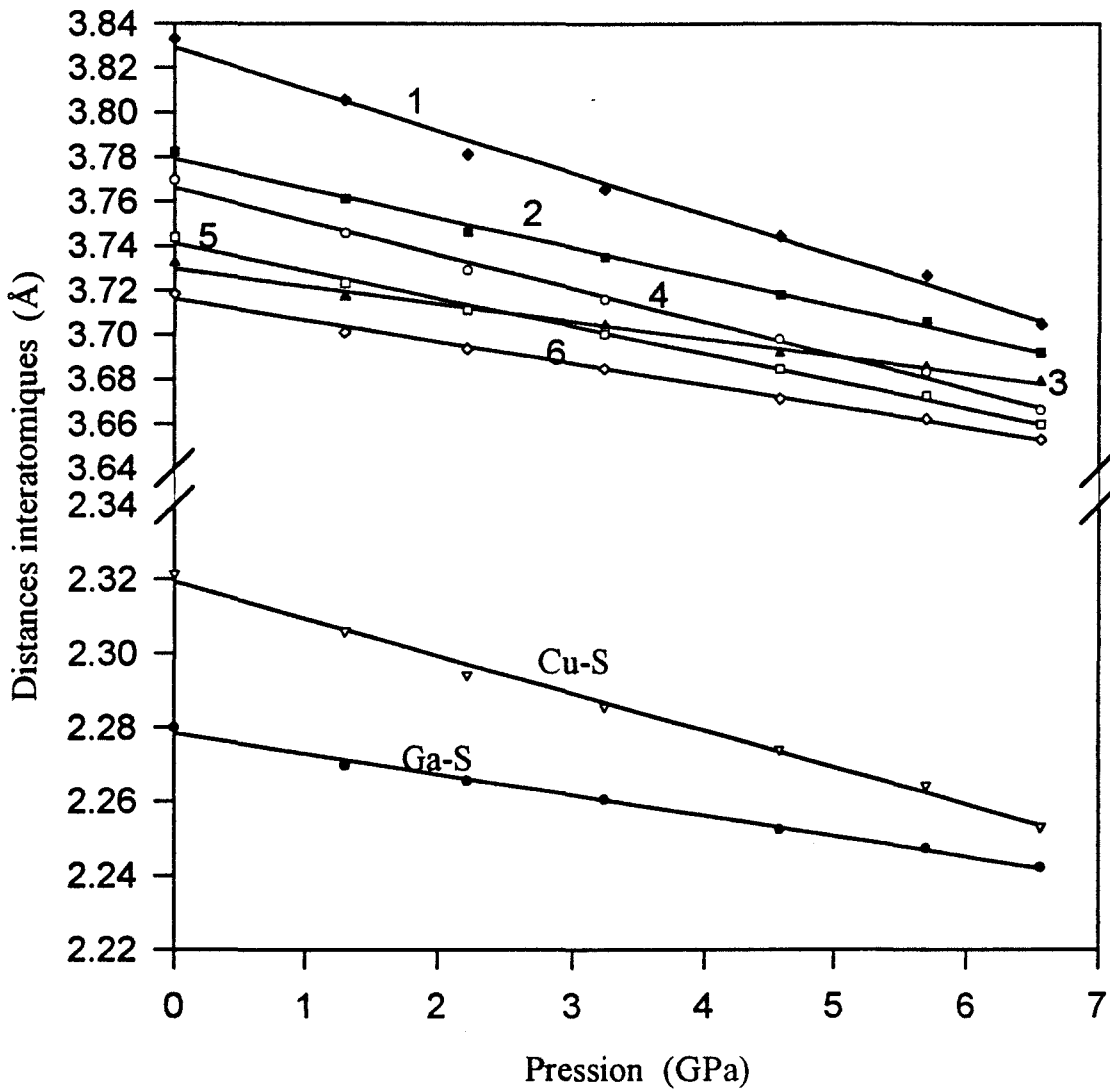


Figure D8

Distances interatomiques dans le groupement tétraédrique

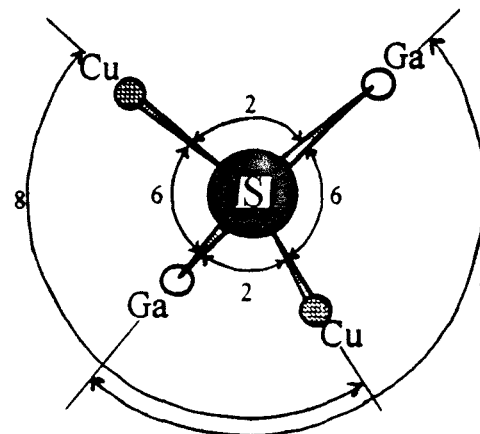
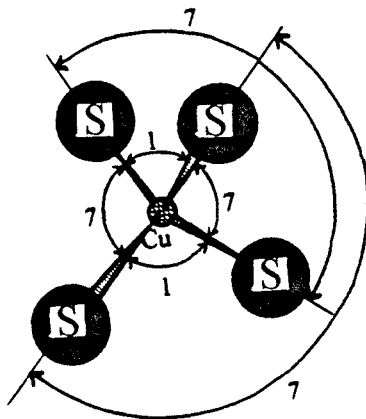
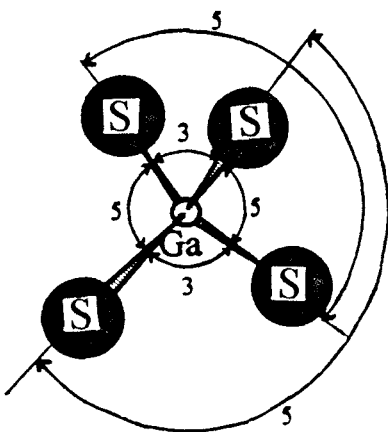
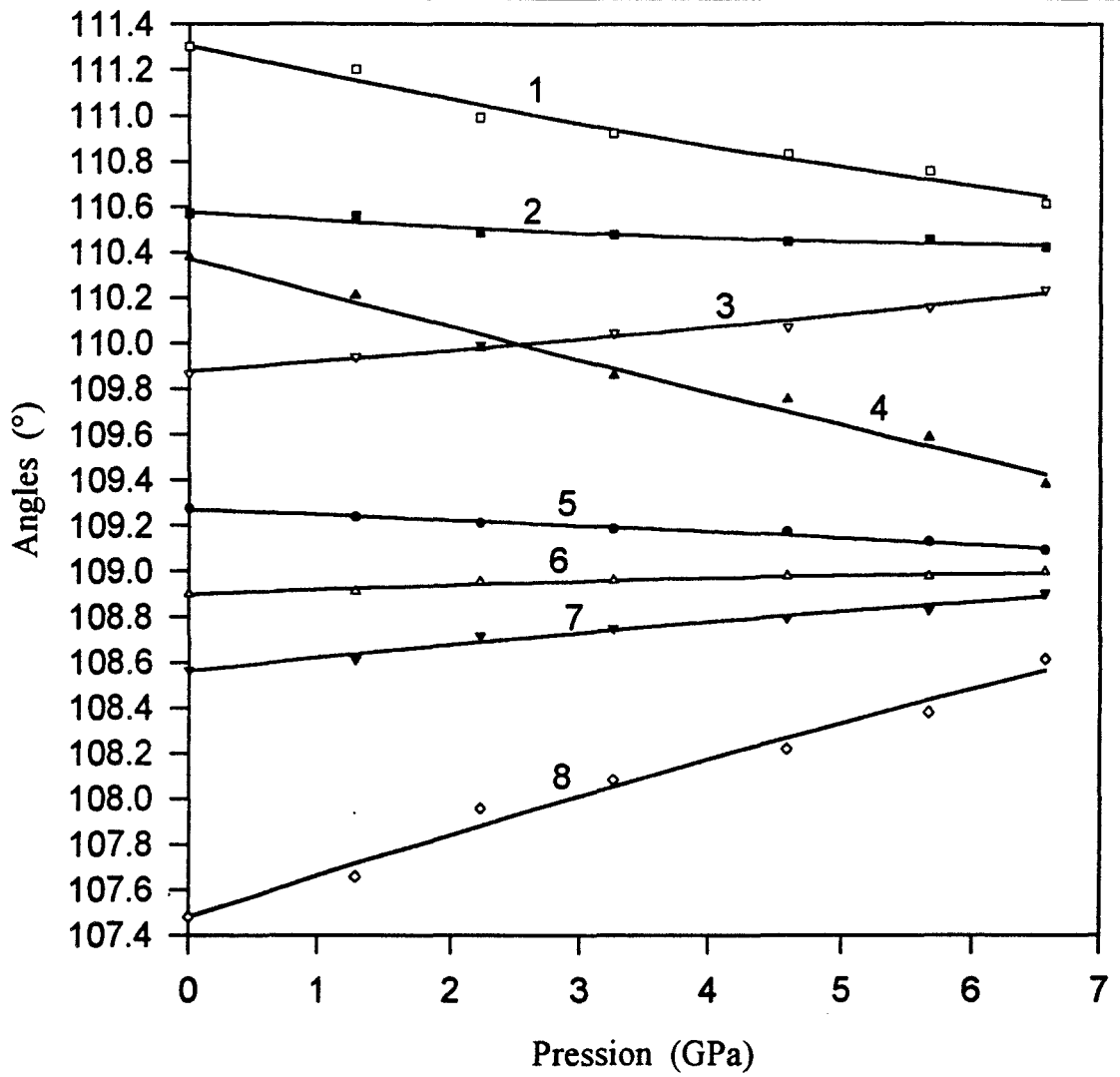


Figure D9

Angles entre liaisons

dans le groupement tétraédrique

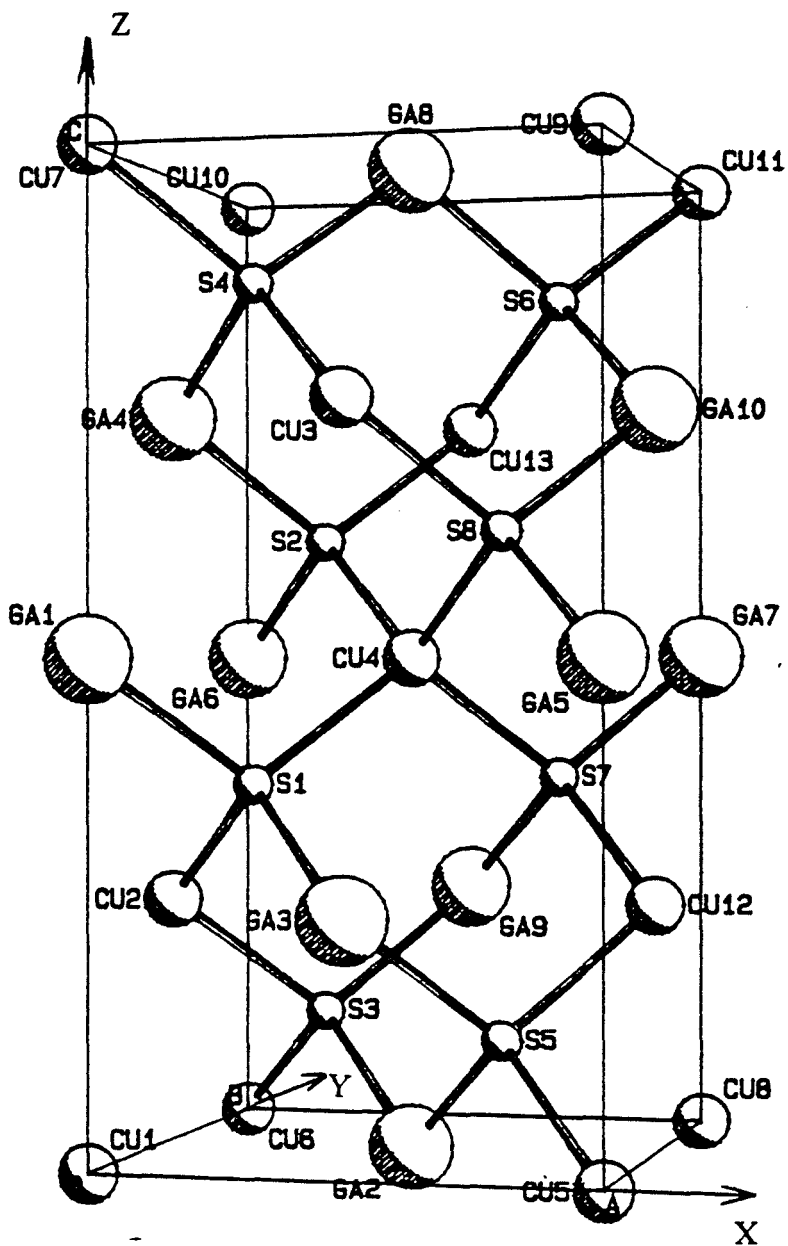


Figure D10

Maille élémentaire

Cu-S et Ga-S semblent évoluer vers la même valeur. La distorsion tétragonale $\eta = c/a$ augmente et tend à se rapprocher de la valeur 2 correspondant à un réseau cubique formé d'un seul type de cation. Nous reviendrons sur la transition de phase à la fin du chapitre E : nous présenterons des microphotographies de l'échantillon prises à différentes pressions entre 0 et 23GPa.

Dans ce chapitre, nous avons pu évaluer la variation sous pression des paramètres de la maille élémentaire, des distances et des angles interatomiques. Ces résultats obtenus entre 0 et 6.6 GPa semblent en accord avec une évolution de la structure cristalline vers une phase du type NaCl : le réseau tend à devenir cubique.

Nous avons déterminé les compressibilités isothermes des axes a et c ainsi que leur évolution sous pression. Nous avons fait une estimation du module de compression volumique isotherme à P=0.

D'après Jaffe et Zunger, "l'anomalie du gap" rencontrée dans la famille de la chalcopyrite est liée en partie à la valeur du paramètre u. En comparant les résultats de ce chapitre à ceux de l'étude de l'absorption optique (chap E), nous avons quantifié l'influence de ce paramètre u.

Références du chapitre D

1. A. Jayaraman, *Reviews of Modern Physics* **55**, 65 (1983).
2. R.M. Hazen and L.W. Finger, *Comparative Crystal Chemistry.*, Jhon Wiley and sons, New York.
3. J.E. Jaffe and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **27**, 5176 (1983).
4. K. Takarabe, K. Kawai, K. Wakamura, S. Minomura and N. Yamamoto, *Journal of Crystal Growth* **99**, 766 (1990).
5. L. Merrill and W.A. Bassett, *Rev. Scien. Instrum.* **45**, 290 (1974).
6. R.A. Forman, G.J. Piermarini, J.D. Barnett and S. Block, *Science* **176**, 284 (1972).
7. G.J. Piermarini, S. Block, J.D. Barnett and R.A. Forman, *J. Appl. Phys.* **46**, 2774 (1975).
8. W.C. Hamilton, *International Tables for X-ray Crystallography* **4**, kynoch Press, Birmingham 273 (1974).
9. H.E. King and L.W. Finger, *J. Appl. Cryst.* **12**, 374 (1979).
10. L.W. Finger and H. King, *Amer. Mineral.* **63**, 337 (1978).
11. A. Werner, H.D. Hochheimer and A. Jayaraman, *Phys. Rev.* **B23**, 3836 (1981).
12. J. Gonzalez, E. Moya, T. Tinoco, A. Polian and J.P. Itie, *sous presse*.
13. E. Prince, W.L. Nicholson and J.A. Buchanan, *Amer. Cryst. Assoc. Programs and Abstracts* **5**, 67 (1977).
14. E. Prince, *Amer. Cryst. Assoc. Programs and Abstracts* **6**, 37 (1978).
15. C. Carlone, D. Olego, A. Jayaraman and M. Cardona, *Phys. Rev.* **B22**, 3877 (1980).
16. J. Gonzalez, B.J. Fernandez, J.M. Besson, M. Gauthier and A. Polian, *Phys. Rev.* **B46**, 15092 (1992).

Chapitre E

Propriétés optiques du CuGaS₂ sous pression

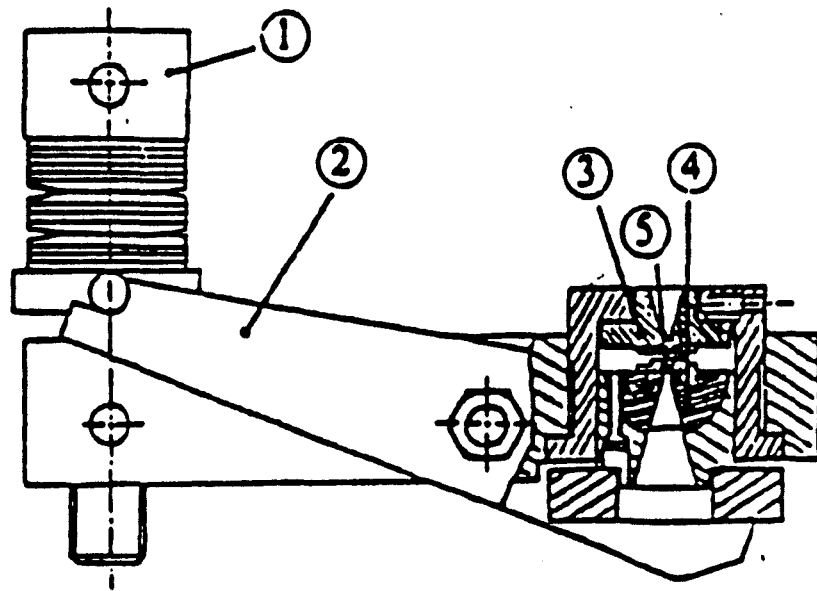
I- Technique expérimentale :

I-1- Dispositif de génération de la pression :

Afin de réaliser des mesures sous pression de l'absorption optique du composé CuGaS_2 , nous avons eu recours à une cellule à enclumes de diamant de type Block et Piermarini. Si depuis 1950 de nombreux types de cellules se sont développés, celle-ci est particulièrement bien adaptée aux études de propriétés optiques. Le parfait alignement des deux diamants qu'elle renferme la rend particulièrement performante puisqu'elle permet d'atteindre des pressions de l'ordre de 50GPa.

Le principe de fonctionnement demeure cependant relativement simple (fig E1). La pression est générée par la mise en rotation de la vis de poussée. La force est transmise au piston par l'intermédiaire du bras de la pince : ce système permet une translation lente du piston évitant ainsi de brusques sauts de pression ; en outre, la géométrie du levier augmente d'un facteur 2 la force appliquée. Le coeur du dispositif est constitué de deux diamants placés en regard, l'un d'entre eux est fixe, le second est solidaire du piston.

Comme lors de l'étude de la structure cristalline sous pression (chap D), on intercale entre les deux enclumes diamant un joint métallique percé d'un trou définissant le volume expérimental dans lequel sont placés l'échantillon à étudier, le liquide transmetteur de pression (méthanol-éthanol 4:1), des billes de rubis nécessaires à la calibration de la pression (technique de la fluorescence du rubis).



- 1- Vis de poussée
- 2- Bras de la pince
- 3- Support de diamant fixe
- 4- Support de diamant hémisphérique
- 5- diamants

Figure E1

Cellule à enclumes de diamant du type Block et Piermarini

I-2- Dispositif de mesure de la transmittance :

Le dispositif employé pour mesurer la transmittance d'un échantillon est schématisé sur la figure (E2). L'échantillon de CuGaS_2 , à l'intérieur de la cellule, est placé au point de focalisation de l'objectif d'un microscope ; il est soumis au rayonnement non polarisé d'une lampe spectrale (quartz-iode-tungstène).

Un premier diaphragme est placé entre la source et la lentille L_1 . L'objectif de microscope en forme l'image dans le plan de l'échantillon (cette image, plus petite que l'échantillon, a alors un diamètre d'environ $30\mu\text{m}$).

Un second diaphragme situé entre les lentilles L_2 et L_3 prélève une partie de l'image du premier diaphragme assurant que seule la partie centrale du spot est analysée (on supprime ainsi une partie de la lumière parasite). Enfin, la lentille L_3 focalise le rayonnement sur la fente d'entrée d'un spectromètre Spex à simple monochromateur.

La largeur de cette fente a été fixée à $50\mu\text{m}$, ce qui correspond à une résolution, en énergie, inférieure à 1meV pour l'intervalle d'étude qui nous concerne.

La transmittance apparente d'une substance est donnée par :

$$T(\lambda) = \frac{I_T(\lambda)}{I_0(\lambda)}$$

λ désigne la longueur d'onde du rayonnement

I_T représente l'intensité du faisceau transmis par l'échantillon.

I_0 est l'intensité de référence. Elle est mesurée à travers le mélange

méthanol-éthanol, juste à côté de l'échantillon, en déplaçant la cellule perpendiculairement au faisceau.

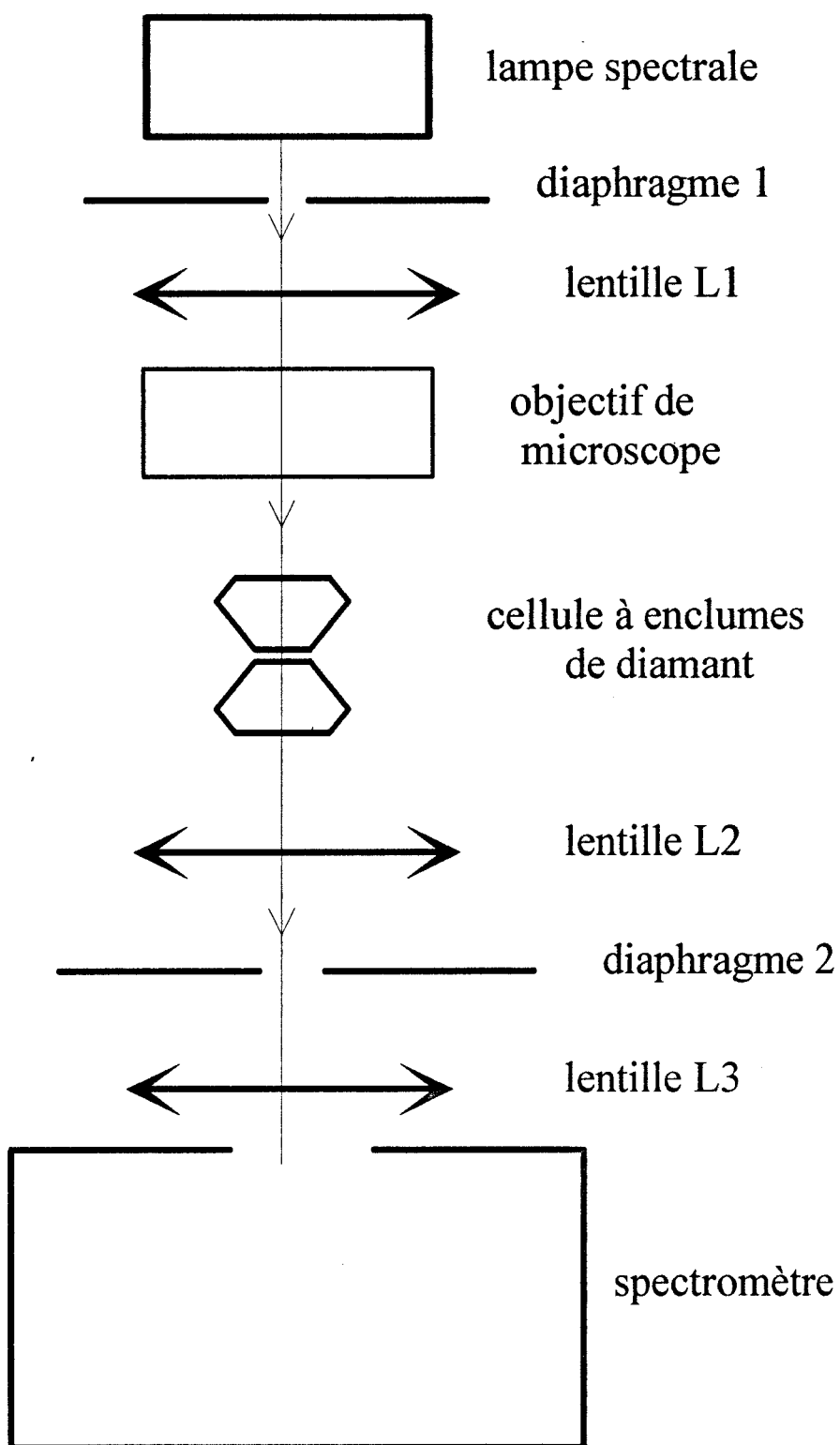


Figure E2

Dispositif de mesure de la transmittance

Caractéristiques de l'échantillon :

L'échantillon de CuGaS_2 que l'on a utilisé dans cette étude, a été préparé de la manière décrite dans le chapitre D (& I-3). Il se présente sous la forme d'une lame à faces parallèles de $20\mu\text{m}$ d'épaisseur et de $150\mu\text{m}$ de dimension transversale.

II- Expression du coefficient d'absorption :

II-1- Transmittance théorique :

Le schéma (figure E3) représente un échantillon sous forme de lame à faces parallèles d'épaisseur "d", de coefficient d'absorption " α " et de réflectivité R. Un rayon lumineux d'intensité I_0 , qui atteint une première fois l'interface entre le milieu extérieur et le cristal se décompose en un rayon réfléchi d'intensité RI_0 et un rayon réfracté d'intensité $(1 - R)I_0$. Ce dernier subit alors des réflexions multiples à l'intérieur de la lame.

L'intensité du premier rayon transmis par le cristal est donnée par :

$$\begin{aligned} I_1 &= (1 - R)(1 - R)I_0e^{-\alpha d} \\ &= (1 - R)^2 I_0e^{-\alpha d} \end{aligned}$$

De même pour le deuxième rayon transmis :

$$I_2 = (1 - R)^2 e^{-\alpha d} (R^2 e^{-2\alpha d}) I_0$$

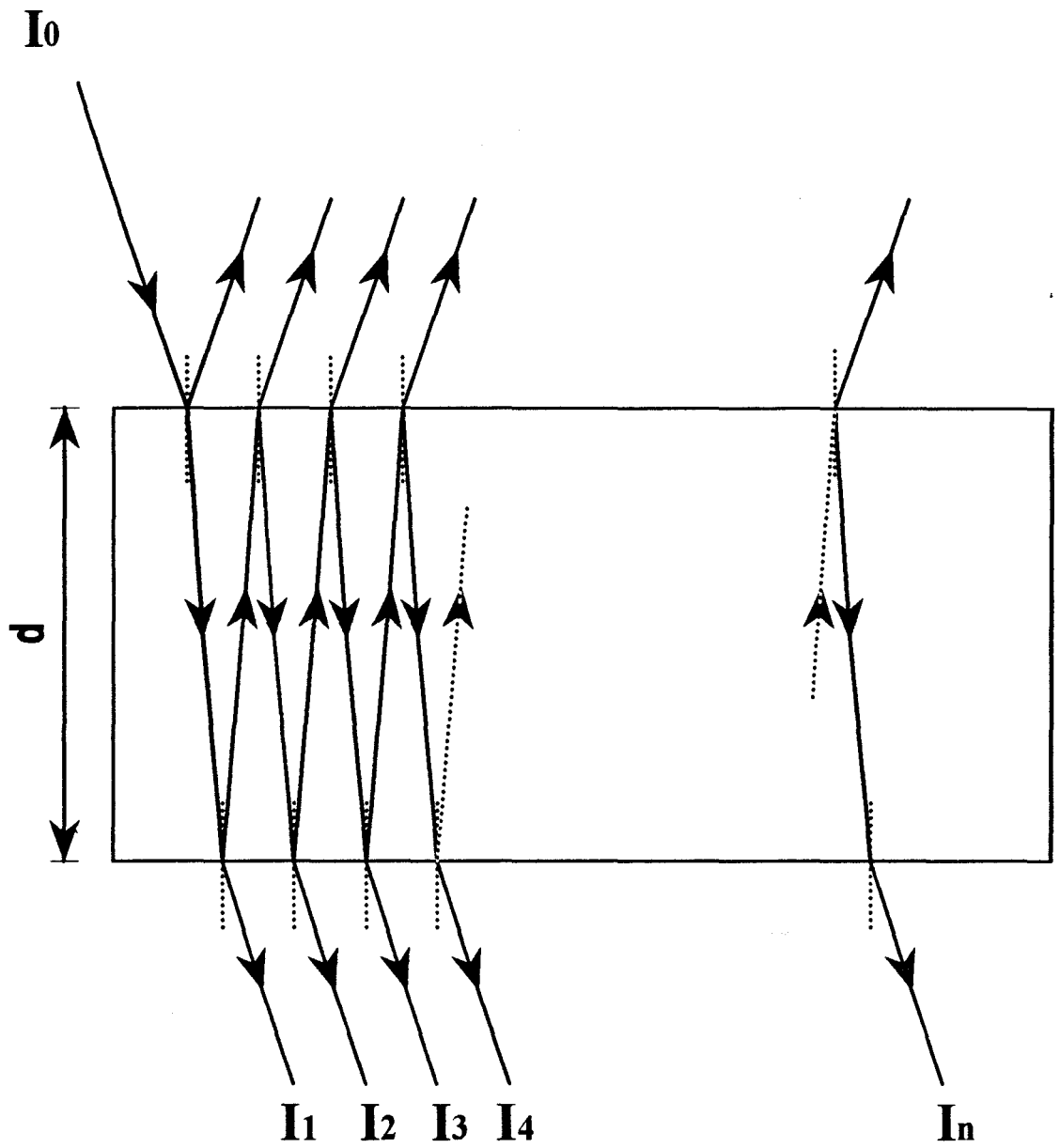


Figure E3

Lumière transmise par un échantillon à faces parallèles

En généralisant :

$$I_n = (1-R)^2 e^{-\alpha d} (R^2 e^{-2\alpha d})^{n-1} I_0$$

L'intensité totale transmise par l'échantillon s'exprime comme :

$$I_T = \sum_n I_n = I_0 (1-R)^2 e^{-\alpha d} \sum_{n=0} (R^2 e^{-2\alpha d})^n$$

On obtient finalement [1] :

$$I_T = \frac{I_0 (1-R)^2 e^{-\alpha d}}{1 - R^2 e^{-2\alpha d}}$$

La transmittance apparente s'exprime alors simplement :

$$T = \frac{I_T}{I_0} = \frac{(1-R)^2 e^{\alpha d}}{(e^{\alpha d})^2 - R^2} \quad (\text{E II-1})$$

II-2- Facteur de correction géométrique :

En général, à basse énergie loin en deçà du front d'absorption de l'échantillon, il subsiste une absorption résiduelle. La valeur de la transmittance établie ci-dessus n'est jamais atteinte.

Cette anomalie que l'on rencontre régulièrement dans les mesures optiques sur des échantillons transparents est due aux défauts présents dans le cristal réel, à la diffusion de la lumière aux interfaces etc...

On introduit un facteur géométrique A qui rend compte de ce phénomène. Il est défini comme suit :

$$T_{th} = A \cdot T_{exp} \quad (E II-2)$$

où T_{th} représente la valeur théorique de la transmittance calculée à partir de la relation (E II-1)

T_{exp} est la valeur réelle de la transmittance mesurée au cours de l'expérience.

La valeur de ce coefficient est déterminée pour chaque pression à partir de la valeur de la transmittance mesurée à basse énergie c'est-à-dire dans la zone de transparence, et de la valeur théorique :

$$T_{th_{\alpha=0}} = \frac{(1-R)^2}{1-R^2}$$

II-3- Lumière parasite :

De la lumière parasite vient perturber les mesures dans le domaine des absorptions élevées. En effet, pour les fortes absorptions, T_{par} (transmittance due à la lumière parasite) devient du même ordre de grandeur que la transmittance de l'échantillon. Il convient de mesurer T_{par} et de la retrancher à T_{exp} .

La valeur de T_{par} est prise comme la moyenne de la transmittance minimale à haute énergie .

On peut remarquer, dans le tableau ci-dessous, que la transmittance parasite augmente régulièrement avec la pression.

Pression (GPa)	Transmittance parasite
0	0.0011
0.164	0.0023
1.041	0.0021
1.918	0.0026
2.466	0.0026
3.671	0.0036
4.493	0.0074
8.822	0.0229

Ceci s'explique simplement : dans la zone d'opacité de l'échantillon, la transmittance est directement sensible à la variation de l'intensité de référence. Or, lorsque la pression augmente, le front d'absorption et par conséquent la zone d'opacité où l'on mesure la transmittance parasite (T_{par}), se déplacent vers les hautes énergies. L'intervalle d'étude coïncide alors avec l'une des extrémités du spectre d'émission de la lampe. L'intensité de référence I_0 diminue et la transmittance parasite ($T_{par} = \frac{I_T(\approx 0)}{I_0}$) augmente.

On déduit des équations (E II-1) et (E II-2) :

$$A.(T_{exp} - T_{par}) = \frac{(1 - R)^2 e^{\alpha d}}{(e^{\alpha d})^2 - R^2}$$

Ceci conduit à la résolution d'une équation du second degré en $X = e^{\alpha d}$:

$$A.(T_{\text{exp}} - T_{\text{par}})X^2 - (1 - R)^2 X - A.(T_{\text{exp}} - T_{\text{par}})R^2 = 0$$

$$X = \frac{(1 - R)^2 \pm \sqrt{(1 - R)^4 + 4 A^2.(T_{\text{exp}} - T_{\text{par}})^2 R^2}}{2 A.(T_{\text{exp}} - T_{\text{par}})}$$

Comme $X = e^{\alpha d} > 0$ on obtient alors :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln(Y + \sqrt{Y^2 + R^2}) \quad (\text{E II - 3 - 1})$$

$$\text{avec } Y = \frac{(1 - R)^2}{2 A.(T_{\text{exp}} - T_{\text{par}})}$$

Au cours de l'expérience, l'échantillon est plongé dans un mélange méthanol-éthanol. La réflectivité à l'interface liquide-cristal est donné par :

$$R = \left(\frac{n - n_0}{n + n_0} \right)^2$$

où n est l'indice de réfraction de CuGaS_2 .

n_0 est l'indice de réfraction du mélange méthanol-éthanol.

II-4- Détermination de l'épaisseur de l'échantillon :

Comme il a déjà été mentionné précédemment, l'échantillon se présente sous la forme d'une lame à faces parallèles d'épaisseur "d". Soumis à un rayonnement électromagnétique sous incidence normale, il donne naissance à un phénomène d'interférences. Ceci est principalement mis en évidence à basse énergie dans la zone de transparence puisque le coefficient d'absorption y est constamment nul.

Deux rayons consécutifs émergeant du cristal sont déphasés de $\varphi = \frac{4\pi nd}{\lambda}$ où n désigne l'indice de réfraction de l'échantillon.

Les interférences seront constructives chaque fois que φ sera un multiple de 2π . Les maxima d'intensités vérifieront la relation suivante :

$$2n_{\lambda}d = k\lambda$$

où n_{λ} représente la valeur de l'indice de réfraction de l'échantillon pour la longueur d'onde λ .

k est l'ordre d'interférence.

Pour un autre maximum :

$$2n_{\lambda}d = (k + \Delta k)\lambda' \quad (\text{E II-4-1})$$

L'ordre d'interférence s'obtient alors par :

$$k = \frac{2n_{\lambda}d}{\lambda} \quad (\text{E II-4-2})$$

En injectant (E II-4-2) dans (E II-4-1), on trouve :

$$d = \frac{\Delta k \lambda \lambda'}{2(n_{\lambda'} \lambda - n_{\lambda} \lambda')}$$

Soit

$$d = \frac{\Delta k}{2\left(\frac{n_{\lambda'}}{\lambda'} - \frac{n_{\lambda}}{\lambda}\right)}$$

La valeur de l'épaisseur "d" de l'échantillon fut déterminée à partir de la figure d'interférences visible dans la zone de transparence de la courbe T(hv).

La dispersion en énergie de l'indice de réfraction de l'échantillon dans la zone de transparence et dans les conditions normales de température et de pression fut tirée des valeurs tabulées par Boyd et al [2].

Pour calculer le coefficient d'absorption, à partir de la relation (E II-3-1), pour différentes valeurs de la pression, il faut connaître l'évolution de l'épaisseur de l'échantillon. L'orientation de ce dernier n'étant pas connue, nous avons eu recours à l'équation d'état de Murnaghan au premier ordre pour un composé isotrope :

$$d(P) = d_0 \left[1 + \frac{B_0}{B_0} P \right]^{(-1/3B_0)}$$

où $d(P)$: épaisseur de l'échantillon à une pression P .

d_0 : épaisseur de l'échantillon à $P=0$.

P : pression exprimée en GPa.

B_0 : module de compression volumique isotherme à $P=0$.

B_0' : dérivée première du module de compression volumique à $P=0$.

Nous avons utilisés les valeurs obtenues lors de l'étude de la structure cristalline sous pression (chap D) :

$$B_0 = 88 \text{ GPa}$$

$$B_0' = 3$$

II-5- Expression de la réflectivité :

La relation (E II-3-1) fait intervenir la réflectivité et par là-même les indices de réfraction du milieu transmetteur et de l'échantillon dont il faut évaluer la dispersion en énergie ainsi que leur évolution avec la pression.

II-5-1- Indice de réfraction du mélange méthanol-éthanol :

Les courbes présentées sur la figure (E4) furent obtenues par M. Gauthier [3] à partir des résultats de Bridgman concernant la variation sous pression du volume du méthanol et de l'éthanol. Il en a déduit la densité du mélange en considérant ce

mélange comme parfait. Il a finalement employé l'équation de Clausius-Mossotti afin de donner une expression de l'indice de réfraction. L'exploitation de ces courbes (figure E4) nous a fourni la valeur de n_0 propre aux différentes pressions. Il est à noter que nous avons, au cours de notre étude, négligé la dispersion de n_0 , comme il est habituel de procéder dans ce genre de travail.

II-5-2- Indice de réfraction du CuGaS₂ :

Les données concernant l'indice de réfraction du CuGaS₂ en fonction de la longueur d'onde du rayonnement incident ont été tabulées par Boyd et al.[2].

La dépendance en pression de n_{CuGaS_2} n'a pas encore, à notre connaissance, fait l'objet d'une étude précise. Nous avons, dès lors, eu recours à un modèle similaire à celui adopté par Strössner et al. [4] pour l'indice de réfraction du GaP.

A la pression ambiante, nous avons ajusté la relation suivante aux points fournis par Boyd et al. :

$$n = \sqrt{1 - Bx_1^{-2} \ln\left(\frac{1 - x_1^2}{1 - x_{1M}^2}\right)}$$

$$\text{avec } x_1 = \frac{E}{E_1} \quad , \quad x_{1M} = \frac{E}{E_{1M}} \quad , \quad B = \frac{k}{a_0 E_1}$$

où k est une constante.

a_0 est un paramètre du réseau exprimé en Bohrs.

E_{1M} est une énergie de coupure. Elle est introduite pour interdire aux branches paraboliques de s'étendre jusqu'à des énergies infinies ce

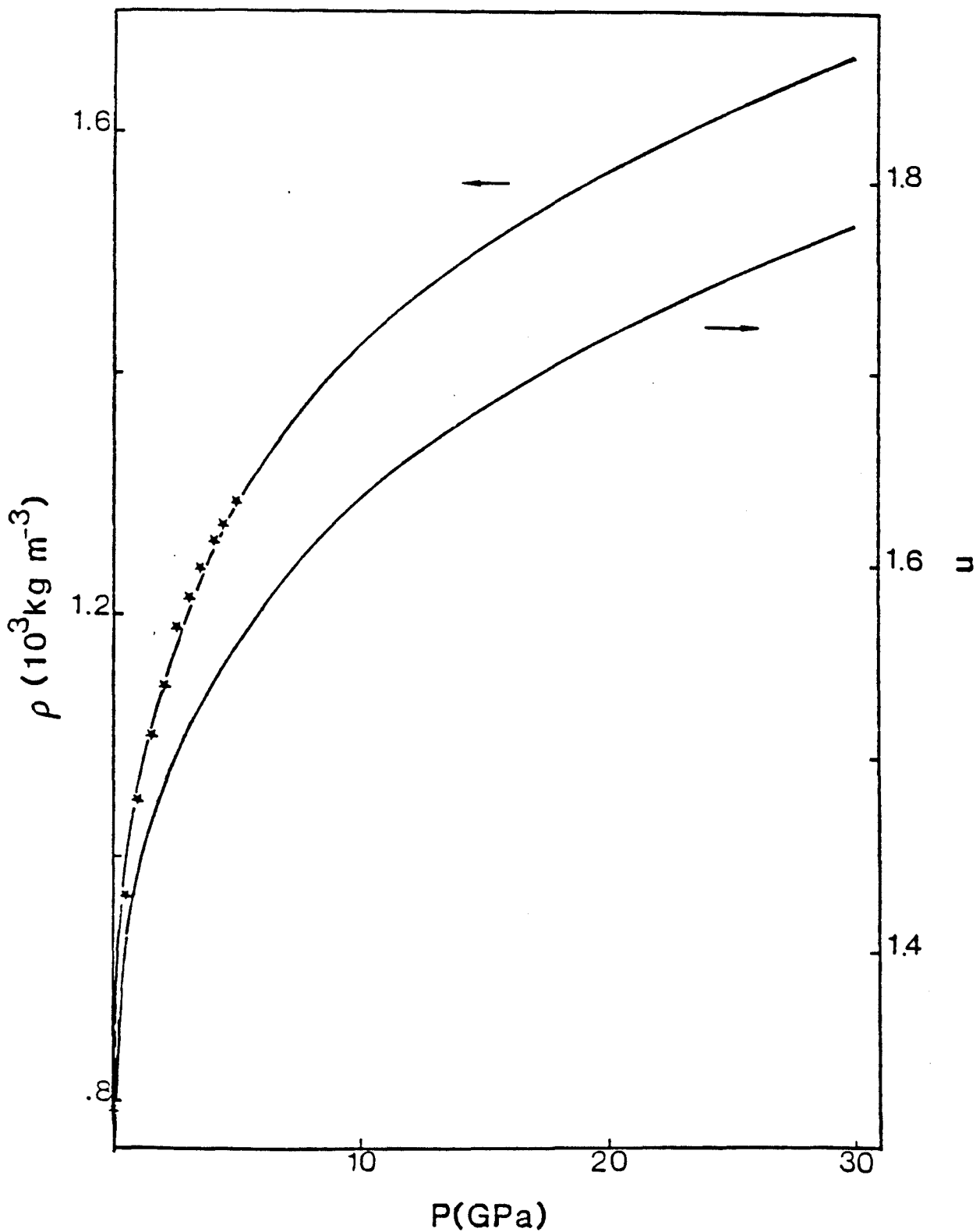


Figure E4

ité (échelle de gauche) et indice de réfraction (échelle de droite)

élangé méthanol-éthanol

qui n'aurait aucun sens physique.

E_1 représente une énergie de transition optique interbande responsable de singularités dans la courbe de dispersion en énergie de la partie imaginaire de la permittivité ϵ_2 . Pour GaP, elle intervient dans la direction $\langle 111 \rangle$ (Γ -L) entre le maximum de la bande de valence Λ_3 et le minimum de la bande de conduction Λ_1 .

Nous avons, à la vue de la structure de bandes de notre composé, utilisé comme énergie de coupure une valeur $E_{1M}=7\text{eV}$. L'ajustement à pression ambiante a fourni les résultats suivants :

$$E_1 \approx (4.05 \pm 0.03) \text{ eV} \quad , \quad B \approx (7.76 \pm 0.07)$$

Rife et al. [5] ont mesuré la réflectivité du CuGaS_2 à une température de 80K pour des polarisations perpendiculaire et parallèle à l'axe \vec{c} : ils ont mis en évidence, dans les deux cas, une singularité correspondant à une énergie de 3.8eV qu'ils comparent avec la transition E_1 , classique pour de nombreux semi-conducteurs tels que GaP comme il a été décrit plus haut. On peut remarquer la similitude avec le résultat que nous avons obtenu.

Afin de décrire $n(E)$ pour des pressions différentes de l'ambiante, il faut évaluer l'évolution du paramètre B et des grandeurs E_1 et E_{1M} .

Nous avons calqué l'évolution de E_1 et de E_{1M} à celle du front de transmittance et donc établi la relation suivante :

$$E_1(P) = E_1(0) + aP \quad \text{et} \quad E_{1M}(P) = E_{1M}(0) + aP$$

$$\text{avec} \quad a \approx 4.10^{-2} \text{ eV / GPa}$$

Nous avons vu précédemment que le paramètre B est inversement proportionnel à a_0 et à E_1 . Le paramètre de réseau a_0 doit suivre la relation de Murnaghan :

$$\frac{a(P)}{a_0} = \left[1 + \frac{B_0'}{B_0} P \right]^{-1/3B_0'}$$

avec $B_0 = 88$ GPa et $B_0' = 3$

En conséquence, on calcule B pour des pressions différentes de l'ambiante à partir de l'expression suivante :

$$\frac{B(P)}{B} = \frac{a_0 E_1}{a(P) E_1(P)} = \frac{E_1}{E_1(P)} \left[1 + \frac{B_0'}{B_0} P \right]^{1/3B_0'}$$

Il est désormais possible de calculer l'indice de réfraction du CuGaS_2 pour chaque longueur d'onde et chaque pression.

Sur la figure (E5) , nous avons représenté les courbes $n=f(E)$ calculées à partir de notre modèle pour différentes valeurs de la pression. On remarque que l'indice de réfraction décroît lorsque la pression augmente. Le taux de variation est de l'ordre de

$$\frac{dn}{dP} \cong -3.10^{-2} / \text{GPa}$$

Cette valeur est tout à fait comparable aux résultats obtenus sur GaP par Strössner et al. [4].

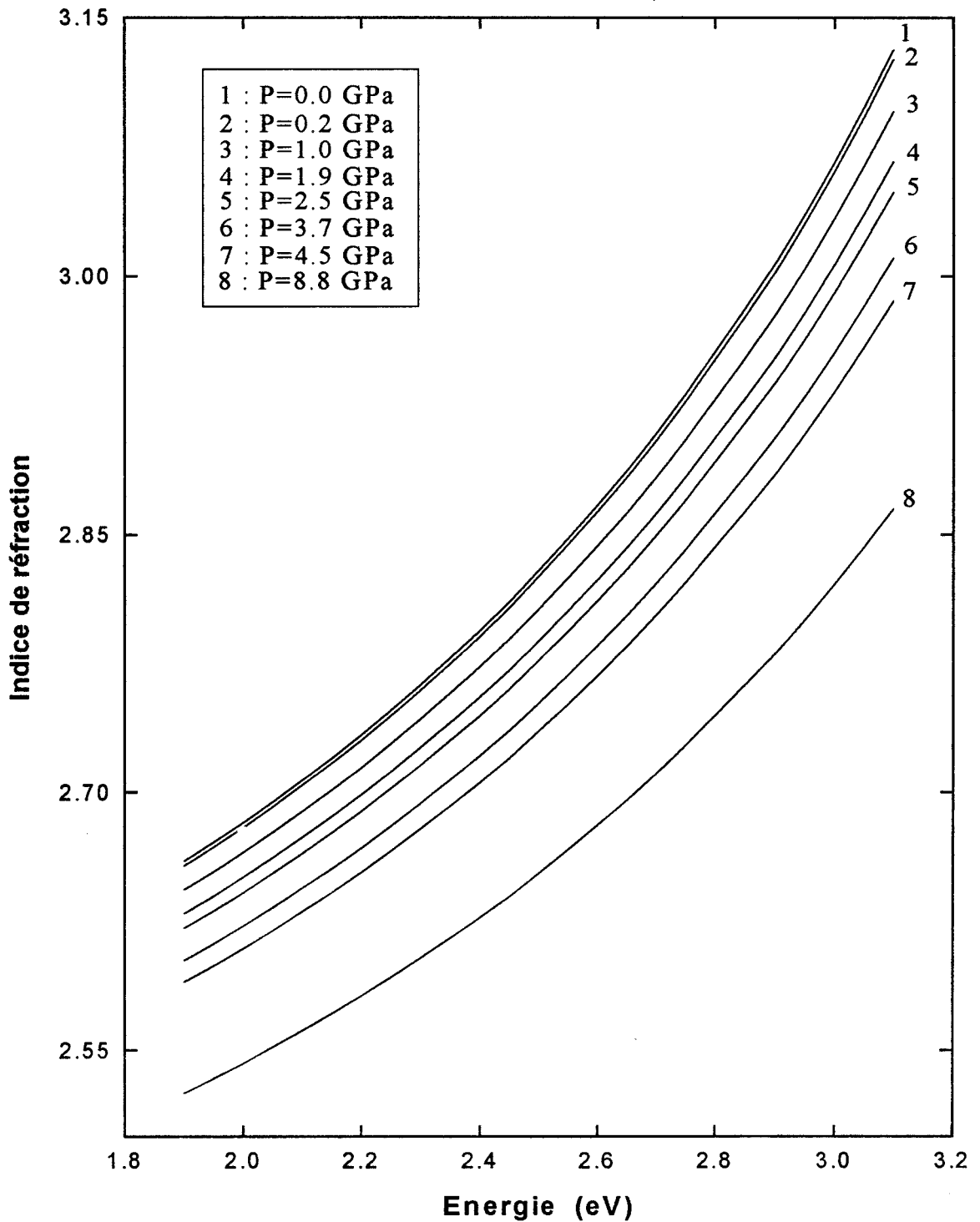


Figure E5

Variation de l'indice de réfraction de CuGaS_2 en fonction de l'énergie et de la pression : ces courbes sont calculées à partir du modèle que nous avons exposé

III- Résultats expérimentaux :

III-1- Coefficient d'absorption :

III-1-1- Coefficient d'absorption à la pression ambiante :

La figure E6 représente la courbe donnant le coefficient d'absorption à pression ambiante en fonction de l'énergie du rayonnement incident. Elle est le résultat de l'étude décrite au paragraphe II.

Cette courbe présente un front d'absorption pour les hautes énergies témoignant d'une transition entre la bande de valence (B.V.) et la bande de conduction (B.C.). On peut remarquer, à plus basse énergie, un épaulement caractérisant une deuxième transition.

Cette dernière est attribuée au processus d'absorption lié à la présence d'un niveau accepteur situé dans la bande interdite juste au-dessus de la bande de valence. Dans le cas d'un semi-conducteur à gap direct dont les bandes d'énergie sont paraboliques, le coefficient d'absorption relatif à la transition état accepteur-bande de conduction est donné par [6] :

$$\alpha(h\nu) = C \frac{(h\nu - E_I)^{1/2}}{h\nu \left[1 + \frac{m_e^*}{m_i^* E_A} (h\nu - E_I) \right]^4} \quad (\text{E III-1-1-1})$$

E_I est la différence d'énergie entre le niveau accepteur et la bande de conduction. E_A est l'énergie d'ionisation de l'impureté. C est une constante qui se trouve définie dans l'annexe .

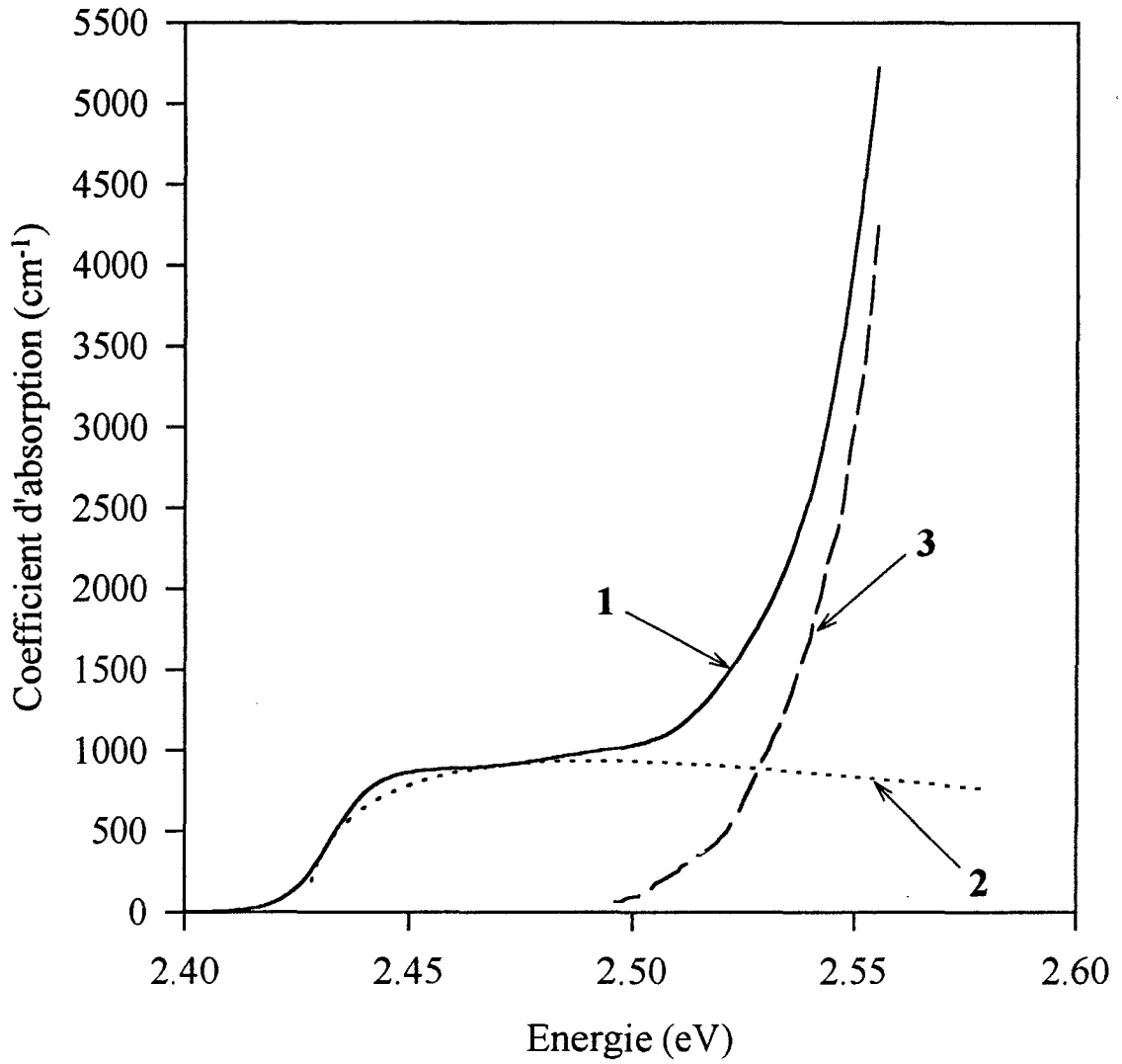


Figure E6

1 : courbe expérimentale

2 : ajustement à partir de la relation (E III-1-1-1)

3 : courbe résultante après suppression de la part de l'impureté ($3=1-2$)

Nous avons ajusté la relation (E III-1-1-1) sur la portion de la courbe expérimentale comprise entre $h\nu=2.42$ eV et $h\nu=2.49$ eV, en prenant C , E_I et $m_e^*/(m_t^* E_A)$ comme variables. Les résultats obtenus sont présentés ci-dessous :

$$\begin{aligned} C &= 15263 \\ E_I &= 2.43 \text{ eV} \\ \frac{m_e^*}{m_t^* E_A} &= 2.10 \text{ (eV)}^{-1} \end{aligned}$$

Le coefficient d'absorption α_{gap} correspondant à la transition fondamentale (B.V.→B.C.) peut être déduit des points expérimentaux ($\alpha=f(h\nu)$) par soustraction de la contribution des impuretés modélisée par l'expression (E III-1-1-1). L'analyse de cette courbe montre que α_{gap} obéit à la loi :

$$\alpha_{gap}(h\nu) = \frac{D}{h\nu} (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (\text{E III-1-1-2})$$

qui caractérise une transition directe et permise dans l'approximation des bandes paraboliques (cf Annexe). A partir de la courbe représentant $(\alpha_{gap} h\nu)^2$ en fonction de l'énergie, nous avons ajusté une droite qui nous fournit la valeur du gap d'énergie $E_g \cong 2.54$ eV (fig E7). Ce résultat est en parfait accord avec la valeur de 2.53 eV issue des travaux de Tell et al [7]. On constate néanmoins, à basses énergies, un écart entre les points expérimentaux et l'ajustement : ceci est dû au fait que la relation (E III-1-1-2) n'est valable qu'au voisinage de E_g .

L'énergie d'ionisation de l'impureté peut alors être calculée :

$$E_A = E_g - E_I = 110 \text{ meV}$$

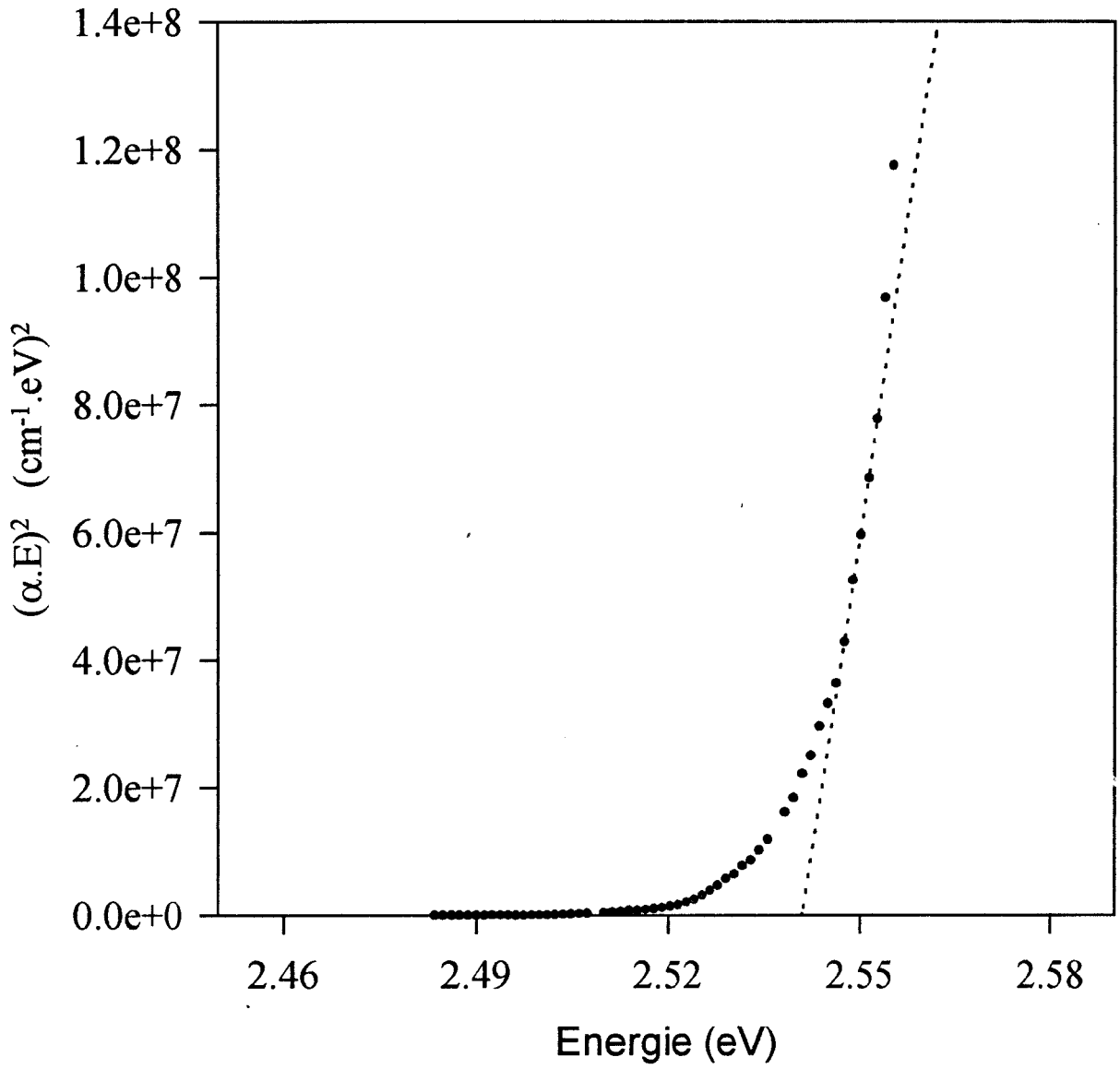


Figure E7

Ajustement à partir de la relation (E III-1-1-2)

Le rapport des masses effectives m_e^*/m_i^* s'évaluerait donc à 0.231 tandis qu'il n'est que de 0.203 si l'on utilise les données publiées $m_e^* = 0.14m_0$ et $m_i^* = 0.69m_0$ [8,9]. La différence est notable : en effet, lors de l'ajustement de l'expression (E III-1-1-1), nous avons constaté une grande corrélation entre la constante C et la quantité $m_e^*/(m_i^*E_A)$. Ce désaccord peut s'expliquer de diverses façons. L'hypothèse selon laquelle les bandes d'énergie sont paraboliques peut se révéler assez éloignée de la réalité et constituer ainsi une première source d'erreur.

De surcroît, nous avons négligé dans le traitement du front d'absorption fondamental l'interaction électron-trou. L'élargissement de ces pics excitoniques à température ambiante (phénomène mis en évidence notamment dans le cas de GaAs [10]) peut perturber non seulement l'ajustement du front d'absorption, mais aussi celui de l'impureté. La tentative de prise en compte de la contribution excitonique à partir du modèle de Toyozawa (cf chap A) s'est avérée infructueuse : pour améliorer l'ajustement, il aurait fallu disposer de points expérimentaux supplémentaires pour des énergies plus élevées ; la solution serait d'utiliser un échantillon plus fin ou de polariser le rayonnement incident suivant une direction perpendiculaire à l'axe \vec{c} de la maille cristalline, l'absorption se trouvant alors diminuée.

On peut juger de la qualité de nos différents ajustements en constatant que la valeur de l'énergie d'ionisation de l'impureté ($E_A=110\text{meV}$) est assez proche de celle obtenue à une température de 5K par Bellabarba et al. [11] ($E_A=90\text{meV}$) en tenant compte de la contribution excitonique.

III-1-2- Coefficient d'absorption sous pression :

III-1-2-a- Transition bande de valence - bande de conduction :

L'enregistrement de la transmittance a été réalisé pour des pressions allant jusqu'à 9 GPa. Les courbes décrivant la variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie ont été déduites de la manière décrite précédemment. Pour chacune d'entre elles, nous avons supprimé la part de l'impureté. On obtient, alors, les courbes d'absorption liées à la transition directe B.V.→B.C. (fig E8). L'exploitation de ces valeurs expérimentales montre que dans la gamme de pression allant de 0 à 9 GPa, le CuGaS₂ reste un semi-conducteur à gap direct. On constate un déplacement du front d'absorption vers les hautes énergies qui correspond à une ouverture du gap.

Les résultats des différents ajustements à partir des relations (E III-1-1-1) et (E III-1-1-2) sont regroupés dans le tableau (E1).

Pour la plupart des semi-conducteurs, la variation du gap direct sous pression peut être décrite par une forme quadratique du type :

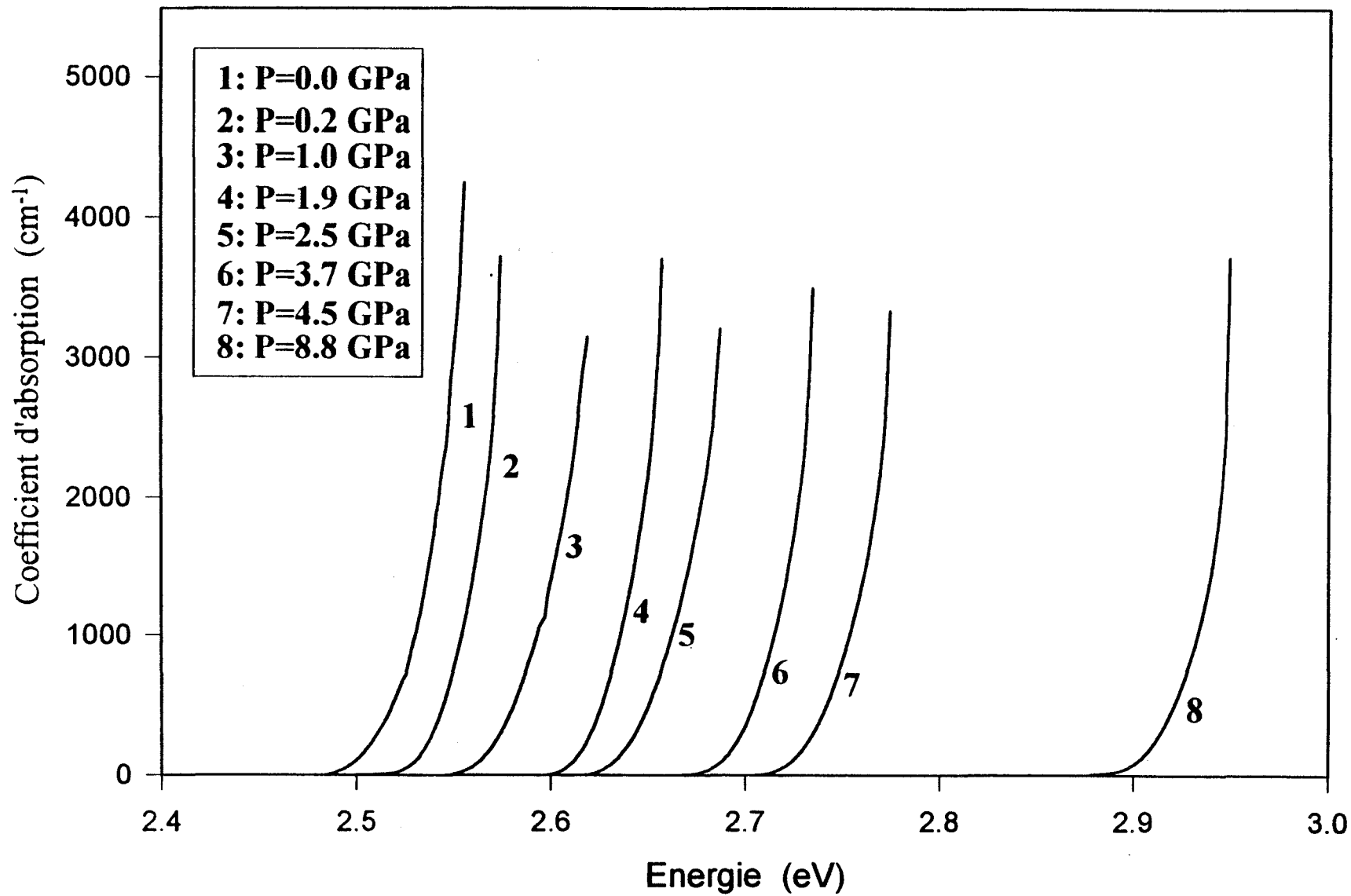
$$E_g(P) = E_g(0) + aP + bP^2$$

Dans le cas du CuGaS₂ (fig E10), cette variation s'avère quasi-linéaire avec les valeurs suivantes des coefficients :

$$\dot{a} \cong (44 \pm 1) \text{meV} \cdot \text{GPa}^{-1} \quad b = 0$$

Il est souvent intéressant de lier la variation sous pression du gap d'énergie à celle du volume de la maille cristalline. Ceci permet d'évaluer un

Figure E8



Pression (GPa)	$C^{(1)}$	$E_I^{(1)}$ (eV)	$\frac{m_e}{m_i} E_A^{(1)}$	$D^{(2)}$	$E_g^{(2)}$ (eV)	E_A (eV) ($=E_g - E_I$)
0.0	15263	2.43	2.10	80981	2.54	0.11
0.2	9443	2.45	2.16	79922	2.57	0.12
1.0	9603	2.48	2.20	80556	2.60	0.12
1.9	9307	2.53	2.21	84603	2.64	0.11
2.5	9492	2.55	2.20	83590	2.67	0.12
3.7	12125	2.61	2.31	81228	2.72	0.11
4.5	10259	2.65	2.26	78151	2.76	0.11
8.8	11665	2.82	2.60	84044	2.94	0.12

Tableau E1

Résultats des différents ajustements :

(1) à partir de la relation (E III-1-1-1), (2) à partir de la relation (E III-1-1-2)

"potentiel de déformation hydrostatique" du gap, a_g , encore appelé potentiel de déformation acoustique. La variation relative sous pression du volume de la maille cristalline est calculée à partir de l'équation d'état de Murnaghan. L'ajustement par moindres carrés des données expérimentales (fig E9) est réalisé à l'aide de la relation suivante :

$$E_g(V) = E_g(V_0) + a_g \left(\frac{\Delta V}{V_0} \right)$$

On obtient ainsi une valeur du "potentiel de déformation hydrostatique" :

$$a_g = (-4.6 \pm 0.1) eV$$

III-1-2-b- Transition niveau accepteur - bande de conduction :

On remarque (fig E10) que l'évolution de la différence d'énergie entre le niveau accepteur et la bande de conduction est semblable à celle de la bande interdite et peut donc être décrite par une forme quadratique :

$$E_I(P) = E_I(0) + cP + dP^2$$

$$\text{avec } \begin{aligned} c &\cong (44 \pm 1) meV \cdot GPa^{-1} \\ d &= 0 \end{aligned}$$

Il est à noter que les pentes des droites $E_g(P)$ et $E_I(P)$ sont identiques. Si, avec la pression la largeur de la bande interdite augmente régulièrement, le niveau accepteur reste, quant à lui, "attaché" à la bande de valence et, par

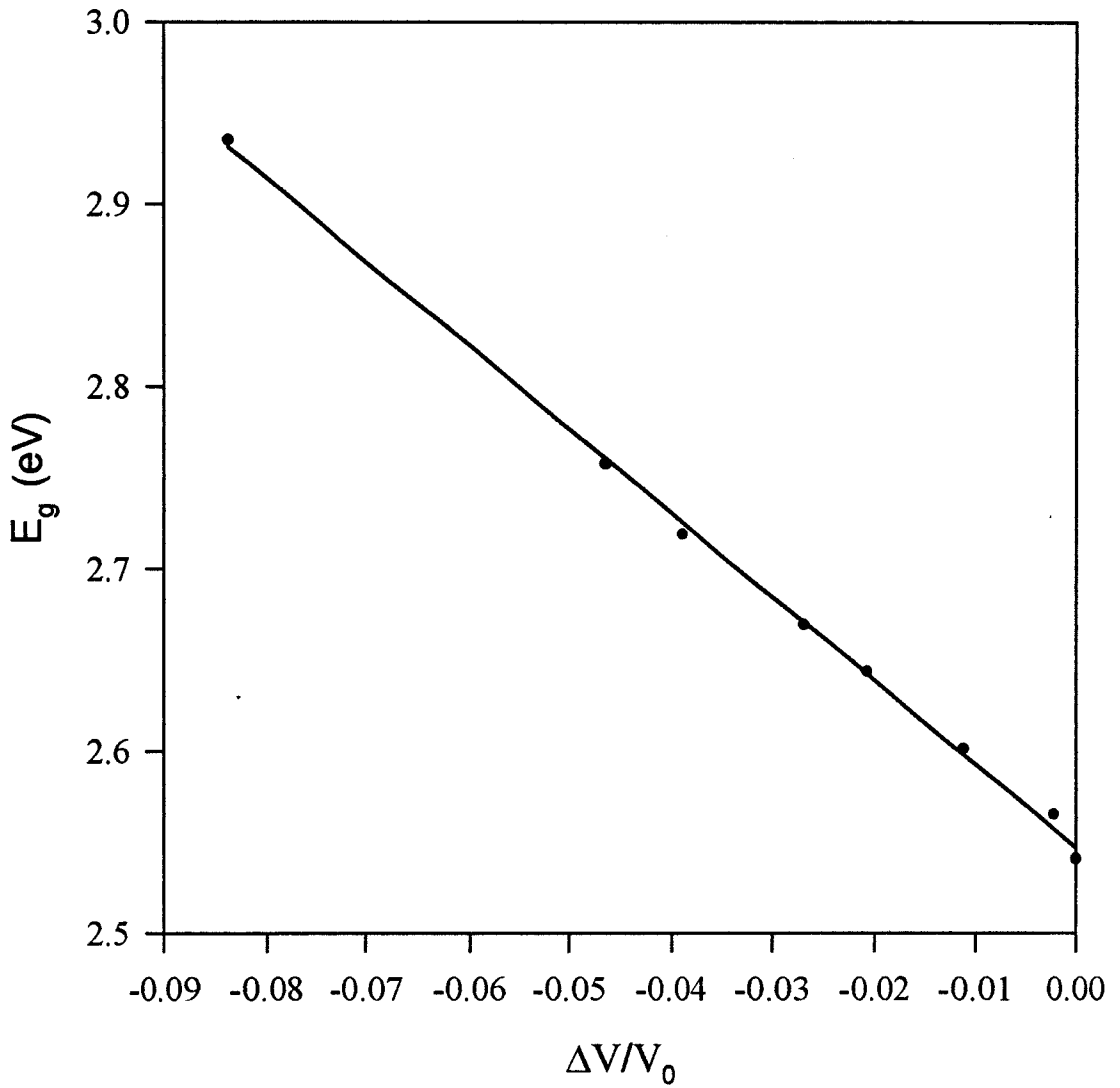


Figure E9

Ajustement à partir de la relation : $E_g(V) = E_g(V_0) + a_g \left(\frac{\Delta V}{V_0} \right)$

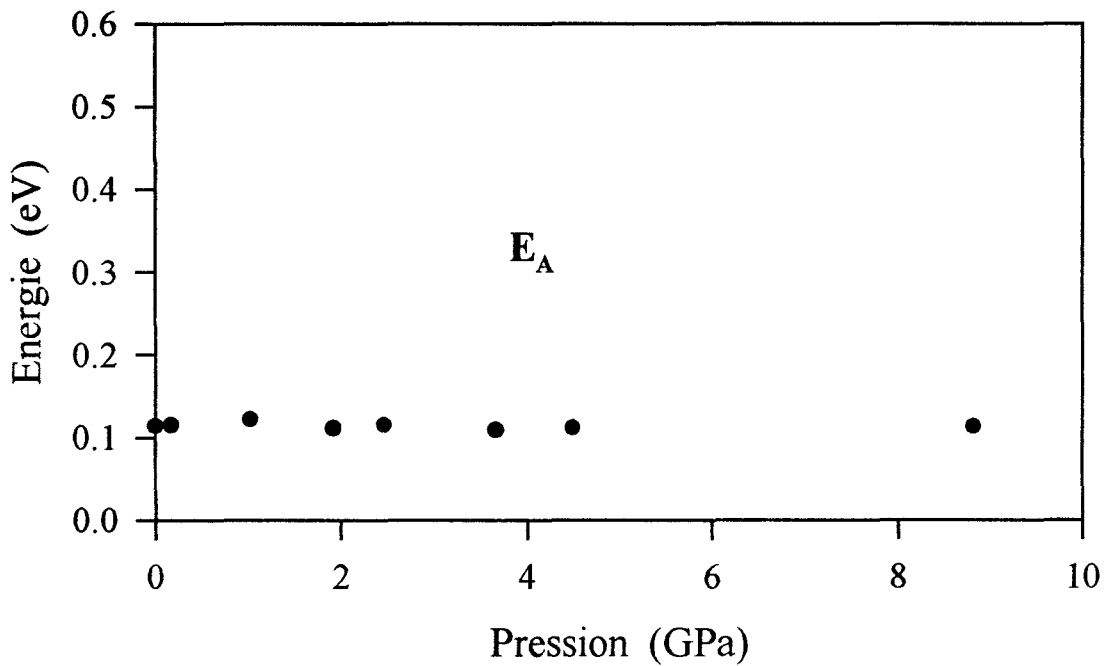
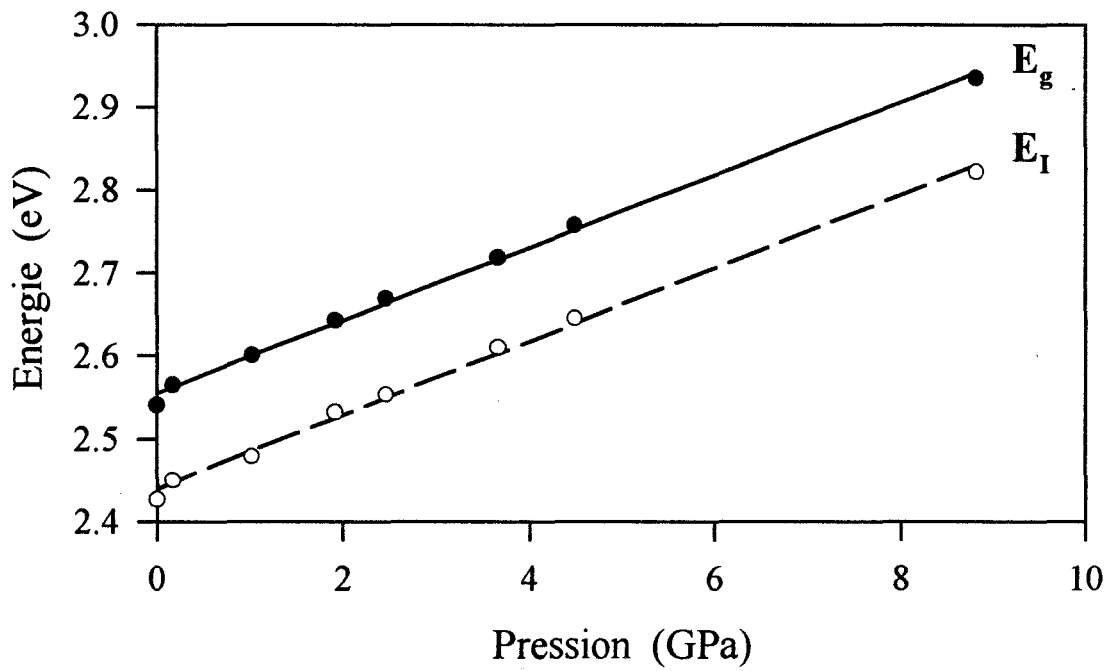


Figure E10

Evolution sous pression de E_g , E_I et E_A

conséquent, l'énergie d'ionisation de l'impureté E_A reste constante.

Or, l'énergie d'ionisation de l'impureté est donnée par [9]:

$$E_A = E_{A_0} - \beta N_A^{1/3}$$

où β est une constante, N_A est la concentration d'impureté, E_{A_0} est l'énergie d'ionisation à la limite diluée, c'est-à-dire pour de faibles concentrations d'impuretés. La valeur de E_{A_0} peut être évaluée d'après le modèle hydrogénoïde :

$$E_{A_0} = 13.6 \frac{(m_n^*/m_0)}{\epsilon^2}$$

ϵ est la constante diélectrique.

Avec la pression, la concentration en impuretés N_A augmente (le volume diminue). Dans le même temps, la constante diélectrique dont l'évolution peut être rapprochée de celle de l'indice de réfraction du milieu ($\epsilon \cong n^2$), diminue donc avec la pression. Ces deux effets tendent à se compenser et la distance en énergie entre le niveau accepteur et la bande de valence reste constant.

III-1-3- Discussion :

Largeur de la bande interdite

Dans le tableau (E2) sont regroupés les résultats des différents ajustements relatifs à la transition B.V→B.C. Pour comparer, y figurent également les valeurs correspondant à l'analogie binaire ZnS obtenues par Ves et al [12].

	$E_g(0)$ (eV)	a 10^{-2} (eV.GPa ⁻¹)	b 10^{-3} (eV.GPa ⁻²)	a_g (eV)
CuGaS₂	2.54	4.4	0	-4.6
ZnS	3.64	6.7	-1.31	-5.0

Tableau E2

a et b sont respectivement les coefficients linéaire et quadratique décrivant l'évolution sous pression de E_g

a_g est le potentiel de déformation hydrostatique

La première observation que l'on peut faire concerne la valeur de E_g à pression ambiante. La différence de 1.1 eV entre ces deux composés met en évidence l'anomalie qui caractérise ces semi-conducteurs ternaires :

$$\Delta E_g = E_g^{(2)} - E_g^{(3)}$$

où (2) et (3) désignent respectivement les composés binaire et ternaire.

Que ce soit pour CuGaS_2 ou pour ZnS , la largeur de la bande interdite augmente avec la pression. Cependant, le paramètre "a" (dE_g/dP) s'avère nettement plus faible pour le composé ternaire.

L'anomalie dans le gap d'énergie peut être analysée sous la forme d'un facteur chimique ΔE_g^{chem} et d'un facteur structural ΔE_g^S tels que [13]:

$$\Delta E_g = \Delta E_g^{chem} + \Delta E_g^S$$

La contribution chimique consiste en un terme relatif à l'hybridation p-d ΔE_g^d et un terme relatif à l'électronégativité des cations ΔE_g^{CE} :

$$\Delta E_g^{chem} = \Delta E_g^d + \Delta E_g^{CE}$$

Pour CuGaS_2 , le terme ΔE_g^{CE} a un effet très faible par rapport à celui de l'hybridation p-d et sera négligé dans cette étude.

Lorsque la pression augmente, la distance Cu-S diminue (chap D) . L'hybridation p-d qui consiste en une interaction répulsive entre les états p du

soufre et les états d du cuivre, pousse les états de plus hautes énergies (états p) vers les hautes énergies réduisant ainsi la largeur de la bande interdite.

Dans le même temps, le paramètre u (représentant le déplacement de l'anion) diminue (voir chap D). Jaffe et Zunger [13] ont montré que la différence de longueur entre les liaisons Cu-S et Ga-S est responsable d'un élargissement de la bande interdite. Par conséquent, la diminution du paramètre u avec la pression a tendance, comme l'hybridation p-d, à refermer le gap d'énergie.

Nous pouvons en conclure que l'anomalie du gap d'énergie se renforce lorsque la pression augmente. Une estimation quantitative de $(dE_g/dP)_{p-d,S}$, la variation sous pression du gap d'énergie due à la variation de l'hybridation p-d et de la structure (u) peut être obtenue par :

$$\left| \frac{dE_g}{dP} \right|_{I-III-VI_2} = \left| \frac{dE_g}{dP} \right|_{II-VI} + \left| \frac{dE_g}{dP} \right|_{p-d,S}$$

où $(dE_g/dP)_{I-III-VI_2}$ est la valeur expérimentale du coefficient de pression du gap d'énergie pour CuGaS_2 , $(dE_g/dP)_{II-VI}$ représente le coefficient de pression de son analogue binaire ZnS . En utilisant les données du tableau (E2), on obtient :

$$\left| \frac{dE_g}{dP} \right|_{p-d,S} = -2.3 \times 10^{-2} \text{ eV} \cdot \text{GPa}^{-1}$$

Niveau accepteur

Bellabarba et al. [11] ont donné une interprétation à la présence d'un niveau accepteur dans le composé CuGaS_2 . Ils ont supposé que l'origine de ce niveau devait être intrinsèque. Ils ont, dans ces conditions, utilisé un modèle concernant les composés ternaires légèrement non-stoechiométriques [14] établissant que la déviation par rapport à la composition idéale du composé peut être décrite par deux termes Δm et Δs qui représentent la déviation à la molarité et à la stoechiométrie respectivement.

$$\Delta m = \frac{[Cu]}{[Ga]} - 1$$
$$\Delta s = \frac{2[S]}{[Cu] + 3[Ga]} - 1$$

où $[Cu]$, $[Ga]$, $[S]$ sont les concentrations des différents constituants.

Le composé étant quasiment stoechiométrique mais légèrement riche en gallium, ils ont recensé les différents cas possibles vérifiant $\Delta m < 0$ et $\Delta s \approx 0$.

Ils sont parvenus à la conclusion que la présence du niveau accepteur est principalement due à des lacunes de cuivre.

III-2- Transition de phase :

Différentes études ont montré que dans la famille de la chalcopyrite, trois phases de haute densité sont possibles [15,16] : une phase ordonnée du type $\alpha\text{-NaFeO}_2$ et deux phases désordonnées du type NaCl ou Zinc blende. En fait, la structure tétragonale de CuGaS_2 devient instable sous pression et se transforme

en une phase du type NaCl. Cette transition se déroule dans une gamme de pression allant de 16 à 18 GPa selon les auteurs. En effet, comme toute transition du premier ordre, elle s'accompagne d'une réduction importante du volume (de l'ordre de 15%) et présente un large hystérésis entraînant une certaine incertitude sur la valeur de la pression de transition.

Les microphotographies des figures (E11-a) à (E11-g) ont été prises lors de l'étude sous pression de l'absorption optique. Entre 0 et 17.3 GPa, l'échantillon devient transparent (la bande interdite s'élargit). Sur les figures (E11-d, E11-e et E11-f) on voit se développer la phase NaCl (partie sombre des chichés). Les photos (E11-d et E11-e) nous donnent une idée de la cinétique de la transition de phase : elles ont été prises pour une même valeur de la pression ($P=21.1$ GPa) à environ 5 minutes d'écart.

Lorsque l'on repasse, à la descente, la transition de phase l'échantillon reste opaque jusqu'à environ 7 GPa : sa couleur vire ensuite au rouge (fig E11-g). Les photographies (E11-b et E11-g) ont été prises à des pressions comparables à la montée et à la descente en pression respectivement. Ce changement de couleur pourrait représenter, de prime abord, l'irréversibilité de la transition de phase. Des expériences récentes par diffraction X [17] ont montré qu'à 8 GPa on récupère la phase chalcopyrite. Le changement de couleur peut être attribué à la nature désordonnée de l'échantillon ; il serait dû à une diffusion de la lumière par les nanocristaux qui constituent, alors, l'échantillon.

Dans ce chapitre, nous avons pu suivre l'évolution sous pression de la largeur de la bande interdite du composé CuGaS_2 . Celle-ci augmente de manière quasi-linéaire.

Nous avons pu mettre en évidence un renforcement sous pression de 'l'anomalie du gap' vis à vis de l'analogue binaire ZnS .

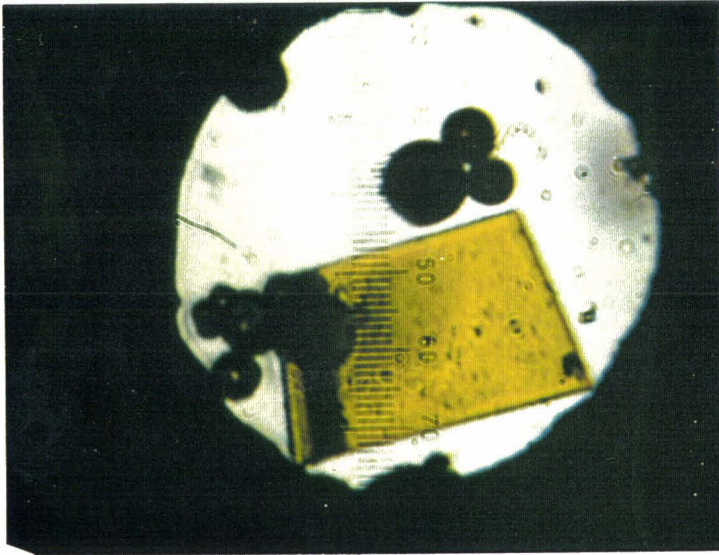


Figure E11-a
P=0.2GPa
(lors de la montée
en pression)

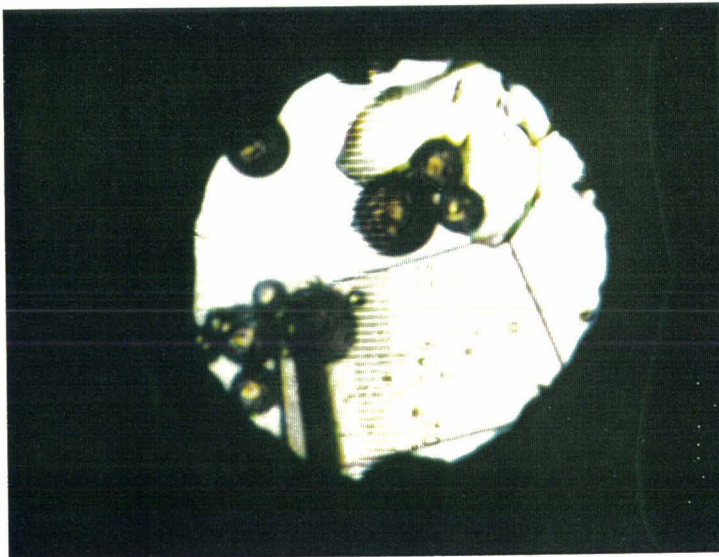


Figure E11-b
P=8.8GPa
(lors de la montée
en pression)

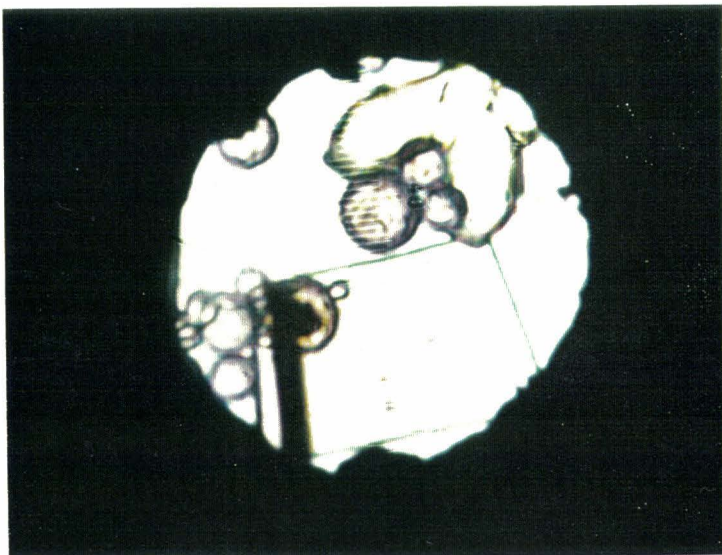


Figure E11-c
P=17.3GPa
(lors de la montée
en pression)

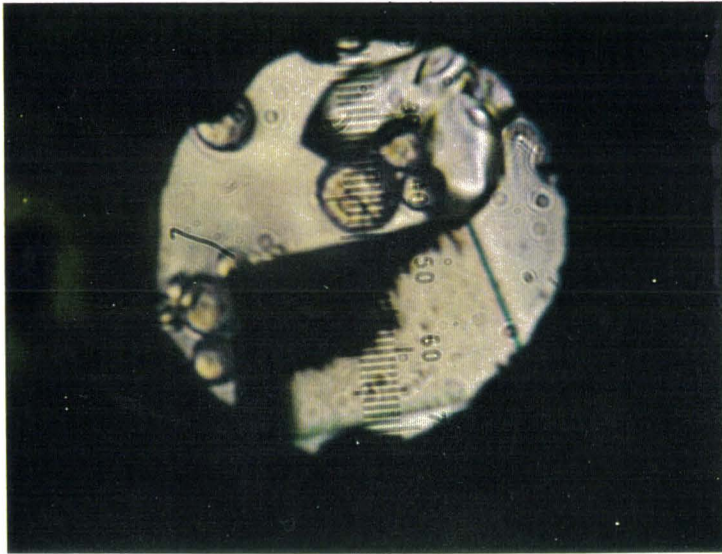


Figure E11-d
P=21.1GPa
(lors de la montée
en pression)

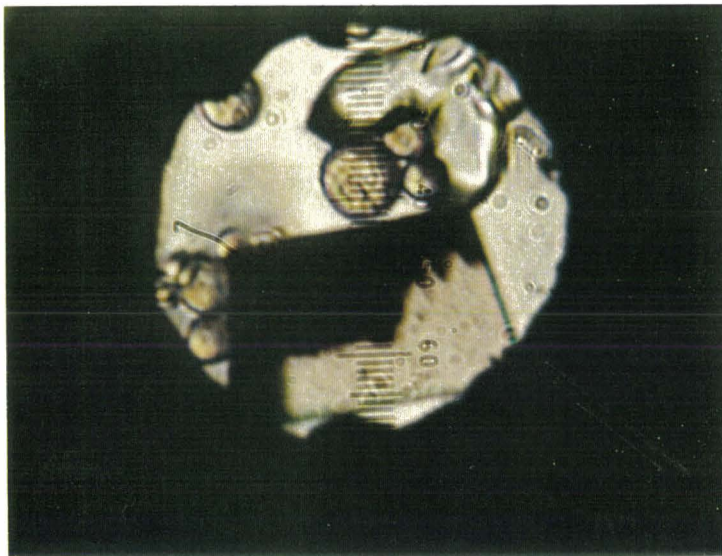


Figure E11-e
P=21.1GPa
(5' plus tard)
(lors de la montée
en pression)

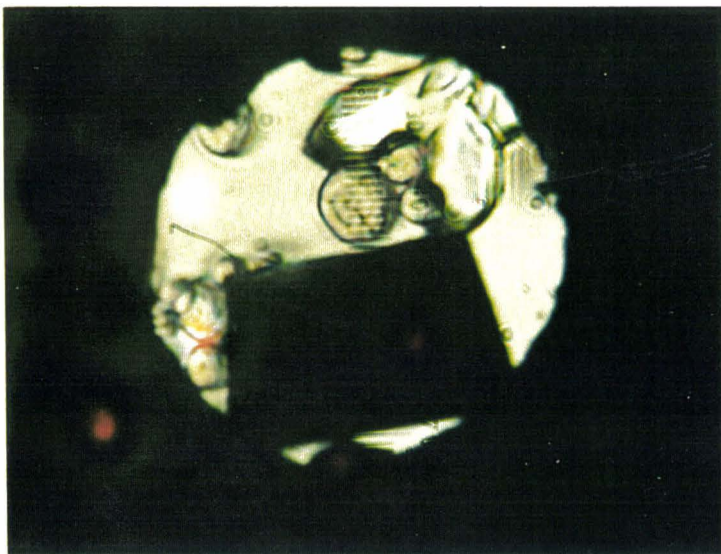


Figure E11-f
P=21.5-22.5GPa
(lors de la montée
en pression)

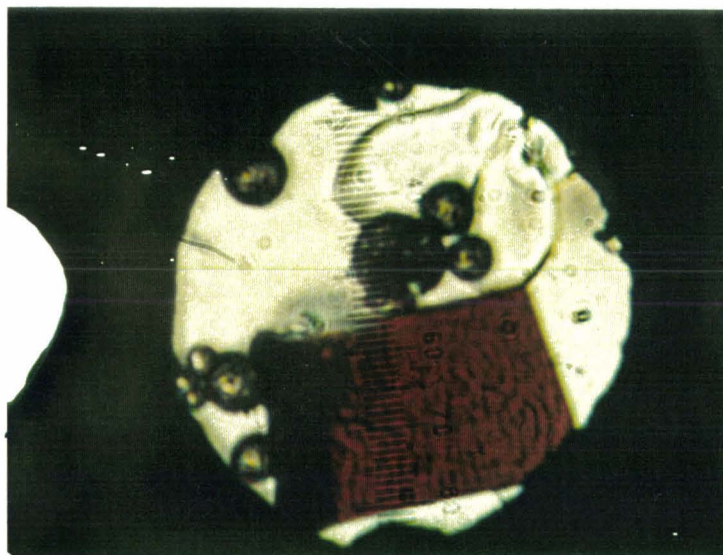


Figure E11-g

$P=7.3\text{GPa}$
(lors de la descente
en pression et après
passage par la
phase NaCl)
(couleur rouge)

Le niveau accepteur attribué à la présence de lacunes de cuivre reste attaché à la bande de valence lorsque la pression augmente ($E_A = \text{constante}$).

Enfin, en prenant des clichés de l'échantillon, nous avons mis en évidence la transition vers la phase NaCl.

Références du chapitre E

1. J.I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*, p. 93. Dover, New York (1971).
2. G.D. Boyd, H. Kasper and J.H. McFee, *IEEE, Journal of Quantum Electronics*, vol. **QE-7**, N°12, 563 (1971).
3. M. Gauthier, *Thèse*, Université P. et M. Curie, Paris (1984).
4. K. Strössner, S. Ves and M. Cardona, *Phys. Rev.* **B 32**, 6614 (1985).
5. J. C. Rife, R.N. Dexter, P.M. Bridenbaugh and B.W. Veal, *Phys. Rev.* **B 16**, 4491 (1977).
6. W.P. Dumke, *Phys. Rev.* **132**, 1998 (1963).
7. B. Tell, J.L. Shay and H.M. Kasper, *Phys. Rev.* **B 4**, 2463 (1971).
8. N. Yamamoto, H. Horinaka, K. Okada and T. Migauchi, *Jap. J. Appl. Phys.* **16**, 1817 (1977).
9. P.W. Yu, D.L. Downing and Y.S. Park, *J. Appl. Phys.* **45**, 5283 (1974).
10. M.D. Sturge, *Phys. Rev.* **127**, 768 (1962).
11. C. Bellabarba, J. Gonzalez and C. Rincon, sous presse.
12. S. Ves, V. Schwarz, N.E. Christensen, K. Syassen and M. Cardona, *Phys.Rev.* **42**, 9113 (1990).
13. J.E. Jaffe and A. Zunger, *Phys. Rev.* **B29**, 1882 (1984).
14. J.A. Groenink and P.H. Janse, *Z.Phys.Chem.* **110**, 17 (1978).
15. A. Jayaraman, P.D. Dernier, H.M. Kasper and R.G. Maines, *High Temp.-High Pressures* **9**, 97 (1977).
16. K.J. Range, G. Engert and A. Weiss, *Solid State Commun.* **7**, 1749 (1969) et les références incluses.

17. J. Gonzalez, E. Calderon, T. Tinoco, J.P. Itié, A. Polian and E. Moya, *J. Phys. Chem. Solids* **56**, 507 (1995).

CONCLUSION

Le but de ce travail était d'étudier l'évolution sous pression hydrostatique des propriétés structurales, optiques et électroniques du semi-conducteur CuGaS_2 .

Nous avons constaté, par l'étude de l'absorption optique, que la bande interdite s'élargit de manière quasi-linéaire entre 0 et 9 GPa. Cette évolution, moins rapide que pour l'analogie binaire ZnS , est probablement due au renforcement, sous pression, de l'hybridation entre les électrons d du Cuivre et les électrons p du Soufre. Cette combinaison d'états électroniques est responsable, à pression ambiante, de "l'anomalie du gap" :

$$\Delta E_g = E_{g_{\text{binaire}}} - E_{g_{\text{ternaire}}} > 0$$

Nous avons également décelé l'existence d'un niveau accepteur situé 0.11eV au dessus de la bande de valence. Nous avons pu en outre évaluer un "potentiel de déformation du gap" $a_g = -4.6 \text{ eV}$ défini par :

$$E_g(V) = E_g(V_0) + a_g \left(\frac{\Delta V}{V_0} \right) \text{ (cf chapitre E)}$$

Les propriétés physiques sont souvent la manifestation de l'arrangement des atomes dans la maille cristalline. Dans les chapitres B et D, nous avons quantifié les différences structurales qui existent entre les composés binaire et ternaire :

- (1)- la quantité $\eta=c/a$ caractérisant la distorsion tétragonale est inférieure à 2 et augmente sous pression (entre 0 et 6.6 GPa).
- (2)- la coordonnée u (ou X_s) de l'atome de Soufre est supérieure à 0.25 (valeur correspondant à la position spéciale dans ZnS) ; elle décroît

avec la pression du moins jusqu'à 6.6 GPa.

- (3)- La distance $R_{\text{Ga-S}}$ est plus courte que $R_{\text{Cu-S}}$ mais la différence ($R_{\text{Cu-S}} - R_{\text{Ga-S}}$) diminue avec la pression.

Grâce aux résultats de l'étude de l'absorption optique, nous avons établi une relation entre la largeur de la bande interdite (E_g) et le paramètre u : lorsque u diminue et tend vers 0.25, la largeur du gap augmente.

Il serait particulièrement intéressant de poursuivre cette expérience de diffraction X sur monocristal jusqu'au delà de la transition de phase : pour cela, il faudrait utiliser une cellule plus performante.

Outre les résultats obtenus sur le CuGaS_2 , cette étude a permis la mise au point d'une expérience d'un genre nouveau au sein du laboratoire : la diffraction des rayons X sous pression. Forts de quelques expériences malheureuses mais néanmoins pleines d'enseignement, nous avons élaboré une procédure soignée de collection et de traitement des données ; nous avons, en particulier, mis au point un programme de correction d'absorption qui a apporté des améliorations non négligeables.

Nous avons finalement, dans le chapitre C, obtenu des cartes de densité électronique comparables à celle de Jaffe et Zunger calculée à partir de la théorie des bandes. Elles constituent une vérification expérimentale de l'interaction plus forte qu'il existe entre les atomes de Cuivre et de Soufre comparée à la liaison Ga-S. Nous avons mis en évidence le caractère plus covalent de la liaison Cu-S. Ce déséquilibre explique bon nombre de propriétés physiques des composés de la famille de la chalcopyrite.

Malheureusement, ces cartes furent assez délicates à obtenir : les électrons participant à la liaison sont en quantité très faible par rapport aux

électrons du coeur des atomes. Ceci nous a empêché, pour l'heure, d'étudier l'effet de la pression sur la densité électronique de notre composé. Nous espérons y parvenir en calibrant de manière encore plus précise l'absorption par la cellule à enclumes de diamant, puisqu'elle représente la source principale d'erreurs.

ANNEXE

**Coefficient d'absorption
lié aux transitions
interbandes**

I- Détermination du coefficient d'absorption lié aux transitions interbandes :

I-1- Transitions interbandes directes :

Dans un semi-conducteur, l'interaction entre un électron et une onde électromagnétique peut être traitée comme une perturbation qui induit des transitions entre les états non perturbés.

Dans un tel champ, l'hamiltonien d'un électron s'écrit :

$$H = \frac{\left(\vec{P} - \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2}{2m_0} + U(r)$$

\vec{P} est la quantité de mouvement de l'électron

e est la charge de l'électron

c est la célérité de la lumière

\vec{A} est le potentiel vecteur associé à l'onde électromagnétique

m_0 est la masse de l'électron libre

$U(r)$ représente le champ périodique du cristal

Si l'on considère une source lumineuse usuelle à flux lumineux faible (cas des transitions à un seul photon) on peut négliger le terme en A^2 . En appliquant la jauge de Lorentz ($\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0$), on obtient :

$$H = H_0 + W$$

où W désigne la perturbation du système et a pour expression :

$$W = \frac{i\hbar e}{m_0 c} (\vec{A} \cdot \vec{\nabla}) = -\frac{eA_0}{m_0 c} e^{i(\alpha t - \vec{g}\vec{r})} (\vec{a}_0 \cdot \vec{P})$$

en donnant au potentiel vecteur la forme d'une onde plane :

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = A_0 e^{i(\alpha t - \vec{g}\vec{r})} \vec{a}_0$$

\vec{g} est le vecteur d'onde de l'onde incidente

\vec{a}_0 est un vecteur unitaire caractérisant la polarisation de l'onde

Le calcul des éléments matriciels de la perturbation s'effectue à l'aide des fonctions de Bloch :

$$\psi_{n\vec{k}} = e^{i\vec{k}\vec{r}} \varphi_{n\vec{k}}(\vec{r})$$

On obtient alors :

$$\begin{aligned} W_{n\vec{k}_1, n'\vec{k}_2} &= \int \psi_{n\vec{k}_1}^* W \psi_{n'\vec{k}_2} d\tau \\ &= \frac{i\hbar e}{m_0 c} \int e^{-i\vec{k}_1 \cdot \vec{r}} \varphi_{n\vec{k}_1}^* (\vec{A} \cdot \vec{\nabla}) e^{i\vec{k}_2 \cdot \vec{r}} \varphi_{n'\vec{k}_2} d\tau \end{aligned}$$

$$\text{Or } \vec{\nabla} \cdot \psi_{n'\vec{k}_2} = i\vec{k}_2 \psi_{n'\vec{k}_2} + e^{i\vec{k}_2 \cdot \vec{r}} \vec{\nabla} \cdot \varphi_{n'\vec{k}_2}$$

Par conséquent,

$$\begin{aligned} W_{n\vec{k}_1, n'\vec{k}_2} &= \frac{i\hbar e}{m_0 c} \int e^{-i\vec{k}_1 \cdot \vec{r}} \varphi_{n\vec{k}_1}^* \vec{A} e^{i\vec{k}_2 \cdot \vec{r}} (i\vec{k}_2 + \vec{\nabla}) \varphi_{n'\vec{k}_2} d\tau \\ &= -\frac{eA_0}{m_0 c} P_{nn'}(\vec{k}_1, \vec{k}_2) \end{aligned}$$

avec $P_{nm'}(\vec{k}_1, \vec{k}_2) = \int e^{-i(\vec{k}_1 + \vec{g} - \vec{k}_2) \cdot \vec{r}} \varphi_{n\vec{k}_1}^* [\vec{a}_0 \cdot (\hbar \vec{k}_2 - i\hbar \vec{\nabla})] \varphi_{n'\vec{k}_2} d\tau$

L'expression de la probabilité de transition verticale (avec conservation de la quantité de mouvement $\vec{k}_1 = \vec{k}_2$) devient :

$$w(\vec{k}_1, \vec{k}_2) = \frac{2\pi e^2 A_0^2}{\hbar m_0^2 c^2} |P_{nm'}(k_2)|^2 \delta_{\vec{k}_1, \vec{k}_2} \delta(E(\vec{k}_1) - E(\vec{k}_2) + \hbar\omega) \quad (\text{An I-1-1})$$

Le coefficient d'absorption est défini comme le rapport entre l'énergie absorbée et l'énergie incidente. Si q représente la valeur du flux de photons et δq le nombre de photons absorbés, alors: $\alpha = \delta q/q$ (An I-1-2)

Le flux q s'exprime en fonction de l'amplitude du potentiel vecteur suivant la relation :

$$q = \frac{\epsilon A_0^2 \omega}{8\pi \hbar n c} \quad \text{où } n \text{ désigne l'indice de réfraction du} \\ \text{semi-conducteur} \quad (\text{An I-1-3})$$

Notons $f_1(\vec{k}_1)$ le taux d'occupation des états de la bande de valence et $f_2(\vec{k}_2)$ celui des états de la bande de conduction.

Un élément de volume $d\tau_{\vec{k}_2}$ renferme $\frac{d\tau_{\vec{k}_2}}{4\pi^3} (1 - f_2(\vec{k}_2))$ états disponibles.

De même, un élément de volume $d\tau_{\vec{k}_1}$ contient $\frac{d\tau_{\vec{k}_1}}{4\pi^3} f_1(\vec{k}_1)$ états occupés.

Le nombre de photons absorbés lors de la transition entre la bande de valence et la bande de conduction s'exprime ainsi :

$$\delta q = \iint f_1(\vec{k}_1) \times (1 - f_2(\vec{k}_2)) w(\vec{k}_1, \vec{k}_2) \frac{d\tau_{\vec{k}_1}}{4\pi^3} \frac{d\tau_{\vec{k}_2}}{4\pi^3} \quad (\text{An I-1-4})$$

Nous considérons que la transition se fait entre une bande de valence complètement pleine ($f_1(\vec{k}_1) = 1$) et une bande de conduction vide ($f_2(\vec{k}_2) = 0$). L'équation (An I-1-4) devient :

$$\delta q = \iint w(\vec{k}_1, \vec{k}_2) \frac{d\tau_{\vec{k}_1}}{4\pi^3} \frac{d\tau_{\vec{k}_2}}{4\pi^3} \quad (\text{An I-1-5})$$

En injectant les équations (An I-1-1), (An I-1-3) et (An I-1-5) dans (An I-1-2), le coefficient d'absorption obéit à la relation suivante :

$$\alpha = \frac{e^2}{n\omega m_0^2 c \pi^4} \int |P_{mn'}(\vec{k}_2)|^2 \delta[E_1(\vec{k}_1) - E_2(\vec{k}_2) + \hbar\omega] d\tau_{\vec{k}_2} \quad (\text{An I-1-6})$$

Dans l'approximation des bandes paraboliques, l'énergie d'un électron au voisinage d'un minimum de la bande de conduction est donnée par :

$$E_2(\vec{k}_2) = E_c + \frac{\hbar^2 k_2^2}{2m_e^*} \quad \text{où } m_e^* \text{ est la masse effective de l'électron.}$$

Parallèlement, l'énergie d'un trou au voisinage d'un maximum de la bande de valence suit la relation suivante :

$$E_1(\vec{k}_1) = E_v - \frac{\hbar^2 k_1^2}{2m_t^*} \quad \text{où } m_t^* \text{ est la masse effective du trou.}$$

L'expression (An I-1-6) devient :

$$\alpha = \frac{e^2}{n\omega m_0^2 c \pi^A} \int |P_{nn'}(\vec{k}_2)|^2 \delta \left[\hbar\omega - E_G - \frac{\hbar^2 k_2^2}{2m_{red}^*} \right] d\tau_{\vec{k}_2} \quad (\text{An I-1-7})$$

$$\text{avec } \begin{cases} E_G = E_c - E_v \\ m_{red}^* = \frac{m_e^* m_t^*}{m_e^* + m_t^*} \end{cases}$$

Dès lors que l'extremum de l'énergie se trouve au centre de zone, on peut développer $P_{nn'}(\vec{k}_2)$ en série de Taylor :

$$P_{nn'}(\vec{k}_2) = P_{nn'}(0) + \left(\frac{dP_{nn'}(\vec{k}_2)}{d\vec{k}_2} \right)_0 \vec{k}_2 + \dots \quad (\text{An I-1-8})$$

Dans le cas d'une transition permise au centre de zone, $P_{nn'}(0) \neq 0$ et l'intégration de l'équation (An I-1-7) donne :

$$\alpha_{permise} = \frac{2e^2 (2m_{red}^*)^{3/2} |P_{nn'}(0)|^2}{\pi^3 c m_0^2 n \hbar^2} \times \frac{(\hbar\omega - E_G)^{1/2}}{\hbar\omega}$$

Par contre, dans le cas d'une transition interdite au centre de zone, il faut prendre en compte le deuxième terme de (An I-1-8) :

$$\alpha_{interdite} = \frac{2e^2 (2m_{red}^*)^{5/2}}{\pi^3 c m_0^2 n \hbar^4} \left| \left(\frac{dP_{nn'}(\vec{k}_2)}{d\vec{k}_2} \right)_0 \right|^2 \times \frac{(\hbar\omega - E_G)^{3/2}}{\hbar\omega}$$

I-2- Transitions interbandes indirectes :

Dans le cas où le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction ne se situent pas au même point de la zone de Brillouin, l'interaction entre un électron et un photon ne suffit plus à provoquer la transition interbande. Pour respecter la loi de conservation de la quantité de mouvement, il faut faire intervenir une troisième particule, le phonon, de telle sorte que :

$$E_2(\vec{k}_2) = E_1(\vec{k}_1) + \hbar\omega \pm \hbar\omega_{phonon}$$

$$\vec{k}_2 = \vec{k}_1 \pm \vec{k}_{phonon}$$

où ω_{phonon} et \vec{k}_{phonon} sont la pulsation et le vecteur d'onde du phonon émis (signe -) ou absorbé (signe +).

Pour transiter de la bande de valence vers la bande de conduction, un électron doit tout d'abord absorber un photon et atteindre ainsi un état virtuel. L'absorption ou l'émission d'un phonon du cristal l'amène ensuite dans la bande de conduction. L'intervention du phonon peut également précéder celle du photon.

L'expression de la probabilité de transition électronique fera intervenir l'élément matriciel de la perturbation due au champ électromagnétique et celui de la perturbation due au réseau. Ce dernier met en jeu des opérateurs de création (correspondant à l'émission d'un phonon) et d'annihilation (absorption d'un phonon) dont les valeurs propres sont respectivement $\sqrt{n_q + 1}$ et $\sqrt{n_q}$ où n_q représente le nombre de phonons de vecteur d'onde \vec{q} et d'énergie $\hbar\omega_q$.

Un calcul analogue à celui décrit pour les transitions directes mène au résultat suivant :

$$\alpha_{permise} = K \left(\frac{n_q}{\hbar\omega} (\hbar\omega - E_G + \hbar\omega_q)^2 + \frac{n_q + 1}{\hbar\omega} (\hbar\omega - E_G - \hbar\omega_q)^2 \right)$$

Le premier terme caractérise l'absorption d'un photon et l'absorption de phonons ; le deuxième terme représente l'absorption d'un photon accompagnant l'émission de phonons. K désigne une constante.

De la même façon :

$$\alpha_{\text{interdite}} = K' \left(\frac{n_q}{\hbar\omega} (\hbar\omega - E_G + \hbar\omega_q)^3 + \frac{n_q + 1}{\hbar\omega} (\hbar\omega - E_G - \hbar\omega_q)^3 \right)$$

I-3- Absorption optique extrinsèque :

Nous allons rappeler ici comment fut déterminée l'expression du coefficient d'absorption lié à une transition électronique entre un niveau accepteur et la bande de conduction puisque c'est le type d'impureté rencontrée dans CuGaS_2 (le traitement relatif à un niveau donneur est sensiblement le même).

Les fonctions d'onde d'un accepteur sont données dans l'approximation de la masse effective [1] :

$$\psi_A = \left(\frac{1}{\sqrt{\pi a_A^3}} \right) e^{-r/a_A} u_{v0}(r)$$
$$a_A = \frac{\epsilon \hbar^2}{ze^2 m_t^*} = \frac{ze^2}{2\epsilon E_A}$$

ze est la charge de l'impureté ionisée.

E_A est l'énergie d'ionisation de l'accepteur.

m_t^* est la masse effective d'un trou.

La démarche suivie par Dumke [2] est analogue à celle du I-1- mais en considérant, cette fois, une transition verticale ($\vec{k}_1 = \vec{k}_2 = \vec{k}$) entre le niveau accepteur et la bande de conduction. Il obtient une expression du coefficient d'absorption de la forme :

$$\alpha = \frac{B(\hbar\omega + E_A - E_G)^{1/2} \left(\frac{m_e^*}{m_0} \right)^{3/2}}{\hbar\omega \left[1 + \frac{m_e^*}{m_t^* E_A} (\hbar\omega + E_A - E_G) \right]^4}$$

où B est une constante définie par :

$$B = \frac{512 \pi e^2 \hbar |P_{vc}|_{av}^2}{nc m_0^2 \left(\frac{m_t^*}{m_0} E_A \right)^{3/2}} (N_A - P_A)$$

$|P_{vc}|_{av}^2$ désigne l'élément matriciel interbande de l'opérateur quantité de mouvement moyenné sur les différentes polarisations possibles de l'onde électromagnétique. $(N_A - P_A)$ est le nombre d'états accepteurs vides.

[1]- D.M. Eagles, *Phys. Chem.* **16**, 76 (1960).

[2]- W.P. Dumke, *Phys. Rev.* **132**, 1998 (1963).

