



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
UNIVERSITE CHADLI BENDJEDID-ELTARF
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

THÈSE

Présentée pour obtenir le titre de
Docteur de l'Université Chadli Bendjedid El-Tarf
en Physique des Rayonnement et Matière

Par : *M^{elle} TAGUIDA Nesrine*

Intitulée :

Etude en DFT des propriétés électroniques, optiques,
élastiques et thermiques des matériaux de structure
chalcopyrite

Soutenue le .././2026

Devant le jury composé de :

Président	<i>KHIARI Saidi</i>	<i>Prof</i>	<i>U. Chadli Bendjedid-Eltarf</i>
Rapporteur	<i>BENLAMARI Souad</i>	<i>Prof</i>	<i>U. Badji Mokhtar Annaba</i>
Co-Rapporteur	<i>CHOUAHDA Zohra</i>	<i>Prof</i>	<i>U. Badji Mokhtar Annaba</i>
Examineur	<i>TRIKI Houria</i>	<i>Prof</i>	<i>U. Badji Mokhtar Annaba</i>
Examineur	<i>DRABLIA Samia</i>	<i>MCA</i>	<i>U. Badji Mokhtar Annaba</i>
Examineur	<i>TOUAM Selma</i>	<i>MCA</i>	<i>U. Chadli Bendjedid-Eltarf</i>

Année Universitaire 2025-2026

Résumé

Nous avons étudié dans le cadre de ce travail, les propriétés physiques des matériaux chalcopyrites appartenant aux composés ternaires CdXP_2 avec ($X = \text{Si, Ge et Sn}$) en utilisant les méthodes de premiers principes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**). Les calculs ont été effectués à l'aide de la méthode FP-LAPW telle qu'implémentée dans le code de calcul Wien2k, pour calculer les propriétés électroniques, optiques, élastiques et thermiques des matériaux de structure chalcopyrite. L'ensemble des calculs a été réalisé dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour la description du potentiel d'échange-corrélation. Les résultats obtenus montrent un bon accord avec les données expérimentales et théoriques disponibles dans la littérature.

Afin de déterminer avec plus de précision les propriétés électroniques, nous avons utilisé, en plus de l'approximation GGA, l'approximation mBJ pour le calcul de la structure de bandes électroniques. Les résultats obtenus révèlent l'existence d'un gap direct situé le long de la direction $(\Gamma-\Gamma)$.

Afin de mieux comprendre le comportement mécanique des matériaux étudiés sous l'effet de la pression, nous avons calculé les constantes élastiques C_{ij} .

Concernant les propriétés optiques, nous avons évalué : la constante diélectrique $\epsilon(\omega)$, l'indice de réfraction $n(\omega)$, le coefficient d'extinction $k(\omega)$, le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$, la réflectivité $R(\omega)$ et le spectre de la fonction de perte d'énergie des électrons $L(\omega)$. Les paramètres du réseau, le module de compressibilité, les capacités calorifiques (C_V) et (C_P), ainsi que la température de Debye ont également été déterminés dans l'intervalle de température 0–1000 K, tandis que l'influence de la pression a été analysée dans la plage de 0–10 GPa.

Abstract

In this work, we have investigated the physical properties of chalcopyrite-type materials belonging to the family of ternary compounds CdXP_2 (with $X = \text{Si, Ge, and Sn}$) using first-principles methods based on density functional theory (DFT). The calculations were carried out using the FP-LAPW method as implemented in the WIEN2k code to evaluate the electronic, optical, elastic, and thermal properties of these chalcopyrite-structured materials.

All calculations were performed within the framework of the generalized gradient approximation (GGA) for the description of the exchange–correlation potential. The obtained results show good agreement with the available experimental and theoretical data reported in the literature.

To achieve a more accurate description of the electronic properties, the modified Becke–Johnson (mBJ) potential was employed in addition to the GGA for the band structure calculations. The results indicate the existence of a direct band gap along the $(\Gamma-\Gamma)$ direction.

To gain a better understanding of the mechanical behavior of the studied materials under pressure, the elastic constants (C_{ij}) were computed.

Regarding the optical properties, we evaluated the dielectric function $\epsilon(\omega)$, refractive index $n(\omega)$, extinction coefficient $k(\omega)$, absorption coefficient $\alpha(\omega)$, reflectivity $R(\omega)$, and the electron energy-loss function $L(\omega)$.

The lattice parameters, bulk modulus, specific heats (C_V and C_P), and the Debye temperature were also determined in the temperature range of 0–1000 K, while the effect of pressure was analyzed within the range of 0–10 GPa.

ملخص:

في هذا العمل، تمت دراسة الخصائص الفيزيائية لمواد الكالكوبيريت التي تنتمي إلى المركبات الثلاثية $CdXP_2$ حيث $X=Si, Ge, Sn$ ، وذلك باستخدام طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا FP-LAPW التي تعتمد على نظرية كثافة الدالة (DFT). بحيث تم تطبيقها في كود الحساب Wien2k. بهدف دراسة الخصائص الإلكترونية والبصرية والخواص المرنة والحرارية لمواد أشباه الموصلات (الكالكوبيريت)

تم إجراء جميع الحسابات ضمن إطار تقريب التدرج المعمم (GGA) لتحديد إمكانات التبادل والارتباط، وقد كانت النتائج المتحصل عليها متوافقة مع النتائج المتاحة.

ولتحديد الخصائص الإلكترونية بدقة أكبر، تم استخدام أيضا تقريب mBJ في حساب بنية النطاق، حيث أظهر الرسم البياني وجود فجوة طاقوية مباشرة تتبع الاتجاه $(\Gamma - \Gamma)$.

لفهم السلوك الميكانيكي لهذه المواد، فقد تم حساب الثوابت المرورية C_{ij} لهذه المواد تحت تأثير الضغط.

وفي دراسة الخصائص البصرية، تم حساب كل من: الثابت العازل $\epsilon(\omega)$ ومعامل الانكسار $n(\omega)$ ، معامل الانقراض $k(\omega)$ ومعامل الامتصاص $\alpha(\omega)$ ، بالإضافة إلى الانعكاسية $R(\omega)$ وطيف دالة فقدان طاقة الإلكترون $L(\omega)$.

أما بالنسبة للخصائص الحرارية أخيرا، فقد تم حساب كل من ثابت الشبكة ومعامل الانضغاط والسعة الحرارية C_p و C_v ، ودرجة حرارة ديبياي. كما جرى تقييم الخواص الحرارية في نطاق درجة الحرارة من 0 إلى 1000 كلفن، وبينما تم فحص تأثير الضغط ضمن المجال من 0 إلى 10 جيبا باسكال.

Dédicace

Je dédie cette thèse à :

A mes chers parents

*Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous me portez depuis
mon enfance*

A ma sœurs et mes chers frères

*A toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, a m'aider
durant ces années*

Remerciements

*Louange à **ALLAH**, qui m'a accompagné, guidé et soutenu tout au long de mon parcours.*

*Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à ma directrice de thèse, Madame **BENLAMARI Souad**, Professeure à l'Université d'Annaba, pour son encadrement bienveillant, sa disponibilité constante et la qualité de son accompagnement scientifique.*

Madame, votre rigueur, votre patience et vos qualités humaines ont été pour moi une source d'inspiration et de motivation. Je vous adresse mes sincères remerciements et mes vœux les plus chaleureux de santé, de bonheur et de réussite, pour vous et votre famille.

*Mes remerciements vont aussi à Madame **Zohra CHOUAHDA**, Professeure à l'Université d'Annaba et co-encadrante de cette thèse, pour son accompagnement attentif, ses conseils avisés et sa bienveillance qui ont grandement contribué à la réussite de ce travail.*

*Je remercie également Monsieur le Professeur **MERADJI Hocine**, Directeur du Laboratoire de Physique des Rayonnements (LPR), Département de Physique de l'Université Badji Mokhtar – Annaba, pour la confiance qu'il m'a accordée et pour m'avoir permis d'effectuer mes travaux dans d'excellentes conditions au sein de son laboratoire.*

*J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur **Sebti GUEMID**, professeur à l'université Badji Mokhtar, Annaba pour son aide précieuse dans le domaine de la simulation en utilisant le code Wien2k.*

*Je tiens à remercier infiniment Madame **TEBIB Wassila**, Professeure à l'Université Chadli Bendjedid– El Tarf, pour m'avoir offert l'opportunité d'intégrer le programme de doctorat en ouvrant le concours, ainsi que pour son suivi et son accompagnement tout au long du parcours académique.*

*Je remercie vivement le professeur **Khiari Saidi**, d'avoir accepté de présider le jury de ma soutenance de thèse.*

*J'adresse mes remerciements sincères à Pr. **Triki Houria**, Professeur à l'Université Badji Mokhtar Annaba, Dr. **Drablia Samia**, Maître de Conférences à l'Université Badji Mokhtar Annaba, Dr. **Touam Selma**, Maître de Conférences à l'Université Chadli Bendjedid El Tarf, pour l'honneur qu'elles m'ont fait en acceptant d'évaluer ce travail et pour l'intérêt qu'elles lui ont porté.*

Mes remerciements s'adressent également à l'ensemble des membres du Laboratoire de Physique des Rayonnements (LPR) et Laboratoire Physicochimie des Matériaux Université Chadli Bendjedid-El

*Tarf, ainsi qu'à tous les chercheurs du Département de Physique de l'Université Chadli Bendjedid –
El Tarf, pour leur aide, leurs échanges et leur convivialité.*

Liste des Figures

Figure	Titre	Page
Chapitre I		
I.1	Image réelle d'une chalcopryrite	06
I.2	Dérivation de la chalcopryrite	07
I.3	Origine d'une structure de chalcopryrite	08
I.4	Site anionique et le déplacement latéral u dans la structure Chalcopryrite ABC ₂	10
I.5	Résultats expérimental sur le déplacement latéral u (Paramètre interne) comparés aux valeurs calculées pour certaines chalcopryrites	11
I.6	La structure cristalline de CdSiP ₂	11
I.7	Représentation graphique de la première zone de Brillouin pour les deux structures (a) : zinc blende et (b) : chalcopryrite	14
I.8	Diagramme des bandes dans les semi -conducteurs	15
I.9	Semi-conducteurs à gap direct	16
I.10	Semi-conducteurs à gap indirect	16
I.11	Dégénérescence des niveaux de la bande de valence pour chalcopryrites du type (II-IV-V ₂)	17
I.12	Structure de bande d'énergie du II-IV-V ₂ , avec l'indication des contributions orbitales atomiques	17
I.13	Variation de l'énergie de gap fondamental en fonction du paramètre de maille pour quelques chalcopryrites de type II-IV-V ₂	18
I.14	Spectre électromagnétique couvert en EELS	21
Chapitre II		
II.1	Organigramme utilisé pour résoudre les équations de Kohn-Sham	37
II.2	Partition de l'espace selon la méthode APW	39
II.3	La structure du programme Wien2k	47
Chapitre III		
III.1	Structure tétragonale de tpe Chalcopryrite de CdSiP ₂ , CdGeP ₂ et CdSnP ₂	54
III.2.a	Variation de l'énergie totale en fonction du volume de CdSiP ₂ à P= 0 GPa	55

III.2.b	Variation de l'énergie totale en fonction du volume de CdGeP ₂ à P= 0 GPa	55
III.2.c	Variation de l'énergie totale en fonction du volume de CdSnP ₂ à P= 0 GPa	56
III.3	Représentation graphique de la première zone de Brillouin pour la structure tétragonal	59
III.4.a	Structure de bande du semi-conducteur CdSiP ₂ à P= 0 GPa	60
III.4.b	Structure de bande du semi-conducteur CdGeP ₂ à P= 0 GPa	61
III.4.c	Structure de bande du semi-conducteur CdSnP ₂ à P= 0 GP	61
III.5.a	Densité totale et partielle du composé CdSiP ₂ à P = 0 GPa	62
III.5.b	Densité totale et partielle du composé CdGeP ₂ à P = 0 GPa	63
III.5.c	Densité totale et partielle des composés CdSnP ₂ à P = 0 GPa	63
III.6.a	Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de L'énergie du composé CdSiP ₂	69
III.6.b	Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie du composé CdGeP ₂	69
III.6.c	Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie du composé CdSnP ₂	70
III.7.a	Partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ de CdSiP ₂	72
III.7.b	Partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ de CdGeP ₂	72
III.7.c	Partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ de CdSnP ₂	73
III.8.a	Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie du composé CdSiP ₂	74
III.8.b	Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie du composé CdGeP ₂	74
III.8.c	Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie du composé CdSnP ₂	75
III.9.a	Variation de la réflectivité en fonction de l'énergie du composé CdSiP ₂	76
III.9.b	Variation de la réflectivité en fonction de l'énergie du composé CdGeP ₂	76
III.9.c	Variation de la réflectivité en fonction de l'énergie du composé CdSnP ₂	70
III.10.a	Variation de la fonction de perte d'énergie électronique en fonction de l'énergie du photon incident du composé CdSiP ₂	77
III.10.b	Variation de la fonction de perte d'énergie électronique en fonction de l'énergie du photon incident du composé CdGeP ₂	78

III.10.c	Variation de la fonction de perte d'énergie électronique en fonction de l'énergie du photon incident du composé CdSnP ₂	77
III.11.a	La biréfringence $\Delta n(\omega)$ de CdSiP ₂	80
III.11.b	La biréfringence $\Delta n(\omega)$ de CdGeP ₂	80
III.11.c	La biréfringence $\Delta n(\omega)$ de CdSnP ₂	81
III.12.a	Variation du volume en fonction de la température du composé CdSiP ₂	82
III.12.b	Variation du volume en fonction de la température du composé CdGeP ₂	83
III.12.c	Variation du volume en fonction de la température du composé CdSnP ₂	83
III.13.a	Variation du module de compressibilité en fonction de la température du composé CdSiP ₂	84
III.13.b	Variation du module de compressibilité en fonction de la température du composé CdGeP ₂	85
III.13.c	Variation du module de compressibilité en fonction de la température du composé CdSnP ₂	85
III.14.a	Variation de la de la température de Debye en fonction de la température du composé CdSiP ₂	86
III.14.b	Variation de la de la température de Debye en fonction de la température du composé CdGeP ₂	87
III.14.c	Variation de la de la température de Debye en fonction de la température du composé CdSnP ₂	87
III.15.a	Variation de la capacité calorifique à volume constante en fonction de la température du composé CdSiP ₂	88
III.15.b	Variation de la capacité calorifique à volume constante en fonction de la température du composé CdGeP ₂	89
III.15.c	Variation de la capacité calorifique à volume constante en fonction de la température du composé CdSnP ₂	89
III.16.a	Variation de la capacité calorifique à pression constante en fonction de la température du composé CdSiP ₂	90
III.16.b	Variation de la capacité calorifique à pression constante en fonction de la température du composé CdGeP ₂	91
III.16.c	Variation de la capacité calorifique à pression constante en fonction de la température du composé CdSnP ₂	91
Chapitre IV		
IV.1	Variation des constantes de réseau calculées a et c en fonction de la composition des alliages CdSi _{1-x} Sn _x P ₂	97

IV.2	Variation du volume (a) et du module de compressibilité (b) en fonction de la composition x pour l'alliage $\text{CdSi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{P}_2$	98
IV.3.a	Structure de bande pour les directions à haute symétrie dans la zone de Brillouin pour le composé CdSiP_2 en utilisant l'approximation WC-GGA	99
IV.3.b	Structure de bande pour les directions à haute symétrie dans la zone de Brillouin pour le composé CdSiP_2 en utilisant l'approximation mbj	100
IV.4.a	Gap énergétique du composé $\text{CdSi}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{P}_2$	102
IV.4.b	Gap énergétique du composé $\text{CdSi}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{P}_2$	102
IV.4.c	Gap énergétique du composé $\text{CdSi}_{0.25}\text{Sn}_{0.75}\text{P}_2$	103
IV.5	Variation du gap énergétique en fonction de la composition x	104
IV.6.a	Variation du Volume en fonction de la température du composé $\text{CdSi}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{P}_2$	105
IV.6.b	Variation du Volume en fonction de la température du composé $\text{CdSi}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{P}_2$	106
IV.6.c	Variation du Volume en fonction de la température du composé $\text{CdSi}_{0.25}\text{Sn}_{0.75}\text{P}_2$	106
IV.7-a	Variation du module de compressibilité en fonction de la température du composé $\text{CdSi}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{P}_2$.	107
IV.7.b	Variation du module de compressibilité en fonction de la température du composé $\text{CdSi}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{P}_2$.	108
IV.7.c	Variation du module de compressibilité en fonction de la température du composé $\text{CdSi}_{0.25}\text{Sn}_{0.75}\text{P}_2$.	108
IV.8.a	Variation de la capacité thermique C_V en fonction de la température du composé $\text{CdSi}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{P}_2$.	109
IV.8.b	Variation de la capacité thermique C_V en fonction de la température du composé $\text{CdSi}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{P}_2$.	110
IV.8.c	Variation de la capacité thermique C_V en fonction de la température du composé $\text{CdSi}_{0.25}\text{Sn}_{0.75}\text{P}_2$.	110
IV.9.a	Variation de la capacité thermique C_p en fonction de la température du composé $\text{CdSi}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{P}_2$.	111
IV.9.b	Variation de la capacité thermique C_p en fonction de la température du composé $\text{CdSi}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{P}_2$.	112
IV.9.c	Variation de la capacité thermique C_p en fonction de la température du composé $\text{CdSi}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{P}_2$.	112

IV.10.a	Variation de la température de Debye en fonction de la température du composé $\text{CdSi}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{P}_2$.	113
IV.10.b	Variation de la température de Debye en fonction de la température du composé $\text{CdSi}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{P}_2$.	114
IV.10.c	Variation de la température de Debye en fonction de la température du composé $\text{CdSi}_{0.25}\text{Sn}_{0.75}\text{P}_2$.	114

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
I.1	Coordonnées des huit atomes de la maille élémentaire chalcopryrite	10
I.2	les principales propriétés des éléments utilisés pour la constitution de nos composés	12
I.3	Paramètres de maille pour quelques chalcopryrites de type II-IV-V2	12
I.4	La formule chimique des composés ternaires de type I-III-VI2 et II-IV-V2 et leurs analogues binaires	13
I.5	Configuration électronique et nombre atomique des éléments étudiés	14
III.1	Rayons de Muffin Tin et les configurations électroniques pour les éléments Cd, Si, Ge, Sn, P constituant les composées étudiées	52
III.2	Paramètres de réseau a et c (en Å), rapport axial c/a , volume de la maille, Paramètre interne u , module de compressibilité B et sa dérivée B' et les distances interatomiques d_{II-V} et d_{IV-V} pour les matériaux $CdXP_2$ ($X = Si, Ge, Sn$)	57
III.3	Valeurs théoriques des différents gaps énergétiques (eV) des composés $CdSiP_2$, $CdGeP_2$ et $CdSnP_2$ comparées à d'autres résultats	59
III.4	Les constantes élastiques C_{ij} (GPa) calculées pour les composé $CdSiP_2$ et $CdGeP_2$ comparées avec les résultats antérieurs	65
III.5	Les valeurs obtenues du module de compressibilité B_0 (GPa), le module de cisaillement G (GPa), le module de Young E (GPa) et le coefficient de Poisson ν par les approximations de Voigt, Reuss and Hill des deux composés $CdSiP_2$ et $CdGeP_2$ comparées avec des résultats antérieurs	67
III.6	Fonction diélectrique statique et indice de réfraction statique en comparaison avec des valeurs expérimentales et d'autres valeurs théoriques	70
IV.1	Paramètres de réseau calculés des alliages $CdSi_{1-x}Sn_xP_2$ pour différentes Concentrations	96
IV.2	Gap énergétique des composés $CdSiP_2$ et $CdSnP_2$	100
IV.3	Gaps énergétiques de l'alliage $CdSi_{1-x}Sn_xP_2$ pour différentes concentrations	101

Table des matières

Introduction générale.....1.....

Chapitre I : Généralités sur les matériaux chalcopyrites

I.1 Introduction6

I.2 Définition du mot chalcopyrite..... 6

I.3 Structure des chalcopyrites de type II-IV-V₂ 6

I.3.1 La chalcopyrite.....8

I.3.2 Propriétés des éléments choisis11

I.4 Propriétés Physiques..... 13

I.4.1 Propriétés électroniques 13

I.4.1.2 Caractéristiques de la zone de Brillouin 13

I.4.1.3 Structure de bandes, bande de conduction (BC) et bande de valence (BV).. 15

I.4.1.4 Semi-conducteur intrinsèque 15

I.4.3.a Semi-conducteurs intrinsèques à gap direct 15

I.4.3.b Semi-conducteurs intrinsèques à gap indirect 16

I.4.3.c La structure de bande des chalcopyrites type II-IV-V₂ 17

I.4.2 Propriétés optiques 18

I.4.2.1 Grandeurs et définitions..... 19

I.4.3 Propriétés thermique..... 21

I.4.3.1 Méthode de calcul des propriétés thermodynamiques 21

I.4.3.2 Le modèle quasi-harmonique de Debye 21

I.5 Les avantages de la structure chalcopyrite II-IV-V₂ 23

I.6 Applications des chalcopyrites II-IV-V₂23

Référence.....24

Chapitre II : Formalisme théorique

II.1 Théorie de la fonctionnelle de la densité

II.1.1 Introduction.....26

II.1.2 Equation de Schrödinger26

II.1.3 Approximation de Born-Oppenheimer.....27

II.1.4 Approximation de Hartree et Hartree Fock28

II.1.5 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....29

II.1.5.1 Théorèmes de Hohenberg - Kohn30

II.1.5.2 Théorème de Khon et Sham31

II.1.5.3 La fonctionnelle d'échange-corrélation	32
a- Approximation de la densité locale LDA	32
b- Approximation du Gradient Généralisé GGA	33
c- Approximation mBJ	34
II.1.5.4 Résolution des équations de Kohn-Sham	35
<i>II.2 La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées à potentiel totale (FP-LAPW)</i>	
II.2.1 Introduction	38
II.2.2 La méthode des ondes planes augmentées (APW)	38
II.2.3 Principe de la méthode FP-LAPW	41
II.2.4 Le rôle des énergies de linéarisation E_l	42
II.2.5 Développement en orbitales locales	43
II.2.5.1 La méthode LAPW+LO	43
II.2.5.2 La méthode APW+lo	44
II.2.5.3 Le concept de la méthode FP-LAPW	45
II.2.6 Description générale du code de simulation WIEN2k	45
<i>Références</i> :	48

Chapitre III : Résultats & interprétations

III.1 Introduction	51
III.2 Détails de calculs	51
III.3 Résultats et Discussions	52
III.3.1 Structure des composés $II-IV-V_2$	52
III.3.2 Optimisation géométrique ou structurale	53
III.3.3 Propriétés structurales	53
III.3.4 Propriétés électroniques	58
III.3.4.1 Structure de bande	58
III.3.4.2 Densité d'état électronique	62
III.3.5 Propriétés élastiques et stabilité mécanique	65
III.3.6 Propriétés optiques	68
III.3.6.1 Détails de calculs	68
III.3.6.2 Partie réelle de la fonction diélectrique	68
III.3.6.3 Partie imaginaire de la fonction diélectrique	68
III.3.6.4 Indice de réfraction	73

III.3.6.5 Réflectivité.....	75
III.3.6.6 Spectre de perte d'énergie	77
III.3.7 Propriétés thermiques.....	82
<i>Référence</i>	93

Chapitre IV: Etude en DFT de L'alliage CdSi_{1-x}Sn_xP₂

IV.1 Introduction	95
IV.2 Détails de calcul	95
IV.3 Propriétés structurales	96
IV.4 Propriétés électroniques	99
IV.5 Propriétés thermique.....	104
<i>Référence</i>	115
Conclusion générale.....	116

Introduction générale

La chalcopryrite est un minéral composé de sulfures de cuivre et de fer, caractérisé par la formule chimique CuFeS_2 . Elle cristallise dans une structure tétragonale avec un groupe spatial $I\bar{4}2d$ (No.122) et une dimension cellulaire, $a=5.289 \text{ \AA}$ et $c=10.423 \text{ \AA}$. En 1917, la structure cristalline de la chalcopryrite (CuFeS_2) a été décrite pour la première fois par Burdick et Ellis [1]. Elle est dérivée de la structure du diamant, conformément à la règle de Grimm-Sommerfeld [2], selon laquelle une structure tétragonale apparaît lorsque le nombre moyen d'électrons de valence par atome est égal à quatre.

Les composés de chalcopryrite et leurs alliages dopés/substitués sont des candidats intéressants d'un point de vue expérimental et théorique en raison de leurs applications potentielles en électro-optique, opto-électronique, dispositifs optiques non linéaires, cellules solaires, etc [3-7]. Ils forment un large groupe de matériaux semi-conducteurs aux propriétés optiques, électriques et structurales diverses [8-14]. Ces composés ont été étudiés à l'origine en raison de leur faible conductivité thermique. Mais ils sont aujourd'hui des candidats prometteurs en tant que matériaux optiques non linéaires et cellules solaires [15], détecteurs photovoltaïques, modulateurs, les filtres tels que les filtres éliminateurs de lumière optique [16], les diodes électroluminescentes [17], l'optique non linéaire [18] ainsi que les applications de conversion de fréquence optique dans l'ensemble des systèmes laser à état solide accordables [19].

Les chalcopryrites à base de cadmium présentent un grand intérêt technologique en raison de leur potentiel pour les applications d'oscillateurs paramétriques optiques et de convertisseurs ascendants [20-23]. Dans ce travail, notre choix s'est porté essentiellement sur trois chalcopryrites : le CdSiP_2 , CdGeP_2 et le CdSnP_2 . Peu d'études expérimentales sont consacrées à ces composés dont le Cd est l'atome de type II [24]. Parmi cette famille de composés, le CdSiP_2 a fait l'objet de nombreuses expériences [23, 25-28]. Le CdSiP_2 a été développé à l'aide de la technique Bridgman-Stockbarger par Fan et al [28]. Chalus et al [28] ont rapporté une génération efficace d'impulsions picosecondes grâce à un laser Nd : YVO_4 à verrouillage de mode pompé à 1,064 m, ce qui correspond à une région proche et moyenne de l'infrarouge avec un taux de répétition de 100 KHz dans le nouveau matériau non linéaire CdSiP_2 . Par conséquent, plusieurs études théoriques, y compris la méthode FP-LAPW, ont été consacrées à ces matériaux. Gautam et ses collaborateurs [29] ont calculé plusieurs propriétés physiques du composé CdGeP_2 . Les cellules solaires à couche mince de CdGeP_2 ont montré un rendement élevé (22,6 %).

Une analyse théorique a été menée sur les propriétés élastiques, la structure électronique et les caractéristiques thermodynamiques du CdSiP_2 [30]. Hou et ses coauteurs ont étudié les propriétés physiques du CdSiP_2 sous l'effet de la pression en vue d'une application dans le domaine de l'optique non linéaire [31]. D'autres études ont également rapporté la structure électronique, les propriétés thermodynamiques et élastiques de la chalcopyrite CdSnP_2 en utilisant la méthode FPLAPW [32] et l'approche du pseudo-potential à ondes planes [33]. La méthode (FP-LAPW + lo) a été utilisée pour explorer CdXP_2 ($X = \text{Si, Ge et Sn}$) [34].

Les semi-conductrices chalcopyrites sont divisées en deux familles, I-III-VI₂ et II-IV-V₂. La première partie de ce travail présente l'étude des propriétés physiques des composés de type II-IV-V₂ (où II = Cd ; IV = Si, Ge, Sn ; V = P) par la méthode FPLAPW en utilisant le code WIEN2k [35-38].

Lorsque deux ou plusieurs composés sont mélangés, on obtient des solutions solides appelées alliages. La formation d'alliages entraîne une modification de leurs propriétés physiques intermédiaires ou totalement différentes des composés d'origine. Il s'agit donc de l'un des processus les plus efficaces et les plus simples pour créer des matériaux innovants et obtenir les propriétés requises. L'alliage de CdSiP_2 et de CdSnP_2 pourrait être une méthode efficace pour créer un certain nombre de nouveaux alliages quaternaires présentant des propriétés similaires ou très différentes de celles de leurs composés ternaires, telles que les propriétés structurales, élastiques, optiques, électroniques et thermodynamiques.

À notre connaissance, aucune investigation, qu'elle soit expérimentale ou théorique, n'a encore été consacrée aux propriétés physiques des alliages quaternaires $\text{CdSi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{P}_2$. Dans cette partie de travail, nous étudions les alliages quaternaires $\text{CdSi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{P}_2$ avec des concentrations de dopants $x = 0,0, 0,25, 0,5, 0,75$ et $1,0$. Cette étude a été effectuée à l'aide de la méthode de premiers principes FP-LAPW, fondée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui constitue un cadre théorique puissant pour la modélisation et la prédiction des propriétés électroniques, structurales et énergétiques des matériaux.

La présente thèse s'articule autour de quatre chapitres :

Dans le chapitre I, nous exposons les notions fondamentales relatives aux chalcopyrites et leurs principales applications.

Le deuxième chapitre est consacré au cadre théorique ayant servi de base à ce travail. Les principes fondamentaux de la DFT y sont exposés, avec une attention particulière portée au terme d'échange-corrélation de l'énergie, dont dépend de manière déterminante la précision des résultats obtenus.

Dans le chapitre III, nous présentons l'étude des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermiques des composés CdXP_2 ($X = \text{Si, Ge, Sn}$), assortie d'une comparaison avec les travaux antérieurs.

Le chapitre IV analyse les propriétés structurales, électroniques et thermiques de l'alliage $\text{CdSi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{P}_2$ pour différentes concentrations de dopants $x = 0,0, 0,25, 0,5, 0,75$ et $1,0$.

En conclusion, il ressort que ce travail ouvre des perspectives prometteuses, en particulier pour l'exploration d'autres propriétés physiques de l'alliage quaternaire $\text{CdSi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{P}_2$.

Références

- [1] Burdick C. L *et. al.*, J. Amer. Chem. Soc., **39** (1917) 2518.
- [2] J.L. Shay, I.H.Wernick, Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties and Applications, Pergamon Press, New York, 1975.
- [3] I H Choi and P Y Yu Phys. Rev. B 55 9642 (1996)
- [4] K Yoodee, J C Woolley and V Sa Phys. Rev. B 30 5904 (1984)
- [5] J L Shay, E Buehler and J H Wernick Phys. Rev. B 2 4104 (1970)
- [6] J L Shay, E Buehler and J H Wernick Phys. Rev. B 3 2004 (1971)
- [7] J L Shay and J H Wernick Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties and Applications (Oxford: Pergamon Press) (1974).
- [8] Parthe E., Crystal Chemistry of Tetrahedral Structures (Gordon and Breach, New York, 1964).
- [9] Goryunova N. A., The Chemistry of Diamond-like semiconductors (Chapman and Hall, New York, 1965)
- [10] Treusch J., Festkörperprobleme XIV, (Vieweg, Braunschweig, 1974), 229.
- [11] Pankove J.O., Electroluminescence, (Springer, Berlin, 1977), 171.
- [12] Treusch J., Festkörperprobleme XXI, (Vieweg Dortmund,1981), 149.
- [13] Ehrenreich *Het. al.*, Solid State Physics., **36** (Academic, New York 1981).
- [14] Pamplin B. R. *et. al.*, Prog. Cryst. Growth Charact., **1** (1979) 331.
- [15] Kazmerski L. L. Nuovo Cimento., **D2** (1983) 2013.
- [16] Horinaka H. *et. al.*, J. Appl. Phys., **32** (Suppl. 32–33) (1993) 109.
- [17] Shay J. L.*et. al.*, J. Appl. Phys., **43** (1972) 2805.Wagner S.*et. al.*, Appl. Phys. Lett., **22** (1973) 351.
- [18] Levine B.F., Phys. Rev.B., **7** (1973) 2600.
- [19] Hopkius F. K., Laser Focus World., **31**(1995) 87.
- [20] A S Verma Philos. Mag. 89 183 (2009)
- [21] P Schunemann Laser Focus World 35 85 (1999)
- [22] P.G. Schunemann, K. T. Zawilski, T. M. Pollak, V. Petrov, and D. E. Zelmon, CdSiP₂: a new nonlinear optical crystal for 1 and 1.5 –micron -pumped, mid-IR generation Proceedings of the Advanced Solid-State Photonics, 1–4 February, Denver, CO, USA, (2009)
- [23] K T Zawilski, P G Schunemann, T C Pollak, D E Zelmon, N C Fernelius and F K Hopkins J. Cryst. Growth 312 1127 (2010).

- [24] Landolt-Boörnstein, Condensed Matter, Ternary Compounds, Organic Semiconductors, New Series, Group III, (eds.) O. Madelung, U. Rössler, and M. Schulz, Vol. 41E (Springer-Verlag, Berlin, (2000)
- [25] A S Borshchevskii, N A Goryunova, F P Kesamanly and D N Nasledov Phys. Status Solidi 21 9 (1967)
- [26] N Itoh, T Fujinaga and T Nakau Jap. J. Appl. Phys. 17 951 (1978)
- [27] L Fan, S F Zhu, B J Zhao, B J Chen, Z Y He, H Yang and G Y Liu J. Cryst. Growth 338 228 (2012)
- [28] O Chalus, P G Schunemann, K T Zawilski, J Biegert and M Ebrahim-Zadeh Opt. Lett. 35 4142 (2010)
- [29] R Gautam, P Singh, S Sharma, S Kumari and A S Verma Mater. Sci. Semicond. Process 40 727 (2015)
- [30] Z He, B Zhao, S Zhu, B Chen, H Hou, Y Yu and L Xie Comput. Mater. Sci. 72 26 (2013)
- [31] H J Hou, H J Zhu, J Xu, S R Zhang and L H Xie Braz. J. Phys. 46 628 (2016)
- [32] R Gautam, P Singh, S Sharma, S Kumari and A S Verma Superlattices Microstruct. 85 859 (2015)
- [33] Y. Zhong, H. Mei, D. He, Xue Du, N. Cheng, J. Phys. Chem. Solids 134 157 (2019)
- [34] F Chiker, B Abbar, A Tadjer, S Bresson, B Khelifa and C Mathieu Physica B 349 181 (2004)
- [35] D.J. Singh, Plane Waves, Pseudopotential and the LAPW Method, Kluwer Academic Publishers, Boston, Dordrecht, London, (1994)
- [36] P Blaha, K Schwarz, P Sorantin and S B Trickey Comput. Phys. Commun. 59 399 (1990)
- [37] P Hohenberg and W Kohn Phys. Rev. B 136 864 (1964)
- [38] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2K, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Vienna, Austria, (2008).

Chapitre I

Généralités sur les matériaux chalcopyrites

I.1 Introduction

Nous abordons dans ce chapitre l'analyse des propriétés des matériaux chalcopyrites et ainsi présenté leur structure, qui a attiré l'attention des physiciens en raison de leurs intéressantes et larges applications technologiques.

I.2 Définition du mot chalcopyrite

En 1725, Henckel a décrit la chalcopyrite ou bien le "cuivre jaune" comme un minéral de couleur laiton jaune, de composition chimique CuFeS_2 , constitué de deux sulfures (35 %), de cuivre (34,5 %) et de fer (30,5 %) [1]. Le terme chalcopyrite provient du grec ancien, où « chalkos » signifie « cuivre » et « pyrites » désigne « la pierre à feu » [2]. La figure I.1 représente une image réelle de La chalcopyrite.



Figure I.1 : Image réelle d'une chalcopyrite.

I.3 Structure des chalcopyrites de type II-IV-V₂

Plusieurs semi-conducteurs tels que le Germanium (Ge), le Silicium (Si) et l'Arsenic de Gallium (GaAs) cristallisent soit dans une structure diamant, considérée comme l'un des arrangements atomiques les plus simples et les plus symétriques, servant souvent de référence pour la description et la classification des structures cristallines, soit dans une structure de type blende de zinc. Ces deux structures sont caractérisées par des liaisons covalentes

tétraédriques, chaque atome étant coordonné à quatre voisins situés aux sommets d'un tétraèdre régulier (figure I-2a).

La structure diamant (figure I-2b) peut être décrite comme la superposition de deux réseaux cubiques à faces centrées décalés l'un par rapport à l'autre de $(1/4, 1/4, 1/4)$. À partir de cette structure, et par substitution atomique appropriée, il est possible de dériver les composés binaires (II–VI) et (III–V) cristallisant dans la structure blende de zinc (figure I-2c). En respectant la règle du nombre de valence égal à quatre, apparaissent alors des structures adaptées aux composés ternaires, conformément au schéma de dérivation illustré dans la figure I-3 [3].

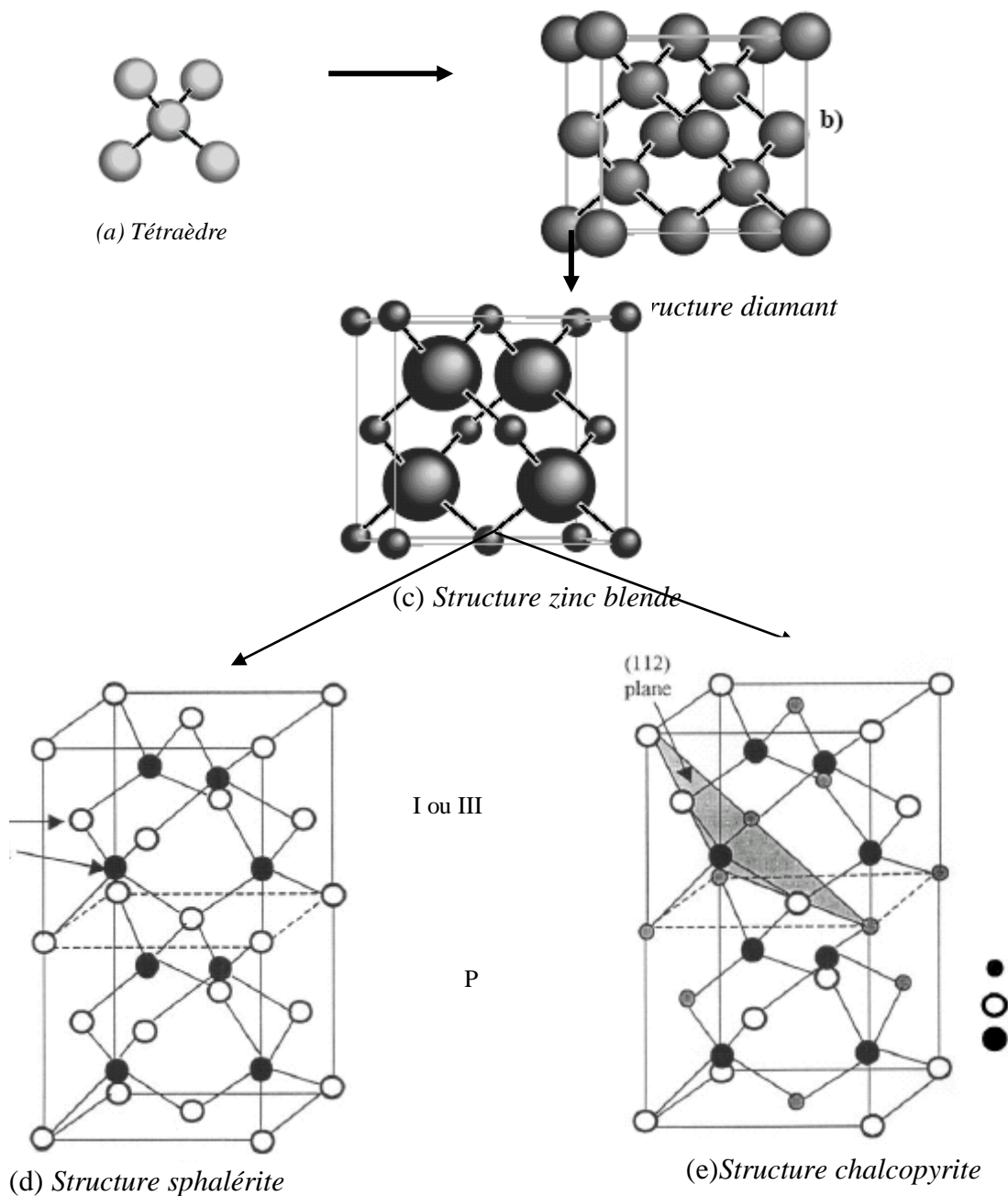


Figure I-2: Dérivation de la chalcopyrite

Ainsi, les composés à structure tétraédrique peuvent être interprétés comme des dérivés polycationiques des éléments monoatomiques du groupe IV du tableau périodique, tels que le Si, le Ge ou le C. La substitution cationique des composés (II–VI) et (III–V) conduit à des familles présentant à nouveau une structure tétraédrique, en l’occurrence celle de la chalcopyrite. Cette relation est illustrée par un diagramme de substitution cationique [4,5].

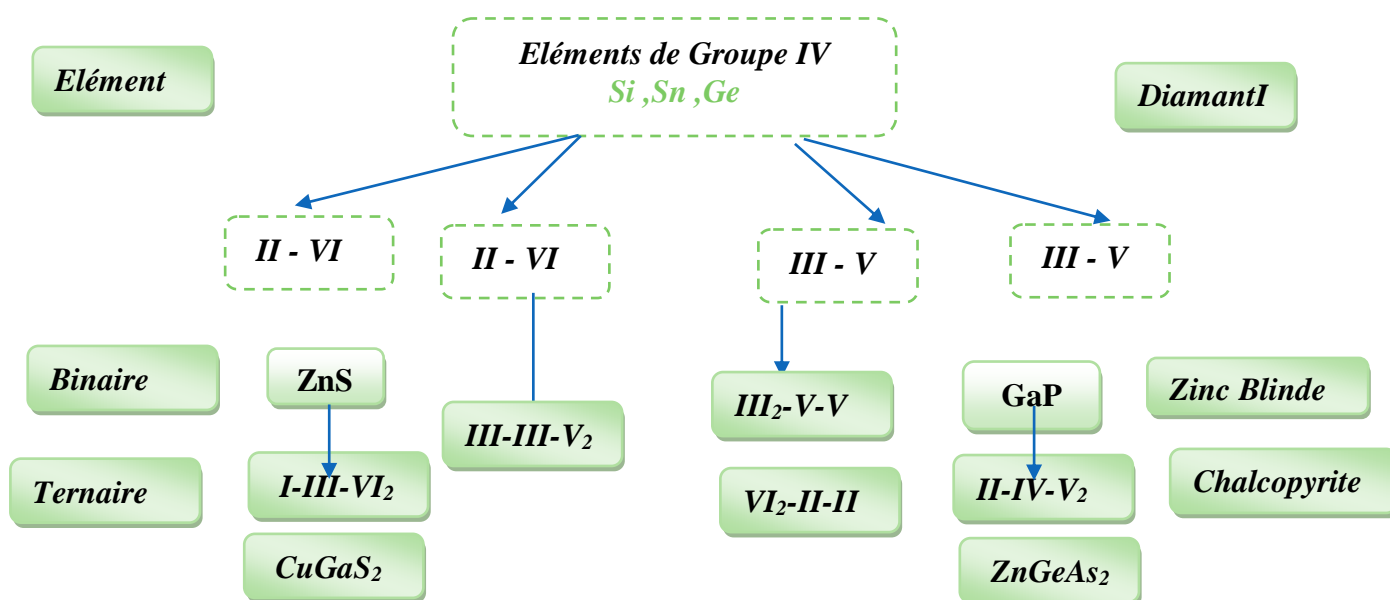


Figure I.3 : Origine d'une structure de chalcopyrite [6,7]

I.3.1 La chalcopyrite

Les semi-conducteurs ternaires ABC_2 de type chalcopyrite ($II-IV-V_2$) cristallisent dans le groupe d'espace tétragonal ($I\bar{4}2d$). Leur réseau est décrit par une maille de forme parallélépipédique rectangulaire ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) aux paramètres a , a et c . Cette maille résulte de l'interpénétration de deux réseaux cubiques à faces centrées, dont l'un est décalé par rapport à l'autre, formant ainsi la structure caractéristique du diamant.

L'un des réseaux est formé par le phosphore, tandis que l'autre correspond à une disposition ordonnée de cadmium et d'un autre cation (Si, Ge ou Sn). Il en résulte que chaque atome de P, dans le composé Cd–III–P₂, est coordonné à deux atomes de ces autres espèces.

La différence des forces de liaison entre Cd–P et Si–P engendre une distorsion η de la maille élémentaire le long de la direction (001), conduisant à une structure tétragonale caractérisée par un rapport $c < 2a$ ($\eta = c/2a \approx 0,983$). Les angles formés par les liaisons dans le tétraèdre ne sont donc pas équivalents, traduisant la distorsion tétragonale induite par la différence des forces de liaison entre Cd–P et Si–P. Ce phénomène induit un déplacement μ des sites anioniques par rapport à leurs positions d'équilibre, conséquence de l'effet d'électronégativité du phosphore qui modifie la répartition des charges dans le réseau cristallin [8]. Le passage de la structure sphalérite à la structure chalcopyrite provoque une rupture de symétrie et une modification du volume de la maille, ce qui se traduit par les distances cation–anion rapportées dans [9] :

$$d_{Cd-P} = a[u^2 + (1 + (c/2a)^2)]/16^{1/2} \quad (I-1)$$

$$d_{IV-P} = a \left[\left(u - \frac{1}{2}\right)^2 + (1 + (c/2a)^2) \right] / 16^{1/2} \quad (I-2)$$

Le paramètre de déplacement anionique u , représentant l'écart de l'anion par rapport à sa position idéale dans la structure chalcopyrite, est donné par la relation suivante :

$$u = \frac{1}{4} + (\alpha/a^2) \quad (I-3)$$

Le paramètre α traduit l'écart entre les longueurs de liaisons atomiques et s'exprime par [10] :

$$\alpha = R_{Cd-P}^2 - R_{IV-P}^2 \quad (I-4)$$

Avec : IV (Si , Sn , Ge).

En outre, en raison des différences entre les deux cations, le réseau subit une déformation, la hauteur de la maille unitaire étant légèrement inférieure au double de la base. L'ensemble du cristal est comprimé le long de l'axe cristallographique c . La compression quadratique est définie par τ [6], tel que :

$$u = \frac{1}{4} + \frac{d_{AX}^2 - d_{BX}^2}{a^2} \quad (I-5)$$

$$\tau = 2 - \frac{c}{a} \leq 0 \quad (I-6)$$

$$\eta = \frac{c}{2a} \quad (I-7)$$

Pour une chalcopyrite idéale, $u = 1/4$, $c/a = 2$, $\tau = 0$ et $\eta = 1$ [6].

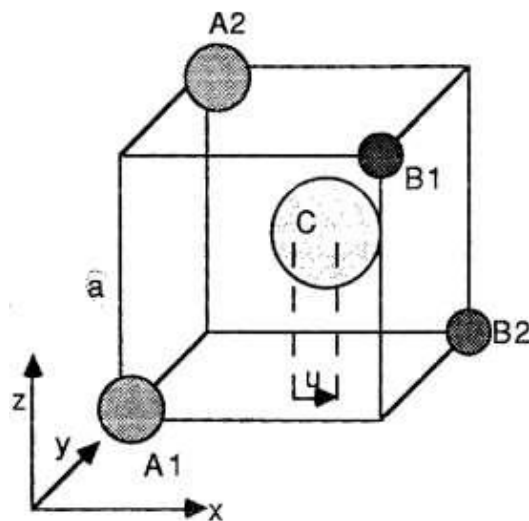


Figure I.4. Site anionique et le déplacement latéral u dans la structure chalcopyrite ABC_2 [11, 12].

Les coordonnées cristallographiques des huit atomes de la maille tétragonale de la structure chalcopyrite, déterminées en fonction des paramètres de maille (a), (c) et du paramètre interne (u), ont été rapportées par Zunger [13] sont regroupées dans le tableau I.1. Les vecteurs de base du réseau s'écrivent: $a_1 = a (1, 0, 0)$; $a_2 = a (0, 1, 0)$ et $a_3 = a (1/2, 1/2, c/2a)$ dont le volume de maille s'exprime par : ($V=a^2.c/2$).

<i>Atomes</i>	<i>Les coordonnées (x, y, z)</i>
A_1	$0,0,0$
A_2	$0,a/2,c/4$
B_1	$a/2,a/2,0$
B_2	$a/2,0,c/4$
C_1	$a(1/4+u),a/4,c/8$
C_2	$a(3/4-u),3a/4,c/8$
C_3	$a/4,a(3/4+u),3c/8$
C_4	$3a/4,a(1/4-u),3c/8$

Tableau I-1: Coordonnées des huit atomes de la maille élémentaire chalcopyrite [13].

Le paramètre interne u n'influence que les distances entre premiers voisins (d_{A-X} et d_{B-X}), comme illustré dans la figure I.5.

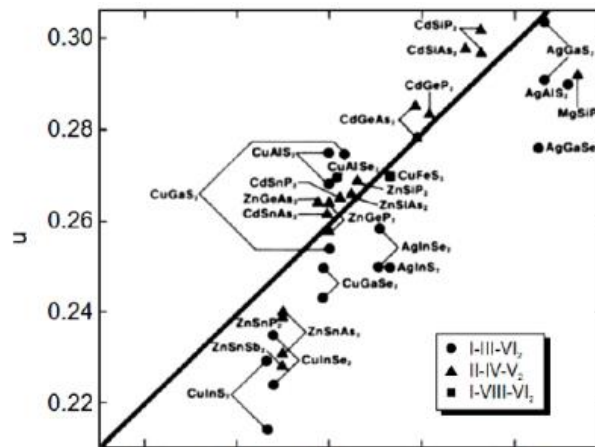


Figure I.5 : Résultats expérimental sur le déplacement latéral u (Paramètre interne) comparés aux valeurs calculées selon [14] pour certaines chalcopyrites [2].

I.3.2 Propriétés des éléments choisis

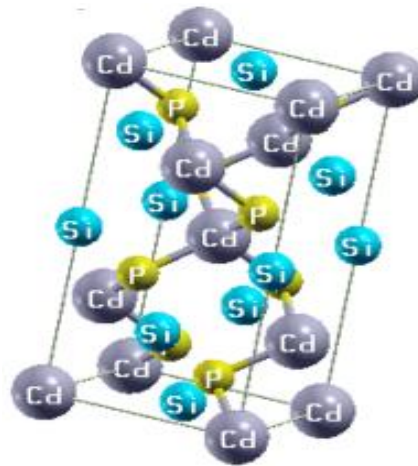


Figure I.6. La structure cristalline de CdSiP_2

Le choix des matériaux est une tâche fondamentale et complexe. Dans ce travail notre choix s'est porté sur les matériaux CdSiP_2 (Figure I.6), CdGeP_2 et CdSnP_2 . Ce qui suit présente une étude des principales propriétés des éléments constitutifs de nos composés.

<i>Elément</i>	<i>Cd</i>	<i>Si</i>	<i>Sn</i>	<i>Ge</i>	<i>P</i>
Masse molaire (g/mol)	112,41	28.0855	118,71	72.64	30,973
Masse volumique (g.cm ⁻³)	8,69	2.33	5,77	5.323	1,82 (blanc) 2,16 (rouge) 2,25 à 2,69 (noir)
Point d'ébullition (°C)	767 °C	3265.0	2 602	2833.0	280,5 °C
Rayon atomique (Pm)	155	132	145	122.5	100
Rayon de covalence (Pm)	144	111	139	122	107
Conductivité électrique (S/m)	13,8×10 ⁶	1×10 ⁷	9,17×10 ⁶	2×10 ³	1,0×10 ⁻⁹
Structure cristalline	Hexagonal compact	Cubique	Tétragonal	Cubique	Cubique

Tableau I.2 : Les caractéristiques fondamentales des éléments formant nos composés.

Le tableau I.3 présente certaines valeurs des paramètres de maille de nos chalcopyrites comparés à d'autre résultat expérimental [15].

<i>Composé</i>	<i>a</i>	<i>a_{exp}</i>	<i>c</i>	<i>c_{exp}</i>	<i>c/a</i>	<i>(c/a)_{exp}</i>	<i>u</i>
<i>CdSiP₂</i>	5.731	5.679	10.554	10.431	1.842	1.873	0.297
<i>CdGeP₂</i>	5.811	5.740	10.976	10.776	1.889	1.877	0.283
<i>CdSnP₂</i>	5.986	5.901	11.714	11.514	1.957	1.951	0.257

Tableau I.3. Paramètres de maille de quelques chalcopyrites de type II-IV-V₂ [16].

I.4 Propriétés Physiques

I.4.1 Propriétés électroniques

Au cours des dernières années, l'exploration des propriétés électroniques et optiques des composés ternaires de formule $A^{N-1}B^{N+1}C_2^{8-N}$ ($N = 2,3$) a suscité un intérêt particulier. Théoriquement, Cette analyse peut être considérée comme une extension naturelle des études consacrées à leurs analogues structuraux les plus proches, à savoir les semi-conducteurs cristallisant dans la structure zinc-blende $B^N C^{8-N}$ ($N = 2,3$).

Les composés $A^{N-1}B^{N+1}C_2^{8-N}$ possèdent de nombreuses propriétés physiques prometteuses, susceptibles d'être exploitées dans les applications de la technologie des semi-conducteurs [4].

<i>Le composé $A^{N-1}B^{N+1}C_2^{8-N}$</i>		<i>L'analogue binaire $B^N C^{8-N}$</i>
$N=2$	$A^I B^{III} C_2^{VI}$ (I-III-VI ₂)	$B^{II} C^{VI}$ (II-VI)
$N=3$	$A^{II} B^{IV} C_2^V$ (II-IV-V ₂)	$B^{III} C^V$ (III-V)

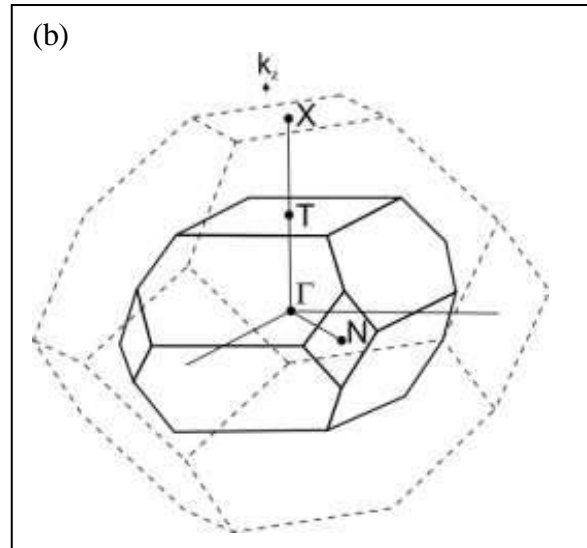
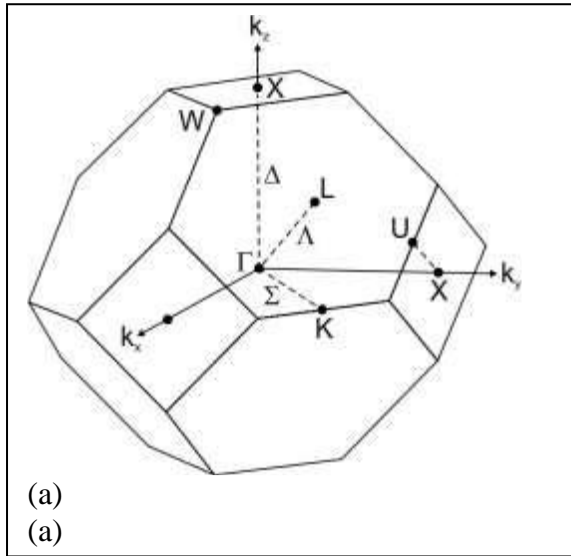
Tableau I.4 : Formules chimiques des composés ternaires de type I–III–VI₂ et II–IV–V₂ ainsi que de leurs analogues binaires.

I.4.1.1 Caractéristiques de la zone de Brillouin

La structure énergétique associée à la phase Zinc-blende est considérée comme le point de départ le plus important pour les propriétés électroniques des composés qui cristallisent dans la structure chalcopyrite. Comme la maille primitive d'une chalcopyrite est quatre fois plus grande que celle d'un composé à structure zinc-blende compressée le long de l'axe cristallographique z, la zone de Brillouin du zinc-blende est quatre fois plus étendue que celle de la chalcopyrite (Figure I.7).

Les cations sont supposés distribués de manière aléatoire sur les sites cationiques de l'analogue zinc-blende. Le composé adopte ensuite la structure zinc-blende, dans laquelle la maille primitive comporte un site occupé par l'anion et un autre correspondant à la position moyenne des deux cations. La diminution de la zone de Brillouin provient exclusivement de l'ordre des cations et de la différence de leurs potentiels électrostatiques [17].

Les coordonnées réciproques associées aux points caractéristiques k de la première zone de Brillouin considérée sont définies par les relations suivantes :



(a)
(a)
 $T = \frac{2\pi}{c} \cdot (0, 0, 1)$, $\Gamma = (0, 0, 0)$, $N = \frac{2\pi}{a} \cdot (1/2, 1/2, 0)$ [16].

Figure.I-7 : Représentation graphique de la première zone de Brillouin pour les deux structures (a) zincblende et (b) chalcopyrite[2].

On rappelle que les configurations électroniques ainsi que les numéros atomiques des atomes formant les composés étudiés sont regroupés dans le tableau I.5.

$F\bar{4}3m$

$I\bar{4}2d$

Élément	Nombre atomique(Z)	Configuration électronique
Si	14	[Ne] 3s ² 3p ²
P	15	[Ne] 3s ² 3p ³
Ge	32	[Ar] 4s ² 3d ¹⁰ 4p ²
Cd	48	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ²
Sn	50	[Kr] 5s ² 4d ¹⁰ 5p ²

Tableau I.5 : Configuration électronique et nombre atomique des éléments étudiés.

I.4.1.2 Structure de bandes, bande de conduction (BC) et bande de valence (BV)

Dans le cas d'un atome considéré à l'état isolé, les électrons occupent des niveaux d'énergie discrets. Lorsque la distance entre deux atomes devient comparable à l'échelle atomique ($d \approx \text{Å}$), ces niveaux d'énergie se scindent. Dans un ensemble contenant un grand nombre d'atomes, comme dans les cristaux ou les particules massives, la dégénérescence des niveaux d'énergie conduit alors à la formation de bandes d'énergie.

Dans les semi-conducteurs, les bandes d'énergie se répartissent en bande de valence (BV) et bande de conduction (BC), séparées par une bande interdite (BI) dont la largeur est notée (E_g), (Figure I.8).

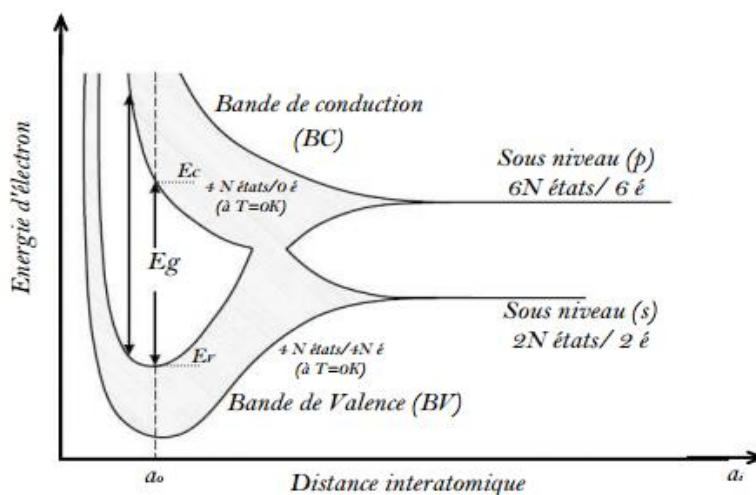


Figure I-8 : Diagramme des bandes dans les semi-conducteurs

I.4.4.3 Semi-conducteur intrinsèque

Un semi-conducteur est qualifié d'intrinsèque lorsqu'il est pur, débarrassé de toute impureté chimique, et présente une structure parfaite dépourvue de défauts. Pour un semi-conducteur intrinsèque, la concentration d'électrons présents dans la bande de conduction est identique à celle des trous dans la bande de valence. Ce type de semi-conducteur ne conduit pas de courant, sauf lorsqu'il est soumis à une température élevée.

Sous l'effet d'une agitation thermique, les électrons sont excités de la bande de valence à la bande de conduction. Ce mécanisme provoque la libération d'électrons dans la bande de conduction et la création simultanée de trous dans la bande de valence, entraînant une élévation de la conductivité électrique du matériau.

I.4.4.3.a Semi-conducteurs intrinsèques à gap direct

Pour un semi-conducteur à gap direct, les extrema de valence et de conduction se produisent au même vecteur d'onde k dans la zone de Brillouin. Lors d'une transition électronique entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction, le vecteur d'onde de l'électron est conservé. Cette absence de changement de la quantité de mouvement ($\Delta\vec{k} = \vec{0}$) caractérise une transition directe. Le vecteur d'onde \vec{k} est la grandeur qui caractérise la propagation de l'électron dans le réseau périodique d'un cristal.

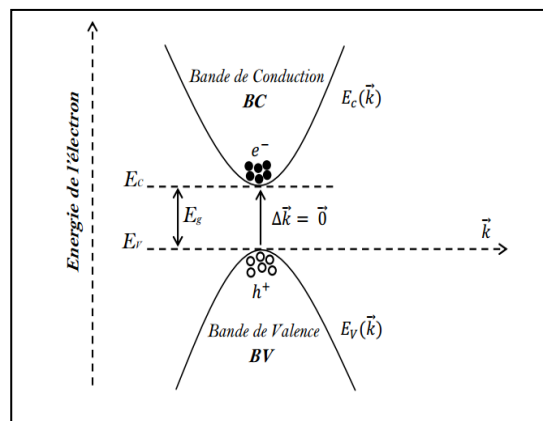


Figure .I-9 :Semi-conducteurs à gap direct.

I.4.4.3.b Semi-conducteurs intrinsèques à gap indirect

Dans un semi-conducteur à gap indirect, le point le plus bas de la bande de conduction et le point le plus haut de la bande de valence ne sont pas alignés : ils se produisent à des valeurs différentes du vecteur d'onde ($\Delta\vec{k} \neq \vec{0}$). Cela signifie qu'un électron qui passe d'une bande à l'autre doit changer sa quantité de mouvement.

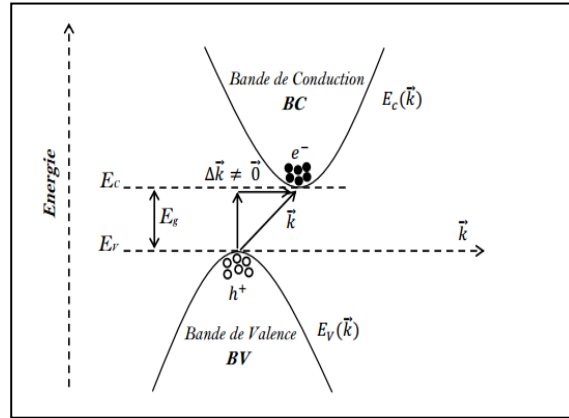


Figure.I-10: Semi-conducteurs à gap indirect.

I.4.4.3.c Structure de bande des chalcopyrites type II-IV-V₂

Lorsqu'on passe de la structure Zinc-Blende à la structure chalcopyrite, la symétrie du cristal est réduite. Cette réduction, due au champ cristallin, provoque la "scission" du niveau d'énergie triple Γ_{15V} (dans la bande de valence) en deux niveaux distincts : un niveau simple (Γ_{4V}) et un niveau double (Γ_{5V}).

Par ailleurs, l'interaction spin-orbite provoque la division du niveau Γ_{5V} en Γ_{6V}^5 et Γ_{7V}^5 , tandis que le niveau Γ_{7V}^4 reste équivalent à Γ_{4V} [18].

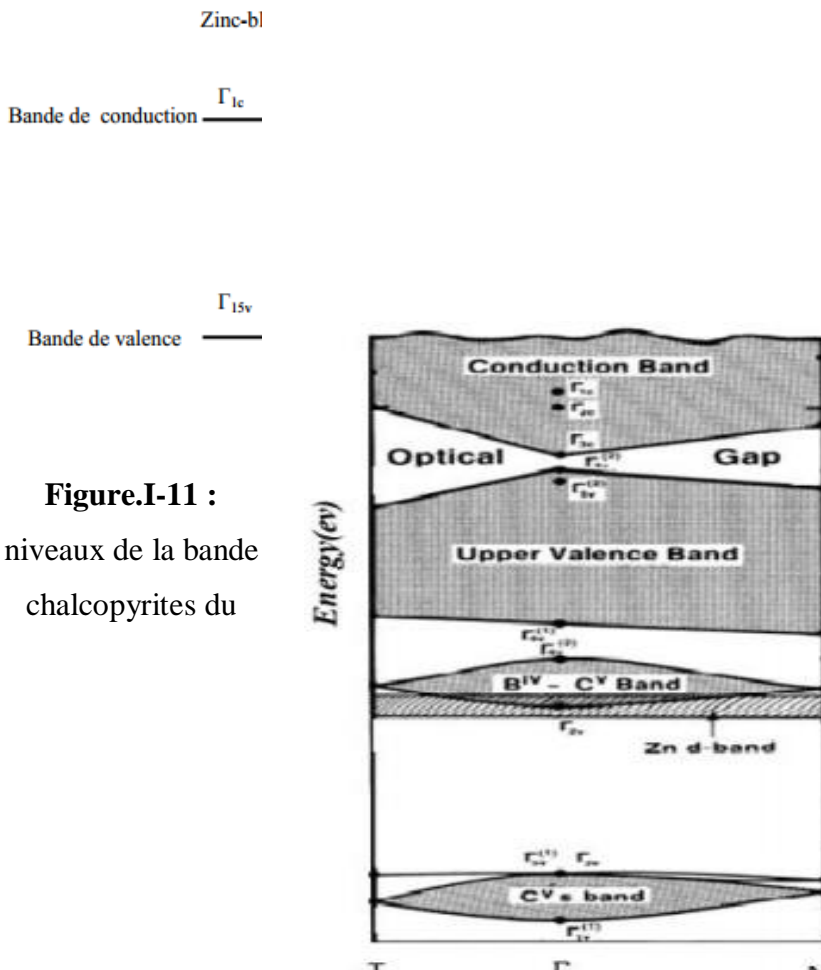


Figure.I-11 :
niveaux de la bande
chalcopyrites du

Dégénérescence des
de valence dans les
type (II-IV-V₂).

Figure.I-12 : Structure de bande d'énergie des composés de type $II-IV-V_2$ [19].
L'évolution de l'énergie du gap fondamental en fonction du paramètre de maille est illustrée pour quelques composés chalcopyrites de type $II-IV-V_2$ est illustrée sur la figure I.13.

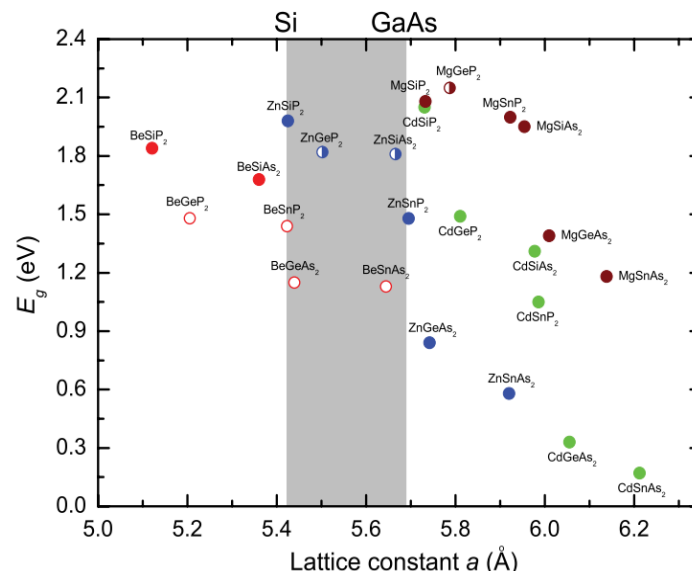


Figure.I.13. Variation de l'énergie de gap fondamental en fonction du paramètre de maille pour quelques chalcopyrites de type $II-IV-V_2$ [16].

La bande interdite fondamentale calculée en utilisant l'approximation du potentiel mBJ par rapport au paramètre de maille des chalcopyrites $II-IV-V_2$. Les cercles remplis, non remplis et à moitié remplis correspondent respectivement aux composés à gap direct, à gap indirect et à gap quasi direct.

I.4.2 Propriétés optiques

L'analyse des propriétés optiques des solides constitue un outil essentiel pour apprendre les caractéristiques électroniques des matériaux, car la variation en énergie de ces propriétés est directement liée à la structure de bandes. Ainsi, la connaissance des valeurs propres et des fonctions propres de l'énergie est indispensable pour déterminer les propriétés optiques et leur dépendance en fréquence.

Les couches minces de chalcopyrite possèdent d'excellentes propriétés optiques, fortement influencées par les conditions de dépôt. Le premier phénomène résultant de l'interaction entre le rayonnement et le matériau est l'absorption, qui réduit l'intensité de l'énergie incidente.

I.4.2.1 Grandeurs et définitions

Lorsqu'un champ électrique est appliqué à un milieu diélectrique, celui-ci se polarise ; autrement dit, les centres de gravité des charges positives et négatives se déplacent l'un par rapport à l'autre, générant ainsi un moment dipolaire \vec{P} .

Pour un diélectrique linéaire, homogène et non magnétique, le vecteur de polarisation \vec{P} est lié au champ électrique \vec{E} par la relation suivante :

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E} \quad (\text{I-8})$$

ϵ_0 est la permittivité du vide ($\epsilon_0 = 8.85418782 \cdot 10^{-12}$ F/m).

χ est la susceptibilité électrique qui est une grandeur sans dimension et qui représente l'aptitude d'un diélectrique à se polariser sous l'influence d'un champ électrique.

D'un point de vue optique, la réponse d'un solide à un champ électromagnétique est décrite par deux grandeurs complexes équivalentes : son indice complexe ($N = n + ik$) et sa constante diélectrique complexe ($\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$). La réponse d'un matériau à un champ électrique oscillant est décrite par sa constante diélectrique, notée $\epsilon(\omega)$, qui est une grandeur complexe dépendant de la fréquence [20]. Sa partie réelle (ϵ_1) rend compte de la capacité du milieu à se polariser, c'est-à-dire à stocker l'énergie du champ. Sa partie imaginaire (ϵ_2) quant à elle, caractérise les pertes par absorption.

La composante imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ est proportionnelle à la densité des transitions optiques directes d'énergie $\hbar\omega$ entre états occupés et inoccupés [21, 22].

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \sum_{i,j} |\langle i|M|j\rangle|^2 * f_i(1 - f_i(\omega) - \hbar\omega) d^3k \quad (\text{I-9})$$

Le coefficient d'absorption α est privilégié à ε_2 dans les régimes de faible absorption, où n est peu dispersif. Les composantes ε_1 et ε_2 de la fonction diélectrique, bien qu'apparaissant distinctes, sont intrinsèquement liées par les transformations intégrales de Kramers-Kronig [23]:

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

$$\varepsilon_2(\omega) = 1 + \frac{2\omega}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\varepsilon_1(\omega')}{(\omega'^2 - \omega^2)} d\omega' \quad (\text{I-11})$$

où ω est la fréquence et P désigne la partie principale de l'intégrale de Cauchy

Le coefficient d'absorption α est une mesure de l'efficacité avec laquelle un matériau absorbe la lumière. Il est défini comme le rapport entre la puissance absorbée par unité de volume et l'intensité du rayonnement incident.

$$\alpha(\omega) = \frac{2\omega k(\omega)}{c} = \frac{\varepsilon_2(\omega)\omega}{n(\omega)c} \quad (\text{I-12})$$

Il est également possible d'établir une relation entre les parties réelle et imaginaire à l'aide des expressions suivantes :

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

$$\varepsilon_2 = 2nk \quad (\text{I-14})$$

Étant donné que l'indice de réfraction complexe s'exprime par : $N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega)$

Les fonctions $n(\omega)$ et $k(\omega)$ désignent respectivement l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction. Elles sont déterminées à partir des relations suivantes [24, 25] ;

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} + \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad (\text{I-15})$$

$$k(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad (\text{I-16})$$

Pour les faibles fréquences ($\omega=0$) la relation de $n(\omega)$ devient :

$$n(0) = \sqrt{\varepsilon_1(0)} \quad (\text{I-17})$$

Le coefficient de réflectivité, pour une onde électromagnétique incidente normalement, s'exprime par :

$$R(\omega) = \frac{(n(\omega)-1)^2+k^2(\omega)}{(n(\omega)+1)^2+k^2(\omega)} \quad (\text{I-18})$$

La mesure de la réflectivité permet l'évaluation des composantes réelle (ϵ_1) et imaginaire (ϵ_2) de la permittivité, conduisant ainsi à la détermination de la condition d'existence d'une raie de plasma [26].

La fonction de perte d'énergie est calculée à partir des parties réelle et imaginaire de $\epsilon(\omega)$.

$$L(\omega) = \frac{\epsilon_2(\omega)}{\epsilon_1^2(\omega)+\epsilon_2^2(\omega)} \quad (\text{I-19})$$

Les différentes gammes d'énergies explorées en EELS fournissent une grande variété d'informations (figure I.14).

La région des faibles pertes, caractérisée par les excitations électroniques collectives (plasmons) et les paires électron-trou liées (excitons), fournit des informations essentielles sur les propriétés des matériaux, incluant l'identification des phases, la mesure des gaps et la caractérisation des interfaces.

À des énergies plus élevées, le spectre révèle les pertes de cœur, qui correspondent à l'excitation des électrons des couches internes vers la bande de conduction [27].

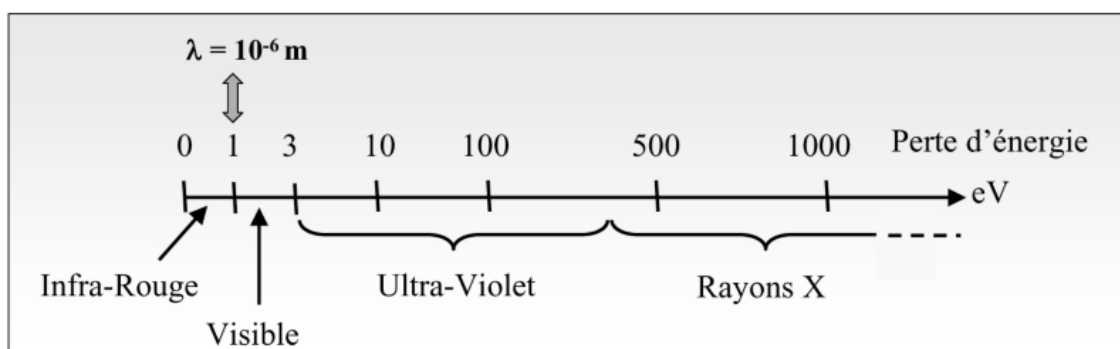


Figure I.14 : Spectre électromagnétique couvert en EELS [27].

I.4.3 Propriétés thermique

I.4.3.1 Méthode de calcul des propriétés thermodynamiques

La détermination des propriétés thermodynamiques de chalcopyrites étudiées constitue un objectif central de cette thèse, pour cela, nous avons utilisé le programme de calcul GIBBS, développé par Blanco et ses collaborateurs[16,17]. La méthode de calcul implémentée dans GIBBS est détaillée dans la référence [16]. Par ailleurs, nous déduisons d'autres grandeurs macroscopiques en fonction de la pression P et de la température T en appliquant les relations thermodynamiques fondamentales.

I.4.3.2 Le modèle quasi-harmonique de Debye

L'évaluation des propriétés thermodynamiques par l'outil GIBBS repose sur la connaissance préalable de la dépendance volumique de l'énergie totale, E(V). Ces données sont obtenues à partir de l'optimisation de la géométrie d'équilibre du cristal sous différentes pressions constantes.

L'effet thermique est ensuite pris en compte dans les calculs à travers la contribution vibrationnelle prise en compte par l'énergie libre de Helmholtz Avib, terme constitutif de l'énergie de Gibbs G(V; P, T) définie par :

$$G^*(V, P, T) = E(V) + PV + A_{vib}(V, T) \quad (I-20)$$

L'approximation quasi-harmonique permet de relier l'énergie vibrationnelle Avib à la densité d'états des phonons g(ω) selon la relation :

$$A_{vib}(V; T) = \int_0^\infty \left[\frac{1}{2} \hbar + k_B T \ln(1 - e^{-\hbar\omega/k_B T}) \right] g(\omega) d\omega \quad (I-21)$$

Le modèle de Debye est ensuite appliqué à la densité d'états des phonons, afin de formuler explicitement la contribution vibrationnelle Avib comme suit[28] :

$$A_{vib}(\theta; T) = nk_B T \left[\frac{9}{8} \frac{\theta}{T} + 3 \ln(1 - e^{-\theta/T}) - D(\theta/T) \right] \quad (I-22)$$

où D(θ/T) représente l'intégrale de Debye, définie par l'expression :

$$D(y) = \frac{3}{y^3} \int_0^y \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad (I-23)$$

Où :

θ désigne la température de Debye ;

n représente le nombre d'atomes par molécule.

Le calcul de la température de Debye θ pour un solide isotrope fait intervenir le coefficient de Poisson η selon la relation[28] :

$$\theta = \frac{\hbar}{k_B} [6\pi^2 V^{1/2} n] f(\eta) \sqrt{\frac{B_S}{M}} \quad (I-24)$$

dans laquelle M représente la masse moléculaire, B_s correspond au module de compressibilité adiabatique, et $f(\eta)$ est fournie par l'expression :

$$f(\eta) = \left\{ 3 \left[2 \left(\frac{2}{3} \frac{1+\eta}{1-2\eta} \right)^{2/3} + \left(\frac{1}{3} \frac{1+\eta}{1-\eta} \right)^{2/3} \right]^{-1} \right\}^{1/3} \quad (\text{I-25})$$

L'expression du module de compressibilité adiabatique B_s est la suivante :

$$B_s = V \left(\frac{d^2 E(V)}{dV^2} \right) \quad (\text{I-26})$$

On définit finalement le module de compressibilité isotherme grâce à la relation d'équilibre thermodynamique suivante :

$$\left(\frac{\partial G^*(V, P, T)}{\partial V} \right)_{P, T} = 0 \quad (\text{I-27})$$

Après avoir déterminé l'état d'équilibre pour une pression et température (P , T) données, le calcul des autres propriétés thermodynamiques devient possible en utilisant le volume d'équilibre associé dans les expressions thermodynamiques appropriées.

I.5 Les avantages de la structure chalcopyrite II-IV-V₂

Les matériaux semi-conducteurs à structure chalcopyrite présentent plusieurs avantages majeurs, parmi lesquels [29–32] :

- Son gap direct, d'une valeur énergétique de 1,04 eV, lui permet d'absorber une large portion du spectre solaire.
- Son coefficient d'absorption est extrêmement élevé dans le domaine spectral du visible et du proche infrarouge.
- Il présente une excellente résistance aux effets d'irradiation.
- Ce semi-conducteur peut être élaboré par diverses techniques et déposé sur différents types de substrats.
- Contrairement à certains semi-conducteurs, il ne présente pas de toxicité notable.

I.6 Applications des chalcopyrites II-IV-V₂

De nombreuses recherches ont été menées dans divers domaines d'application, notamment dans la technologie des semi-conducteurs, les dispositifs optiques de conversion de fréquence

pour les lasers, ainsi que dans le domaine de l'optoélectronique (cellules solaires, détecteurs, diodes électroluminescentes, etc.).

La performance des dispositifs à couches minces pour le photovoltaïque est liée aux matériaux ternaires du groupe II–IV–VI₂, se cristallisant dans la structure chalcopyrite, sont aujourd'hui considérées comme la prochaine génération de dispositifs photovoltaïques. Ces cellules présentent un faible gap énergétique, une grande stabilité ainsi qu'un coefficient d'absorption optique élevé [33].

Références :

- [1] Jones, D. L. (1974). The leaching of chalcopyrite (Doctoral dissertation, University of British Columbia).
- [2] Marius Grundmann, (Livre), "the Physics of Semiconductors, an Introduction Including Devices and Nanophysics", Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2006.
- [3] Aissaoui Ouahida, « Caractérisation cristalochimique et propriétés optoélectroniques des matériaux chalcopyrites à base de cuivre », Thèse de Magister, Université Badji Mokhtar Annaba, 2006
- [4] Ouahrani Tarik, " Calcul des propriétés structurales, thermiques et optiques des composés chalcopyrites par la méthode FP-(L) APW ", Thèse de doctorat en physique, Université de Tlemcen, 2011.
- [5] Olivier Brisson, "Elaboration et caractérisation de monocristaux de AgGaX₂(X = S, Se) pour l'optique non-linéaire dans l'infrarouge. Approche par simulation numérique de l'hydrodynamique dans la phase fluide", Thèse de Doctorat, Université Bordeaux I, France, (1995).
- [6] Wernicke et al, "Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties, and Applications", (livre), Pergamon press, 1975.
- [7] Siebentritt. S, Rau. U, "Wide-Gap chalcopyrite", (Livre), Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2006).
- [8] E. I. Rogacheva, Cryst. Res. Technol, 31 (1996) S, 1-10.
- [9] R. R. Philips, B. Pradeep and T. Shripathi, Phys. Stat. Sol (b) 242, N5 (2005) 1027-1035.

- [10] R. Asokamani, R. M. Amirthomari, R. Rita, c. Ravi, Phys. Stat. Sol (b) 213, 349 (1999).
- [11] Olivier Brisson, "Elaboration et caractérisation de monocristaux de AgGaX₂(X = S, Se) pour l'optique non-linéaire dans l'infrarouge. Approche par simulation numérique de l'hydrodynamique dans la phase fluide", Thèse de Doctorat, Université Bordeaux I, France, (1995).
- [12] Selmane Emna, "Synthèse et caractérisation du ternaire chalcopyrite CuAlS₂", Mémoire en chimie Minérale, Université de Tunis II, (1992).
- [13] J. E. Jaffe and Alex Zunger, Physical Review B, Vol 28, N° 10, p5822-5847,(1983).
- [14] J. E. Jaffe and Alex Zunger, Physical Review B, Vol 29, N° 4, p1882-1906, (1984).
- [15] Landolt-Börnstein, in *Condensed Matter, Ternary Compounds, Organic Semiconductors, New Series, Group III*, edited by O. Madelung, U. Rössler, and M. Schulz, Vol. 41E (Springer-Verlag, Berlin, 2000).
- [16] V. L. Shaposhnikov, A. V. Krivosheeva, and V. E. Borisenko, *Ab initio* modeling of the structural, electronic, and optical properties of A^{II}B^{IV}C^{V2} Semiconductors, Physical Review B **85**, 205201 (2012).
- [17] Carmen Varea De Alvarez, Thèse, Inorganic Materials Research Division, Lawrence Berkeley Laboratory and department of physics, University of California.
- [18] N. F. Mott, J. non-cryst. Solids 1, 1 (1968).
- [19] Jaffe, J and A. Zunger (1984). "Electronic structure of the ternary pnictide semiconductors ZnSiP₂, ZnGeP₂, ZnSnP₂, ZnSiAs₂, and MgSiP₂." Physical Review B 30(2): 741.
- [20] V. Fock, Z. phys. 61, 126 (1930) ; 62, 795 (1927).
- [21] Jain C, Willis JR and Bulloch R, A review of theoretical and experimental work on the structure of G_xSi_{1-x} strained layers and superlattices, with extensive bibliography, Adv. Phys. 39, 127 (1990).
- [22] N.V. Smith, Photoelectron energy spectra and the band structures of the noble metals, Phys. Rev. B3, 1862 (1971).
- [23] F. Wooten, Optical properties of solids, academic press, New York, (1972).
- [24] Marinelli F, Dupin H and Lichanot, Comparison of elastic constants and electronic structures in the series of the alkaline-earth selenides: a quantum chemical approach A J. Phys. Chem. Solids 61, 1707 (2000).
- [25] Jha P K, Sakalle U K and Sanyal, High pressure structural phase transition in alkaline earth chalcogenides, S P J. Phys. Chem. Solids 59, 1633 (1998).
- [26] R. F. Egerton, Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope (Plenum Press, New York, (1996).

- [27] khemici Rachida, ‘’ Etude ab-initio des propriétés physiques des matériaux pour la photonique ‘’, Thèse de doctorat en physique, Université Badji Mokhtar Annaba, 2019.
- [28] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña, *Computer Physics Communications*. 158 (2004) 57.
- [29] C. Rincon, R. Marquez, *J. Phys. Chem. of Sol.*, 60 (1999) 1865.
- [30] H. Takenoshita, T. Nakau, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 20 (1981) 1333.
- [31] A. Benaldjia, O. Guellati, W. Bounour, M. Guerioune, M. Ali Rachedi, A. Amara, et al., *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis* 17(2008)53–56.
- [32] Moufdi Hadjab, Etude et simulation des cellules photovoltaïques à rendement élevé, Thèse de Doctorat, université Djillali Liabès de Sidi Bèl Abbès, 2018.
- [33] Dietz, N. and F. L. Madarasz. (2007). "Confined nonlinear II-IV-V₂ wave guide structures for compact chemical and biological sensors.":207-232.

Chapitre II

Formalisme théorique

II.1 Théorie de la fonctionnelle de la densité

II.1.1 Introduction

Dans un calcul de structure électronique, la grandeur centrale que l'on cherche à déterminer est l'énergie totale du système à l'état fondamental. Les méthodes de chimie quantique, telles que la méthode de Hartree-Fock, permettent d'évaluer cette grandeur en faisant intervenir la fonction d'onde polyélectronique du système afin d'obtenir des solutions approchées de l'équation de Schrödinger. Toutefois, ces approches se révèlent inadaptées pour les systèmes cristallins comportant un grand nombre d'atomes. Face à cette contrainte, l'approche privilégiée est celle de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, Density Functional Theory).

La théorie présentée dans ce chapitre tire ses fondements de la résolution des équations de la mécanique quantique, en particulier sur celle de Schrödinger. Cependant, la résolution exacte de cette équation demeure complexe, ce qui nécessite l'introduction de diverses approximations.

II.1.2 Equation de Schrödinger

Un système cristallin est formé d'un ensemble de particules, comprenant les noyaux et les électrons. Fondamentalement, ses propriétés sont déterminées par les lois de la mécanique quantique via la résolution de l'équation de Schrödinger[1], qui s'exprime sous la forme :

$$H \Psi = E \Psi \quad (\text{II.1})$$

où H désigne l'opérateur hamiltonien du système, E correspond à son énergie totale, et Ψ représente la fonction d'onde associée au système.

Pour un système à plusieurs corps composé de P noyaux (de masses M_I , de charges Z_I et de position \mathbf{R}_I) et N électrons (de masse m et de position \mathbf{r}_i), l'opérateur Hamiltonien non relativiste, exprimé en unités atomiques (a.u.), a pour forme :

$$H = \underbrace{-\sum_I^P \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2}_{T_n} - \underbrace{\sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2}_{T_e} + \underbrace{\sum_{I=1}^P \sum_{J>I}^P \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}}}_{V_{nn}} + \underbrace{\sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}}_{V_{ee}} - \underbrace{\sum_{i=1}^N \sum_{I=1}^P \frac{Z_I}{r_{iI}}}_{V_{ne}} \quad (\text{II.2})$$

La résolution de l'équation de Schrödinger (II.1) à l'aide de l'Hamiltonien (II.2) permet d'obtenir les valeurs propres de l'énergie ainsi que les états propres correspondants, fournissant ainsi l'ensemble des informations recherchées sur le système étudié. Toutefois, cet Hamiltonien étant particulièrement complexe, la résolution analytique de l'équation (II.1) devient pratiquement impossible, sauf dans des cas simples tels que ceux des atomes hydrogénoïdes ou de la molécule H_2^+ .

Concrètement, pour les systèmes à plusieurs corps (N + P), cette démarche s'effectue en trois étapes principales :

- 1- Dans un premier temps, l'approximation de Born-Oppenheimer est généralement adoptée comme première approche pour simplifier la résolution du problème multi-corps. Elle est le fondement de la chimie quantique, car elle réduit le problème à plusieurs corps à un problème purement électronique.
- 2- Au deuxième niveau d'approximation, l'équation de Schrödinger électronique est résolue de manière approchée, notamment via les méthodes Hartree-Fock et la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).
- 3- La dernière étape consiste en un troisième niveau d'approximation, introduit pour résoudre les équations obtenues précédemment.

II.1.3 Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer (ou adiabatique) [2] permet de séparer les mouvements nucléaire et électronique, en considérant que les noyaux, bien plus massifs, sont quasiment fixes à l'échelle du mouvement électronique, c'est-à-dire elles se déplacent beaucoup plus lentement en raison du rapport de masse élevé entre le proton et l'électron. Par conséquent, l'énergie cinétique des noyaux, notée T_n , peut être négligée, tandis que l'énergie potentielle d'interaction noyaux-noyaux, notée V_{n-n} , est considérée comme une constante. Cette dernière peut alors être choisie comme nouvelle référence énergétique.

L'Hamiltonien décrivant le mouvement des N électrons dans le champ de P noyaux fixes s'écrit alors :

$$H = \underbrace{-\sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2}_{T_e} + \underbrace{\sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}}_{V_{ee}} - \underbrace{\sum_{i=1}^N \sum_{l=1}^P \frac{Z_l}{r_{il}}}_{V_{ne}} \quad (\text{II.3})$$

Pour cet Hamiltonien, La solution de l'équation de Schrödinger

$$H_e \Psi_\varepsilon = E_\varepsilon \Psi_\varepsilon \quad (\text{II.4})$$

se limite à décrire la fonction d'onde électronique, c'est-à-dire le mouvement des électrons dans le champ électrostatique des noyaux considérés comme fixes.

Du fait de la complexité des interactions d'échange et de corrélation, cette approximation ne permet pas d'accéder à la solution exacte de l'équation de Schrödinger. C'est pourquoi elle est généralement associée à l'approximation de Hartree [3], qui suppose des électrons indépendants, par opposition à la méthode de Hartree-Fock, qui respecte le principe d'exclusion de Pauli en imposant l'antisymétrie de la fonction d'onde.

II.1.4 Approximation de Hartree et Hartree Fock

Cette approximation, également appelée « approximation du champ moyen », vise à simplifier le problème complexe de l'interaction entre les électrons en le modifiant en un système d'électrons indépendants se déplaçant dans un champ moyen engendré par l'ensemble des autres électrons du système. Le calcul de ce champ effectif repose sur la densité électronique totale. L'approximation de Hartree [3] consiste pour cela à remplacer la fonction d'onde à N corps $\Psi(\mathbf{r})$ par un produit de fonctions d'onde monoélectroniques $\Psi_i(\mathbf{r}_i)$, de la forme :

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \prod_i^N \Psi_i(\mathbf{r}_i) \quad (\text{II.5})$$

Chaque fonction d'onde à une particule $\Psi_i(\mathbf{r}_i)$ satisfait alors l'équation de Schrödinger pour un électron, décrivant le mouvement de celui-ci dans le champ moyen engendré par la distribution de charge de tous les autres électrons :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext} + \Phi_i \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{II.6})$$

Le terme V_{ext} correspond au potentiel externe dû aux noyaux, et le terme Φ décrit l'effet moyen de la répulsion entre les électrons avec les autres électrons. Ce dernier est obtenu à partir de l'équation de Poisson, qui s'écrit :

$$\nabla^2 \Phi_i = 4\pi \sum_{j=1, j \neq i}^N |\psi_j|^2 \quad (\text{II.7})$$

Cette approximation repose sur l'hypothèse d'électrons libres, ce qui revient à supposer que leur mouvement est non corrélé. Cette simplification entraîne deux conséquences importantes :

- ❖ La contribution énergétique de la répulsion électronique (V_{e-e}) est surestimée ;
- ❖ Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas inclus dans la description du système.

Cette dernière limitation est particulièrement problématique. Afin d'y remédier, Fock [3] a introduit le principe d'exclusion de Pauli dans le formalisme en imposant que la fonction d'onde électronique totale soit antisymétrique vis-à-vis de l'échange de deux électrons. Par conséquent, cette fonction d'onde est représentée par un déterminant de Slater, formé à partir des fonctions d'onde monoélectroniques.

$$\psi^{HF}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\mathbf{x}_1) & \dots & \varphi_N(\mathbf{x}_1) \\ \dots & \dots & \dots \\ \varphi_1(\mathbf{x}_N) & \dots & \varphi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II.8})$$

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

Ψ est la fonction d'onde qui représente un système de N électrons, exprimée dans la représentation spin-orbitale. Le potentiel d'échange-corrélation est défini comme la dérivée fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation E_{XC} par rapport à la densité électronique

$$V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II.9})$$

Ces méthodes sont couramment utilisées en chimie quantique pour l'étude des atomes et des molécules. En revanche, leur application aux solides demeure impraticable en raison de la complexité du système électronique. Toutefois, pour surmonter ces obstacles, une approche plus moderne et efficace existe : la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).

II.1.5 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) fournit un cadre théorique pour le calcul des propriétés de la structure électronique où la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ joue un rôle central, remplaçant la fonction d'onde à N corps utilisée dans la méthode de Hartree-Fock. Le principe central de la DFT établit que toute propriété d'un système de particules en interaction est une fonctionnelle de la densité de l'état fondamental $\rho_0(\mathbf{r})$. Les prémisses de cette théorie remontent au modèle de Thomas-Fermi [4,5] de la fin des années 1920. Cependant, ce n'est qu'au milieu des années 1960, grâce aux travaux de Hohenberg et Kohn [6], puis de Kohn et

Sham[7], que le cadre théorique complet de la DFT, tel qu'il est employé aujourd'hui, a été formalisé.

II.1.5.1 Théorèmes de Hohenberg - Kohn

Les deux théorèmes sont tolérables pour tout système constitué de particules en interaction, évoluant sous l'influence d'un potentiel externe donné.

-Théorème 1 :

À potentiel externe $V_{ext}(r)$ fixé, l'énergie fondamentale E est une fonctionnelle unique de la densité $\rho(r)$.

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

Ce théorème établit une relation biunivoque entre la densité de l'état fondamental et le potentiel externe. Il en découle que le Hamiltonien est entièrement déterminé (à une constante additive près), et que la fonction d'onde de l'état fondamental est, elle aussi, unique et peut être calculée en résolvant l'équation de Schrödinger du système.

Alors, la résolution de cette équation permet d'accéder à l'ensemble des fonctions d'onde ainsi qu'aux énergies qui leur sont associées. Par conséquent, toutes les propriétés du système peuvent être entièrement décrites à partir de la densité de l'état fondamental [8].

Cependant, une question fondamentale se pose : comment peut-on s'assurer qu'une densité donnée correspond effectivement à la densité de l'état fondamental recherchée ?

La réponse à cette interrogation est apportée par le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn, qui met en évidence le caractère variationnel de la fonctionnelle d'énergie $E[\rho]$. Ce théorème s'énonce comme suit :

-Théorème 2 :

La fonctionnelle universelle $E[\rho]$, définie uniquement en termes de $\rho(r)$, est valable pour tout $V_{ext}(r)$. Pour un système donné, l'énergie fondamentale exacte est le minimum de $E[\rho]$, et la densité qui minimise cette fonctionnelle est la densité fondamentale exacte.

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

ρ_0 : la densité de l'état fondamental

L'expression de la fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental est la suivante :

$$E[\rho(r)] = \int V_{ext}(r) \rho(r) dr + F[\rho] \quad (\text{II.12})$$

Où V_{ext} représente le potentiel externe appliqué au système. Tandis que $F[\rho(\vec{r})]$ correspond à la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn, définie par :

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

Bien que cette fonctionnelle permette, via le principe variationnel, de déterminer l'énergie et la densité électronique fondamentales, le théorème de Hohenberg-Kohn reste muet sur sa forme explicite.

II.5.2 Théorème de Kohn et Sham

En 1965, Walter Kohn et Lu Sham[9] ont proposé une approche permettant de surmonter la difficulté liée au caractère insolvable du système d'électrons en interaction, notamment en raison de l'impossibilité d'exprimer analytiquement l'énergie cinétique d'un tel système. Leur méthode consiste à remplacer ce système réel par un ensemble fictif d'électrons indépendants évoluant dans un potentiel effectif approprié.

Sur le plan mathématique, cette approche revient à réécrire la fonctionnelle d'énergie totale introduite par Hohenberg et Kohn sous la forme suivante :

$$E[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{ext} \quad (\text{II.14})$$

Où :

T_0 : est l'énergie cinétique du système sans interaction

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

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

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

L'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho]$ prend en considération, d'une part, la différence entre l'énergie cinétique réelle du système et celle d'un système d'électrons non interagissant, et d'autre part, l'écart entre l'énergie d'interaction électronique réelle et l'énergie de Hartree. Dans ce cadre, l'équation de Schrödinger indépendante de Kohn-Sham s'exprime sous la forme suivante :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{d^3 r_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \rho(\mathbf{r}_j) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad i = 1, \dots, N \quad (\text{II.15})$$

où le potentiel d'échange-corrélation est défini comme la dérivée fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation par rapport à la densité électronique, et s'écrit :

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho(\mathbf{r})} \quad (\text{II.16})$$

La densité électronique de l'état fondamental s'obtient en effectuant la somme sur l'ensemble des orbitales occupées, et s'exprime mathématiquement comme suit :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{occup} |\Psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{II.17})$$

Bien que cette approche soit théoriquement solide, sa mise en œuvre pratique nécessite l'introduction de certaines approximations, notamment pour le terme d'échange-corrélation, qui reste inconnu sous forme exacte et doit être exprimé à l'aide d'une fonctionnelle approchée de la densité électronique.

II.1.5.3 La fonctionnelle d'échange-corrélation

Dans l'approche de Kohn-Sham (K-S), le terme d'échange-corrélation est si complexe que la résolution analytique des équations est extrêmement difficile. Qui plus est, la forme mathématique exacte de la fonctionnelle d'échange-corrélation E_{xc} reste encore inconnue à ce jour. En conséquence, plusieurs approximations de cette fonctionnelle ont été développées au fil du temps. L'approximation de la densité locale (Local Density Approximation, LDA) [9–10] constitue la première approche ayant émergé dans le cadre historique de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

a- Approximation de la densité locale LDA (Local Density Approximation)

L'approximation de la densité locale (LDA) étend le formalisme du gaz d'électrons homogène aux systèmes inhomogènes. Elle suppose que la fonctionnelle d'échange-corrélation est locale, signifiant que sa contribution en tout point de l'espace est en fonction uniquement de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ en ce point [7]. Autrement dit, cette approche considère un système non homogène comme étant localement homogène, en supposant que, dans chaque région infinitésimale de l'espace, le comportement électronique est similaire à celui d'un gaz d'électrons uniformément répartis.

L'énergie d'échange-corrélation s'exprime dans ce cas comme suit:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II.18})$$

Où $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons uniforme de densité $\rho(\mathbf{r})$.

L'approximation de la densité locale (LDA) peut être généralisée en l'approximation de la densité locale de spin (LSDA) pour améliorer le traitement des systèmes magnétiques. Dans le formalisme LSDA, l'énergie d'échange-corrélation est fonctionnelle des deux densités de spin distinctes : densité de spin majoritaire et densité de spin minoritaire

$$E_{xc}^{LDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II.19})$$

Un constat bien établi concernant la LDA est sa tendance systématique à produire des énergies de liaison trop élevées, et à l'inverse, des énergies de cohésion et des paramètres réticulaires trop faibles pour les solides [12- 13]. Ces écarts résultent directement des limitations du modèle du gaz d'électrons homogène sur lequel repose cette approximation. Néanmoins, ce modèle permet d'obtenir une expression précise de la fonctionnelle d'échange-corrélation grâce à une interpolation fondée sur des calculs Monte Carlo, réalisée au début des années 1980 [14].

b-Approximation du Gradient Généralisé GGA (Generalized Gradient Approximation) :

L'amélioration des prédictions numériques dans le cadre de la théorie DFT passe par la conception d'approximation plus performantes pour la fonctionnelle d'échange-corrélation. Dans cette optique, plusieurs auteurs ont proposé d'introduire une dépendance non seulement à la densité électronique, mais également à ses dérivées locales, permettant ainsi de mieux décrire l'inhomogénéité du système. Cette approche raffinée est connue sous le nom d'approximation du gradient généralisé (GGA) [15].

Au sein du formalisme GGA, la fonctionnelle d'échange-corrélation prend la forme générale :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r), |\nabla\rho(r)|] d^3r \quad (\text{II.20})$$

où $\varepsilon_{xc}[\rho(r), |\nabla\rho(r)|]$ est la fonction d'échange-corrélation. L'équation (II.20) incluant le spin s'écrit :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho\uparrow, \rho\downarrow] = \int d^3 r f(\rho\uparrow, \rho\downarrow, \nabla\rho\uparrow, \nabla\rho\downarrow) \quad (\text{II.21})$$

L'approximation du gradient généralisé (GGA) regroupe diverses paramétrisations, dont les plus notables ont été proposées par le groupe de John Perdew. On distingue notamment :

- Les fonctionnelles historiques (Perdew et al., 1992 [16] et 1996 [17])
- Les fonctionnelles devenues des standards : PW91 (Perdew-Wang, 1991) [18] et PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof, 1996) [19]

- Approximation PBE-GGA

À titre d'exemple de fonctionnelle d'échange-corrélation de type GGA, on peut citer celle proposée par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE)[17], utilisée dans le cadre de la présente thèse. Cette fonctionnelle constitue une amélioration notable par rapport à l'approximation de la densité locale (LDA), particulièrement dans le but de prédire les paramètres du réseau cristallin et le module de compressibilité des solides.

L'approximation PBE possède plusieurs atouts majeurs, principalement en raison de son appartenance à la famille des fonctionnelles GGA. Les différents paramètres intervenant dans ses équations ne sont pas ajustés à partir de données expérimentales, mais déterminés à partir d'un ensemble de conditions physiques bien définies. Par exemple, lorsque la densité électronique devient homogène, la fonctionnelle doit retrouver le comportement du gaz d'électrons uniformes. Par ailleurs, la description correcte des asymptotes des énergies et des potentiels est une condition nécessaire. Les conditions, auxquelles les paramètres de la fonctionnelle doivent satisfaire, ont été établis par Perdew et al.

- Approximation WC-GGA

Z. Wu et R. E. Cohen[20] ont proposé une nouvelle approximation de type GGA pour la fonctionnelle d'énergie d'échange, pouvant être utilisée conjointement avec l'approximation PBE pour la fonctionnelle d'énergie de corrélation [21]. Cette approche, connue sous le nom de Wu-Cohen (WC), a permis d'obtenir des prédictions bien plus précises pour les paramètres structuraux et le module de compressibilité des solides. Elle présente en outre l'avantage d'être simple à mettre en œuvre, numériquement efficace et dépourvue de tout paramètre ajustable.

C. Approximation mBJ

Malgré les limites mentionnées précédemment, les approximations LDA, GGA et leurs dérivées fournissent généralement de bons résultats pour la description des propriétés de l'état fondamental. En revanche, en ce qui concerne la structure électronique, elles offrent une évaluation essentiellement qualitative, sans parvenir à une détermination quantitative satisfaisante des propriétés de l'état excité. En particulier, ces approches ont tendance à sous-estimer la largeur de bande interdite dans de nombreux semi-conducteurs et isolants.

La fonctionnelle « modified Becke-Johnson » (mBJ) a été proposée par Tran et Blaha [22] pour contourner cette insuffisance. Il s'agit d'une adaptation de la fonctionnelle de Becke et Johnson qui, dans le cadre de la DFT, s'exprime par la forme suivante :

$$v_{x;\sigma}^{MBJ}(r) = cv_{x;\sigma}^{BR} + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}}} \quad (\text{II.22})$$

Avec : $\rho_{\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\psi_{i,\sigma}|^2$ la densité électronique.

$t_{\sigma}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\psi_{i,\sigma}^* \nabla \psi_{i,\sigma}|^2$ la densité d'énergie cinétique.

$v_{x;\sigma}^{BR}(\mathbf{r})$ le potentiel de *Becke-Roussel*.

La principale innovation introduite dans cette approche réside dans l'introduction du paramètre c au sein de l'expression de la fonctionnelle. Lorsque ($c = 1$), on retrouve la fonctionnelle originale de Becke et Johnson[24]. Ce paramètre a été conçu pour varier linéairement avec la racine carrée de la moyenne de la densité électronique réduite (ou de la grandeur équivalente dans le contexte de l'équation).

La forme analytique suggérée pour c est donnée par l'expression ci-dessous :

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{v_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla \rho(r')|}{\rho(r')} d^3r' \right)^{1/2} \quad (\text{II.23})$$

Avec : α et β sont deux paramètres libres.

v_{cell} est le volume de la cellule unitaire du système.

On peut donc interpréter l'équation (II.22) comme un potentiel hybride dans lequel l'amplitude du potentiel d'échange « exact » est contrôlée par le paramètre c .

II.1.5.4 Résolution des équations de Kohn-Sham

L'étape initiale dans la résolution des équations de Kohn-Sham consiste à choisir une base adéquate pour le développement des fonctions d'onde électroniques. Cette base est

généralement construite comme une combinaison linéaire d'orbitales de Kohn–Sham, qui peuvent être décrites par l'expression suivante :

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_i C_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{II.24})$$

où $\phi_i(\mathbf{r})$ sont les fonctions de base et les C_i sont les coefficients d'expansion.

Afin de résoudre les équations de Kohn–Sham, il est nécessaire de déterminer les coefficients C_i associés aux orbitales occupées, de manière à minimiser l'énergie totale du système. Les calculs peuvent être simplifiés en ne considérant que les points de symétrie situés dans la première zone de Brillouin. Le processus de résolution des équations de Kohn–Sham repose sur une approche itérative, selon un cycle d'auto-consistance (self-consistent field, SCF), dont le principe général de cette méthode est illustré dans l'organigramme de la figure II.1. La première étape est l'injection de la densité de charge initiale ρ_{in} , suivie de la diagonalisation de l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S) C_i = 0 \quad (\text{II.25})$$

Où H représente la matrice hamiltonienne, S la matrice de recouvrement et ε_i les valeurs propres. Les C_i sont des vecteurs contenant les coefficients C_{ij} , pour chaque orbitale $\phi_j(\vec{r})$.

Cette nouvelle densité de charge est calculée à partir des vecteurs propres issus de la diagonalisation, selon la définition standard de la densité de charge totale, obtenue par sommation sur l'ensemble des orbitales occupées (Éq. II.24).

Si la convergence n'est pas atteinte, les deux densités, l'ancienne et la nouvelle, sont mélangées selon la relation suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1-\alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{II.26})$$

Dans cette expression, 'i' correspond au numéro d'itération et 'α' au paramètre de mixage. On poursuit les itérations jusqu'à satisfaction du critère de convergence.

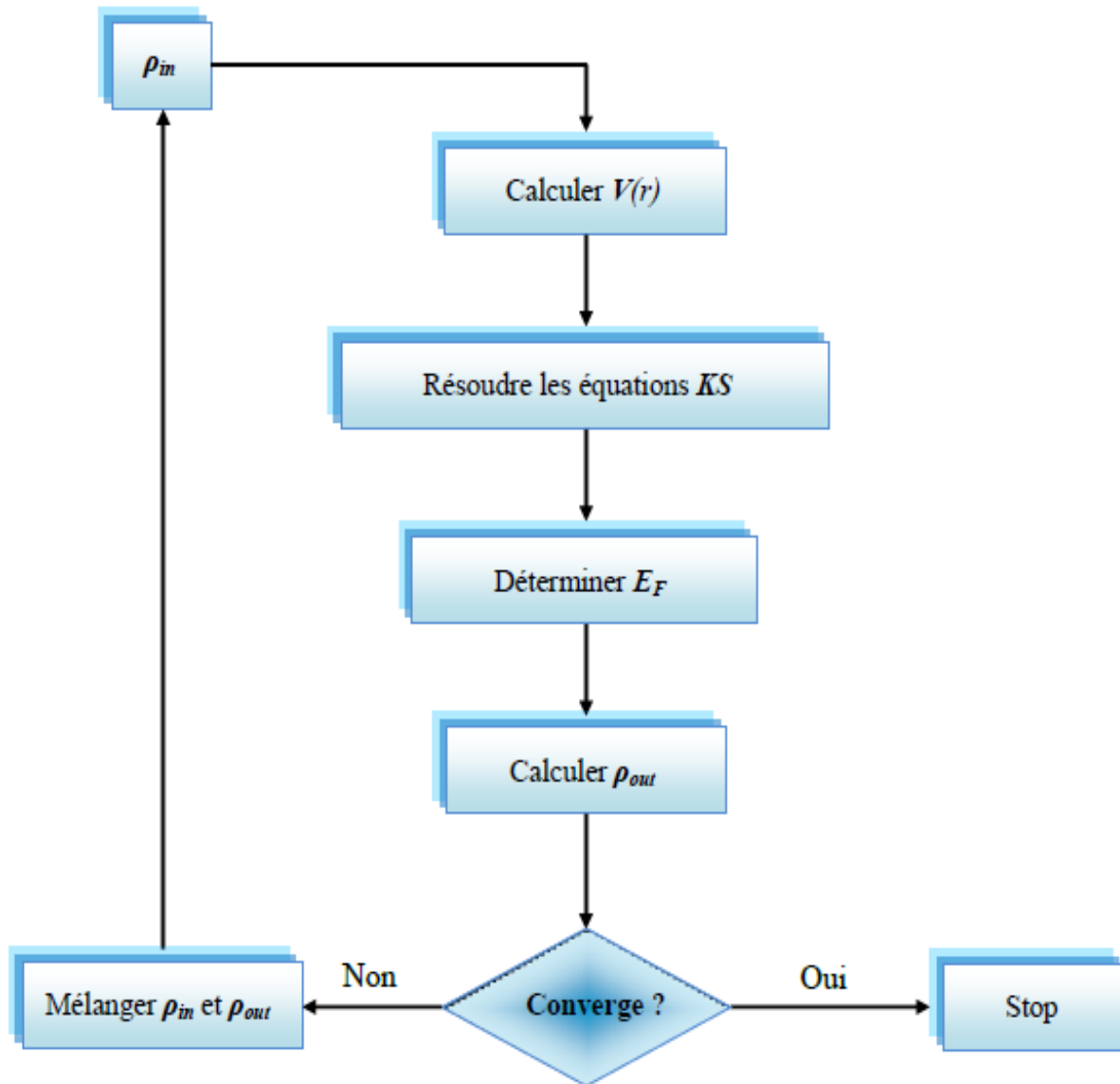


Figure II.1: Organigramme utilisé pour résoudre les équations de Kohn-Sham.

II.2 La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées à potentiel totale (FP-LAPW)

II.2.1 Introduction

Dans la mise en œuvre pratique des équations de Kohn-Sham, l'obstacle principal est la modélisation des fonctions d'onde électroniques, dont le comportement diffère fortement selon la région considérée. En effet, au voisinage des noyaux, les fonctions d'onde présentent des oscillations rapides, tandis que dans les régions interstitielles, elles adoptent une forme plus lisse et régulière. Pour surmonter cette difficulté, plusieurs approches ont été développées, particulièrement la méthode des pseudo-potentiels et la méthode PAW (Projector Augmented-Wave). Cette étude s'appuie sur les fondements théoriques de la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (LAPW).

II.2.2 La méthode des ondes planes augmentées (APW)

Comme mentionné précédemment, le développement des fonctions d'onde en ondes planes ne permet pas de représenter correctement les fortes oscillations de la fonction d'onde à proximité du noyau. Pour remédier à cette limitation, plusieurs approches ont été proposées. La méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave) d'Andersen [25] améliore la méthode APW (Augmented Plane Wave) originale de Slater [26- 27].

Afin de bien comprendre le principe de la méthode LAPW, il est nécessaire de rappeler d'abord les fondements de la méthode APW. Dans cette dernière, pour décrire un réseau cristallin, l'espace réel est divisé en différentes régions selon la forme du potentiel.

En 1937, Slater [26] a introduit la méthode des ondes planes augmentées (APW). Il considère qu'à proximité du noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde présentent des caractéristiques similaires à celles d'un atome isolé : ils varient fortement mais conservent une symétrie quasi sphérique. En revanche, dans la région située entre les noyaux, les électrons peuvent être considérés comme presque libres, cette description par ondes planes du potentiel et des fonctions d'onde correspond à l'approximation Muffin-Tin, qui segmente l'espace cristallin en deux régions distinctes :

- des sphères non chevauchantes, centrées sur les noyaux atomiques, de rayon R_{MT} ;
- une région interstitielle, située à l'extérieur de ces sphères (voir figure II.2).

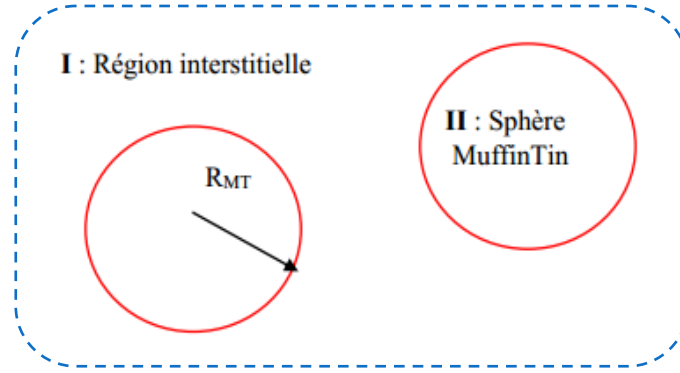


Figure II.2 : Partition de l'espace selon la méthode APW

Cette approche utilise des bases différentes pour les fonctions d'onde selon la région : à l'intérieur des sphères (R_{MT}), ce sont des solutions radiales de l'équation de Schrödinger, tandis que dans la région interstitielle, ce sont des ondes planes.

$$\Phi_k^k(r, E) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_k C_k e^{i(k+k).r} \text{ pour } r > R_\alpha \text{ (i.e. } r \in \text{II)} \\ \sum_{l,m} A_{lm}^\alpha u_l^\alpha(r, E) Y_{lm}(r) \text{ pour } r > R_\alpha \text{ (i.e. } r \in \text{I)} \end{cases} \quad (\text{II.27})$$

Où Ω , $u_l^\alpha(r, E)$, $Y_{lm}(r)$, A_{lm}^α , R_α indiquent le volume de la cellule unitaire de simulation, la fonction radiale, l'harmonique sphérique, les coefficients de développement des harmoniques sphériques et le rayon de la sphère "Muffin-Tin", respectivement.

La composante radiale $U_l(r)$ de la fonction d'onde est une solution régulière de l'équation de Schrödinger

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II.28})$$

$V(r)$: est le potentiel Muffin-Tin

E_l : est l'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales, telles qu'elles sont définies par l'équation (II.28) sont par construction, orthogonales à l'ensemble des états propres du cœur. Cependant, cette orthogonalité n'est plus assurée à la limite de la sphère [26], comme l'illustre l'équation suivante :

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (\text{II.29})$$

Où U_1 et U_2 représentent les solutions radiales correspondant respectivement aux énergies E_1 et E_2 .

Conformément au modèle de Slater, l'équation de Schrödinger admettra des ondes planes comme solutions dans les zones où le potentiel peut être considéré comme constant, c'est-à-dire les régions interstitielles. En revanche, les fonctions radiales correspondent aux solutions de cette même équation lorsqu'il s'agit d'un potentiel sphérique, et ce, lorsque E_l prend la valeur d'un niveau propre.

La condition de continuité de $\varphi(r)$ à la surface de la sphère Muffin-Tin impose de relier les coefficients A_{lm} aux coefficients du développement en ondes planes de la région interstitielle, notés C_G .

Après quelques manipulations algébriques, ces coefficients peuvent être exprimés sous la forme suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi^l}{\Omega^{1/2}U_l(R_\alpha)} \sum C_G j_l(|K + g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{II.30})$$

Avec l'origine placée au centre de la sphère, les coefficients A_{lm} sont déduits des coefficients C_G des ondes planes, tandis que les paramètres E_l constituent les coefficients variationnels de la méthode APW

À l'intérieur des sphères, les fonctions associées à chaque vecteur G se comportent comme des fonctions radiales. Leur combinaison avec les ondes planes de la région interstitielle forme ainsi une "onde plane augmentée" (APW). L'équation de Schrödinger est alors résolue dans chaque sphère au moyen de ces fonctions APW, mais uniquement pour une énergie donnée E_l . Ainsi, cette énergie E_l doit coïncider avec celle correspondant à la bande d'indice G . Par conséquent, une simple diagonalisation ne suffit pas pour obtenir les bandes d'énergie en un point k ; il est essentiel d'exprimer le déterminant séculaire sous la forme d'une fonction de l'énergie.

Le développement de la méthode FP-LAPW (Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave) est issu d'améliorations cruciales apportées à la méthode APW, en particulier celles de Koelling et Andersen [25]. Leur innovation réside dans la représentation de $\varphi(r)$ à l'intérieur des sphères via une combinaison linéaire des fonctions $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie, résolvant ainsi une difficulté majeure.

II.2.3 Principe de la méthode FP-LAPW

La méthode LAPW définit ses fonctions de base dans les sphères MT par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées énergétiques $U_l^\bullet(r)Y_{lm}(r)$. Les fonctions $U_l(r)$, définies identiquement à la méthode APW, sont assujetties à la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{II.31})$$

Dans le formalisme non relativiste, le raccordement à la surface des sphères Muffin-Tin est assuré par les fonctions radiales $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$, garantissant la continuité avec le développement en ondes planes de la région interstitielle. Ces fonctions d'onde hybrides, combinant les comportements radial et plan, définissent ainsi les fonctions de base de la méthode FP-LAPW.

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \left[A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r) \right] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.32})$$

Où : les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction $\dot{U}_l(r)$ et sont de même nature que les coefficients A_{lm} .

Comme en méthode APW, les fonctions LAPW se réduisent à de simples ondes planes dans les régions interstitielles. La différence fondamentale apparaît dans les sphères Muffin-Tin : les fonctions LAPW y offrent une flexibilité et une précision bien supérieures à celles de l'approche APW.

En effet, lorsque l'énergie paramétrique E_l s'écarte légèrement de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire de la fonction radiale et de sa dérivée énergétique permet de reproduire fidèlement la vraie fonction radiale à l'énergie E .

Par conséquent, La fonction U_l est reconstruite par un développement linéaire autour de E_l , utilisant sa dérivée énergétique \dot{U}_l .

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E, r) + O(E - E_l)^2 \quad (\text{II.33})$$

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

Dans la méthode FP-LAPW, la précision est remarquable : l'approximation affecte les fonctions d'onde au deuxième ordre près en $O(E - E_l)^2$, et les énergies de bande obtenues sont même exactes au quatrième ordre $O(E - E_l)^4$ [25]. Il est ainsi possible d'obtenir l'ensemble des bandes de valence dans une large plage d'énergie en n'utilisant qu'une seule valeur de E_l . Dans le cas contraire, la fenêtre énergétique est divisée en deux sous-régions dans le but d'assurer une bonne précision.

En général, la méthode LAPW évite le problème de continuité à la surface MT grâce à l'utilisation conjointe de $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$.

Takeda et Kübler [27] ont étendu le formalisme LAPW en utilisant un ensemble de N fonctions radiales et leurs $(N-1)$ dérivées premières. Chaque fonction radiale est associée à son propre paramètre énergétique E_{li} , ce qui permet d'éviter l'erreur de linéarisation.

La méthode LAPW standard correspond au cas particulier ($N = 2$). Pour ($N > 2$), cette approche généralisée permet de réduire davantage les erreurs, mais au prix d'un temps de calcul significativement accru, dû à l'évaluation des dérivées d'ordre supérieur nécessaires à la convergence.

Pour pallier cette difficulté, Singh [28] a proposé une modification de cette approche en incorporant des orbitales locales (LO) dans la base, ce qui permet d'améliorer la description électronique sans alourdir le coût computationnel lié à une énergie de coupure plus élevée.

II.2.4 Le rôle des énergies de linéarisation E_l

Rappelons que l'approximation induit une erreur en $O(E - E_l)^2$ sur la fonction d'onde et la densité de charge, et une erreur en $O(E - E_l)^4$ sur le spectre énergétique. Cela implique qu'il est nécessaire de choisir le paramètre énergétique E_l au voisinage du centre de la bande afin d'obtenir des résultats précis.

Pour optimiser le choix de E_l , il est possible de calculer l'énergie totale du système pour différentes valeurs de ce paramètre, puis de retenir celle qui conduit à l'énergie minimale.

Cependant, bien que cette stratégie fonctionne efficacement dans de nombreux cas, elle échoue parfois de manière significative. Cet échec est généralement attribué à la présence et à l'extension des états de cœur dits semi-cœur, observés notamment dans certains métaux alcalins, les terres rares, ainsi que plus récemment dans les métaux de transition et les actinides.

Bien que les fonctions augmentées $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et $U_l^*(r)Y_{lm}(r)$ soient conçues pour être orthogonales aux états de cœur, cette propriété n'est garantie que dans le cas où les nombres quantiques azimutaux ℓ diffèrent entre ces états et les fonctions augmentées.

Les effets liés à cette orthogonalité imparfaite, concernant les états du cœur dans la méthode FP-LAPW, dépendent sensiblement du choix du nombre quantique ℓ . Un chevauchement entre les fonctions de base FP-LAPW et les états de cœur conduit au problème critique des bandes fantômes, des états non physiques qui apparaissent dans le spectre d'énergie. Ces états présentent une très faible dispersion, sont fortement localisés à l'intérieur des sphères de Muffin-Tin et possèdent le même caractère ℓ que l'état du cœur correspondant. Pour éliminer ces bandes fantômes du spectre, il suffit d'ajuster le paramètre d'énergie E_l de manière à le rendre égal à l'énergie de l'état du cœur.

II.2.5 Développement en orbitales locales

Le but fondamental de la méthode FP-LAPW est d'assurer une description précise des énergies de bande autour de certaines énergies de référence, notées E_l [4]. Une stratégie courante et généralement efficace pour la plupart des matériaux consiste à choisir ces énergies au centre des bandes électroniques. Cependant, cette approche n'est pas universellement applicable : certains systèmes nécessitent plusieurs valeurs de E_l pour reproduire correctement l'ensemble du spectre électronique. C'est notamment le cas des matériaux contenant des orbitales 4f [29- 30] et des métaux de transition[31- 32].

Ce problème découle de la présence d'états dits de semi-cœur, dont l'énergie se situe entre celle des états de valence et celle des états du cœur. Pour remédier à cette difficulté, deux approches sont couramment utilisées : l'emploi de fenêtres d'énergie multiples ou l'introduction d'un développement en orbitales locales.

II.2.5.1 La méthode LAPW+LO

La méthode LAPW à orbitales locales (LAPW+LO) enrichit la base de fonctions de la méthode classique en y introduisant une troisième catégorie d'orbitales. Cette extension permet de s'affranchir de la nécessité d'utiliser plusieurs fenêtres d'énergie. Cette méthode a pour objectif principal de décrire l'ensemble des bandes électroniques à partir d'une seule fenêtre d'énergie. Selon Singh [31], ces orbitales, appelées Local Orbitals (LO), sont construites comme une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies distinctes, ainsi que de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions :

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_{MT} \\ \left[A_{lm} U_l(r, E_{l,1}) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_{l,1}) + C_{lm} U_l(r, E_{l,2}) \right] Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \end{cases} \quad (\text{II.34})$$

Où : les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} définis précédemment.

II.2.5.2 La méthode APW+lo

La dépendance des fonctions de base vis-à-vis de l'énergie représente le principal défaut de la méthode APW. L'approche LAPW+lo, élaborée par Sjöstedt et al. [32], apporte une solution à cette limitation en important le formalisme des orbitales locales, développé initialement pour la méthode LAPW par Singh en 1991 [29].

Cette approche visait à déterminer précisément les états électroniques à considérer dans le calcul. En pratique, il convient de bien distinguer deux types d'états électroniques : les états de cœur, qui ne participent pas activement aux liaisons chimiques, et les états de valence qui jouent un rôle actif. Les états de cœur demeurent confinés à l'intérieur des sphères Muffin-Tin, tandis que certains états présentant un caractère intermédiaire, en raison de leur faible participation aux hybridations électroniques, sont désignés sous le terme d'états de semi-cœur. La méthode APW+lo utilise une base hybride composée de deux types de fonctions :

- Les ondes planes augmentées (APW), qui sont calculées pour des énergies prédéfinies ;

$$\Psi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \left[A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r) \right] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.35})$$

Les secondes sont les orbitales locales (lo), introduites pour améliorer la flexibilité de la base et mieux décrire les

$$\Psi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \left[A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l) \right] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.36})$$

états de semi-cœur.

II.2.5.3 Le concept de la méthode FP-LAPW

Contrairement à d'autres méthodes, la FP-LAPW [33] ne fait aucune hypothèse simplificatrice sur la forme mathématique du potentiel ou de la densité de charge électronique. À l'intérieur de chaque sphère atomique (Muffin-Tin), ces grandeurs sont développées en harmoniques sphériques, tandis que dans les régions interstitielles, elles sont représentées par des séries de Fourier.

Cette absence d'approximation sur le potentiel justifie l'appellation « Full-Potential », qui distingue cette méthode des versions antérieures fondées sur des approximations du potentiel.

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} & r > R_{\alpha} \\ \sum_{\ell m} V_{\ell m}(\mathbf{r}) Y_{\ell m}(\mathbf{r}) & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{II.37})$$

Conformément au même formalisme, la densité de charge admet le développement :

$$\rho(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{\mathbf{k}} \rho_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} & r > R_{\alpha} \\ \sum_{\ell m} \rho_{\ell m}(\mathbf{r}) Y_{\ell m}(\mathbf{r}) & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{II.38})$$

II.2.6 Description générale du code de simulation WIEN2k

Implémentant la méthode FP-LAPW, le code WIEN [34] s'est imposé comme un outil de premier plan pour les calculs 'ab initio' basés sur la DFT, grâce à ses performances exceptionnelles.

Ses champs d'application sont diversifiés, couvrant notamment le gradient de champ électrique [35-36], la supraconductivité à haute température [37], la minéralogie [38], les surfaces de métaux de transition [39], les oxydes non ferromagnétiques [40] et les molécules [41].

Le code WIEN2k est composé de plusieurs modules indépendants, interconnectés à l'aide d'un script C-shell, qui assure la coordination des différentes étapes du calcul. L'organigramme général de ce processus est illustré à la figure (II.3).

Le calcul s'effectue généralement en trois étapes principales :

1- Initialisation

La première étape consiste à établir la configuration spatiale du système étudié, incluant la géométrie cristalline, les opérations de symétrie, la densité électronique initiale, ainsi que la

définition des points spéciaux nécessaires à l'intégration dans la zone de Brillouin irréductible, entre autres paramètres essentiels.

L'ensemble de ces opérations est réalisé à l'aide d'une série de programmes auxiliaires, permettant la création automatique des fichiers d'entrée suivants :

NN : Un sous-programme qui vérifie les distances entre atomes premiers voisins (afin d'éviter tout chevauchement de sphères) et les positions équivalentes, tout en déterminant le rayon atomique de chaque sphère pour un remplissage maximal de la maille.

SYMMETRY : Son rôle est de générer les opérations de symétrie du groupe spatial et d'identifier le groupe ponctuel associé à chaque site atomique.

KGEN: Il construit un maillage k dans la zone de Brillouin selon l'algorithme de Monkhorst-Pack.

LSTART : Ce programme génère les densités atomiques et définit le traitement des différentes orbitales dans le calcul de la structure de bande - notamment en spécifiant quels états de cœur inclure avec ou sans orbitales locales. Il est utilisé pour produire le potentiel atomique tronqué au rayon muffin-tin.

DSTART: Il produit la densité de départ du cycle SCF en superposant les densités atomiques issues de LSTART.

2- Calcul Auto-cohérent (Self consistent)

Un cycle auto-cohérent (SCF) est alors amorcé et itéré jusqu'à satisfaction du critère de convergence. Il se déroule selon les étapes suivantes :

LAPW0 : Il génère le potentiel de Poisson nécessaire au calcul de la densité électronique.

LAPW1 : Détermine les états de valence, les énergies propres et les fonctions d'onde associées.

LAPW2 : Génère les densités de valence en fonction des vecteurs propres.

LCORE : Calcule les états de cœur et leurs densités électroniques.

MIXER : Procède au mélange entre les densités d'entrée et les densités de sortie, qui incluent les densités initiales, de valence et de cœur.

3- Détermination des propriétés

La détermination des propriétés physiques s'effectue à l'aide des programmes ci-dessous :

TETRA : Effectue le calcul de la densité d'états totale et des densités d'états partielles par orbitales/atomes.

SPAGHETTI : Calcule la structure de bandes à partir des valeurs propres générées par LAPW1.

OPTIC : Calcule les fonctions diélectriques et les propriétés optiques dérivées.

XSPEC : Détermine les profils spectraux d'absorption et d'émission X.

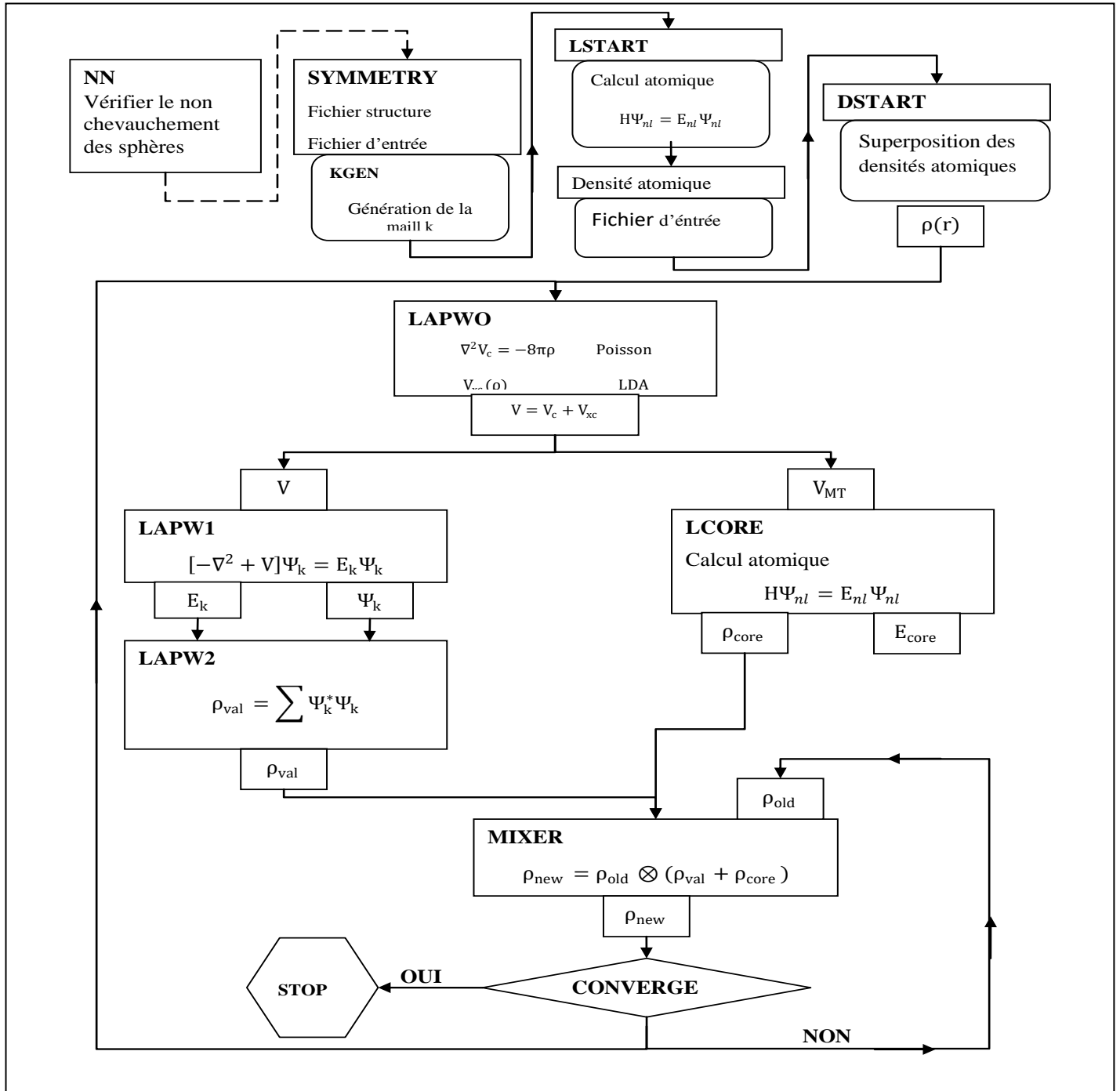


Figure II.3 : La structure du programme Wien2k.

Références :

- [1] P. Kireev, La physique des semiconducteurs, 2e édition, édition Mir. Moscou, (1975).
- [2] D. R. Hartree, The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods, Proc. Cambridge Philos. Soc. 24, 89, (1928).
- [3] F.S. Ham, B. Segall, *Phys. Rev.* **124**, 1786 (1961).
- [4] O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* **12**, 3060 (1975).
- [5] A. Tissot, H. Hagemann, T.R. Jensen, L. Smrčok, R. Černý, *Structure and properties of complex hydride perovskite materials*, *Nature Communications*, **5**, 5706 – Published online 10
- [6] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* 136, 864 (1964).
- [7] V. Fock, *Z. Physik* 61 (1930) 126-148.
- [8] M. Catti, Y. Noel, R. Dovesi, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 64 (2003) 2183.
- [9] R. M. Dreizler and E. K. U. Gross, *Density-Functional Theory, An Approach to the Quantum Many-Body Problem*. Springer, Berlin Heidelberg, (1990).
- [10] Antonis N. Andriotis. *Phys. Rev. B* 58, 15 300 (1998).
- [11] R. O. Jones and O. Gunnarsson, The density functional formalism, its applications and prospects, *Reviews of Modern Physics* 61, 689 (1989).
- [12] J. Kübler and V. Eyert, *Electronic structure calculations dans: Electronic and Magnetic Properties of Metals and Ceramics* (K. H. J. Buschow (VCH Verlagsgesellschaft), Weinheim, 1992).
- [13] D. M. Ceperley and B. J. Adler, Ground state of the electron gas by a stochastic method *Phys. Rev. Lett.* 45, 566 (1980).
- [14] A. Zupan, P. Blaha, K. Schwartz, and J. P. Perdew, Pressure-induced phase transitions in solid Si, SO₂ and Fe : Performance of local-spin-density and generalized gradient approximation density functionals, *Phys. Rev. B* 58, 11266 (1998).
- [15] C.E. Lundin, F.E. Lynch, C.B. Magee, *J. Less-Common Met.*, **56**, 19 (1977).
- [16] H.H. Van Mall, K.H.J. Buschow, A.R. Miedema, *J. Less-Common Met.*, **35**, 65 (1974).
- [17] J. Shinar, I. Jacob, D. Davidov, D. Shaltiel, *Proceeding of International Symposium on Hydrides for Energy Storage, Geilo*, Ed. A.J. Andresen, A.J. Maeland, Pergamon, Oxford 235 (1978).
- [18] M. PASTUREL, thèse « Modification par hydratation des propriétés structurales et physiques des intermétalliques CeTX (T = Mn, Ni, Cu ; X = Al, Ga, In, Si, Ge, Sn) », (septembre 2004).
- [19] Y. Wang, J. P. Perdew, *Phys. Rev. B.* 45, p 13298 (1992).
- [20] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, p 3865 (1996).

-
- [21] Tran F, Blaha P., Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential, *Phys. Rev. Lett.* 102, 226401-226404 (2009).
- [22] Becke AD, Johnson ER. A simple effective potential for exchange. *J. Chem. Phys.*, 124, 221101-221104 (2006).
- [23] Faleev, S. V., Van Schilfgaarde, M., & Kotani, T. (2004). All-Electron Self-Consistent G W Approximation: Application to Si, MnO, and NiO. *Physical review letters*, 93(12), 126406.
- [24] J. C. Slater, *phys. Rev.* 51, 846 (1937).
- [25] D.D. Koelling, G.O. Arbman, *J. Phys. F5*, 2041 (1975).
- [26] J.C. Slater, *Quantum Theory of Molecules and Solids*, Vol. 2 Chap. 8 (1965).
- [27] T. Takeda and J. Kubler, *J. Phys. F 5*, 661 (1979).
- [28] D. Singh, *Phys. Rev. B* 43, 6388 (1991).
- [29] D. J. Singh, *Phys. Rev. B* 44, 7451 (1991).
- [30] S. Goedecker and K. Maschke, *Phys. Rev. B* 42, 8858 (1990).
- [31] D. J. Singh and H. Krakauer, *Phys. Rev. B* 43, 1441 (1991).
- [32] Sjöstedt E, Nordström L, and Singh D J, *Solid State Comm.* 114, 15(2000).
- [33] D. R Hamann, *Phys. Rev. Lett.* 212, 662 (1979).
- [34] P. Blaha, K. Schwarz and J. Luitz, WIEN97, Vienna University of Technology, 1997. Improved and updated Unix version of the original copyrighted WIEN code, which was published by *Phys. Commun.* 59, 399 (1990)
- [35] P. Blaha and K. Schwarz, Electronic field gradient in Cu₂O from band structure calculation, *Hyperf. Interact.* 52, 153 (1989).
- [36] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, determination of the nuclear quadrupole Moment of ⁵⁶Fe, *Phys. Rev. Lett.* 75, 3545 (1995).
- [37] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl and P. Blaha, charge distribution, and electronic field gradients in YBa₂Cu₃O₇ *Phys. Rev. B* 42, 2051 (1990).
- [38] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, Ab initio calculation of electric-field-gradient tensors of forsterite, *A. Mineralogist* 81, 545 (1996).
- [39] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke and M. Scheffler, Frustrated H-induced instability of Mo (110) *Phys. Rev. Lett.* 74, 1387 (1995).
- [40] X.G. Wang, W. Weiss, S. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Peterson, F. Wagner, and M. Scheffler, The Hematite (alpha-Fe₂O₃) (0001) Surface: Evidence for Domains of Distinct Chemistry *Phys. Rev. Lett.* 81, 1038 (1998).
- [41] B. Kohler, S. Wilke, M. Scheffler, R. Kouba and C. Ambrosch-Draxl, Force calculation

and atomic-structure optimization for the full-potential linearized augmented plane-wave code WIEN Comput. Phys. Commun. 94, 31 (1996).

Chapitre III

Application de la DFT à l'étude des propriétés des chalcopyrites

III.1 Introduction

Dans cette thèse, nous nous intéressons à l'étude des propriétés structurales, élastiques, électroniques et thermiques des matériaux chalcopyrites ternaires CdXP_2 ($X = \text{Si, Ge, Sn}$), qui suscite un intérêt croissant depuis quelques années en raison de leurs applications potentielles dans les domaines de l'optoélectronique, du photovoltaïque et de l'optique non linéaire (NLO). Les résultats obtenus seront comparés aux données expérimentales disponibles ainsi qu'aux travaux théoriques antérieurement réalisés sur ces composés.

III.2 Détails de calculs

Dans ce travail, nous avons employé une approche ab initio, à savoir la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW), fondée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et implémentée dans le code Wien2k [1]. L'ensemble des calculs a été réalisé dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé (GGA), en utilisant la fonction d'échange-corrélation proposée par Perdew et al. [2]. De plus, l'approximation mBJ développée par Tran et Blaha [3] a également été appliquée pour l'étude des propriétés électroniques.

Pour décrire les propriétés physiques des matériaux de type chalcopyrite, il est indispensable de déterminer leur état fondamental, correspondant à l'énergie minimale du système. À cet effet, des calculs d'autocorrection ont été effectués afin de résoudre les équations de Kohn et Sham.

Ces calculs reposent principalement sur les paramètres suivants : la zone de Brillouin a été échantillonnée à l'aide d'une maille de $7 \times 7 \times 7$ points k, selon la méthode de Monkhorst et Pack, tandis que nous avons choisi une énergie de coupure de -6 Ry pour distinguer les états de cœur des états de valence.

Pour l'ensemble des calculs, la valeur du produit $R_{MT} \times K_{max}$ a été maintenue à 8. Dans cette expression, R_{MT} est le rayon minimal de la sphère Muffin-Tin et K_{max} correspond à la norme du plus grand vecteur d'onde du développement en ondes planes. Les calculs ont été itérés

jusqu'à l'obtention de la convergence de l'énergie totale avec une précision inférieure à 0,1 mRyd.

Les configurations électroniques des éléments considérés ainsi que leurs rayons Muffin-Tin sont présentés dans le tableau ci-dessous.

<i>Atome</i>	<i>Rayon muffin-tin (u.a.)</i>	<i>Configuration électronique</i>
Cd	2.5	$4P^6 4d^{10} 5s^2$
Si	1.86	$3s^2 3p^2$
Ge	2.30	$3d^{10} 4s^2 4p^2$
Sn	2.5	$4d^{10} 5s^2 5p^2$
P	1.98	$3s^2 3p^3$

Tableau III.1. Rayons Muffin-Tin et configurations électroniques des éléments Cd, Si, Ge, Sn et P formant les composés étudiés.

III.3 Résultats et discussions

III.3.1 Structure des composés II-IV-V₂

Les composés examinés dans ce travail appartiennent à la famille des composés II–IV–V₂. La substitution cationique au sein des composés de type (II–IV) et (II–V) conduit à la formation de nouvelles familles présentant une structure tétraédrique commune, à savoir la structure chalcopyrite.

La structure chalcopyrite de type ABX₂, plus ordonnée que celle de la sphalérite, est décrite par un réseau cristallin dont la maille élémentaire a la forme d'un parallélépipède rectangle de dimensions a , a et c . Cette maille résulte de l'interpénétration de deux réseaux cubiques à faces centrées, ce qui entraîne une modification du groupe de symétrie de ($F\bar{4}3m$) vers ($I\bar{4}2d$), caractéristique de la structure tétragonale chalcopyrite.

Bien que la configuration idéale impose un paramètre de maille c égal au double du paramètre a . Cependant, en raison de l'alternance des cations, les chalcopyrites présentent certaines distorsions structurales, notamment un déplacement anionique u et une compression tétragonale (c/a).

Le paramètre u n'affecte que les distances entre premiers voisins (d_{A-X} et d_{B-X}). Par ailleurs, en raison de la différence entre les rayons ioniques des deux cations, le réseau cristallin subit une distorsion, se traduisant par une hauteur de cellule unitaire légèrement inférieure au double de la base. Ainsi, le cristal apparaît légèrement comprimé le long de l'axe cristallographique c .

III.3.2 Optimisation géométrique ou structurale

L'optimisation géométrique s'effectue en deux étapes. La première consiste en l'optimisation de la géométrie interne du réseau à l'aide de la méthode de Hellmann–Feynman [4], portant notamment sur le paramètre u dans le cas de la phase chalcopyrite.

Dans la deuxième étape, l'énergie du cristal est évaluée sur une grille de valeurs correspondant au volume V et au rapport c/a , chaque point de cette grille impliquant une minimisation par rapport à la géométrie interne de la cellule unitaire. Pour chaque volume, cinq à sept valeurs du rapport c/a sont généralement considérées, puis les résultats obtenus sont ajustés à l'aide d'un polynôme afin de déterminer le rapport c/a optimal. Ce procédé permet finalement d'obtenir l'ensemble des valeurs de l'énergie d'équilibre en fonction du volume de la cellule.

III.3.3 Propriétés structurales

Dans cette étude, les composés ternaires CdSiP_2 , CdGeP_2 et CdSnP_2 appartiennent à la famille des chalcopyrites cristallisant dans le groupe d'espace $I\bar{4}2d$. Les atomes Cd, Si (Ge, Sn) et P occupent les positions correspondantes de *Wyckoff*. de 4a: 0 0 0, 4b: 0.5 0.5 0.0 et 8d: u 0.25 0.125, respectivement (Figure III.1).

L'examen des propriétés structurales représente la première étape fondamentale des calculs ab initio. La détermination des paramètres de maille et des positions atomiques constitue ensuite une base essentielle pour l'étude des propriétés électroniques, optiques et thermiques. Les propriétés structurales à proximité de l'état d'équilibre ont été déterminées en minimisant l'énergie totale en fonction du volume des cellules unitaires autour du volume d'équilibre V_0 . Les résultats obtenus ont ensuite été ajustés à l'aide de l'équation d'état de *Murnaghan* [5], exprimée comme suit :

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

Les paramètres B_0 , E_0 , et V_0 correspondent respectivement au module de compressibilité à l'équilibre, l'énergie totale et le volume d'équilibre de la maille élémentaire. Le module de compressibilité B_0 est calculé à partir de la relation suivante :

$$B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{III-2})$$

B' représente la dérivée du module de compressibilité par rapport à la pression, à température constante : $B' = \left(\frac{\partial B}{\partial P} \right)_T$.

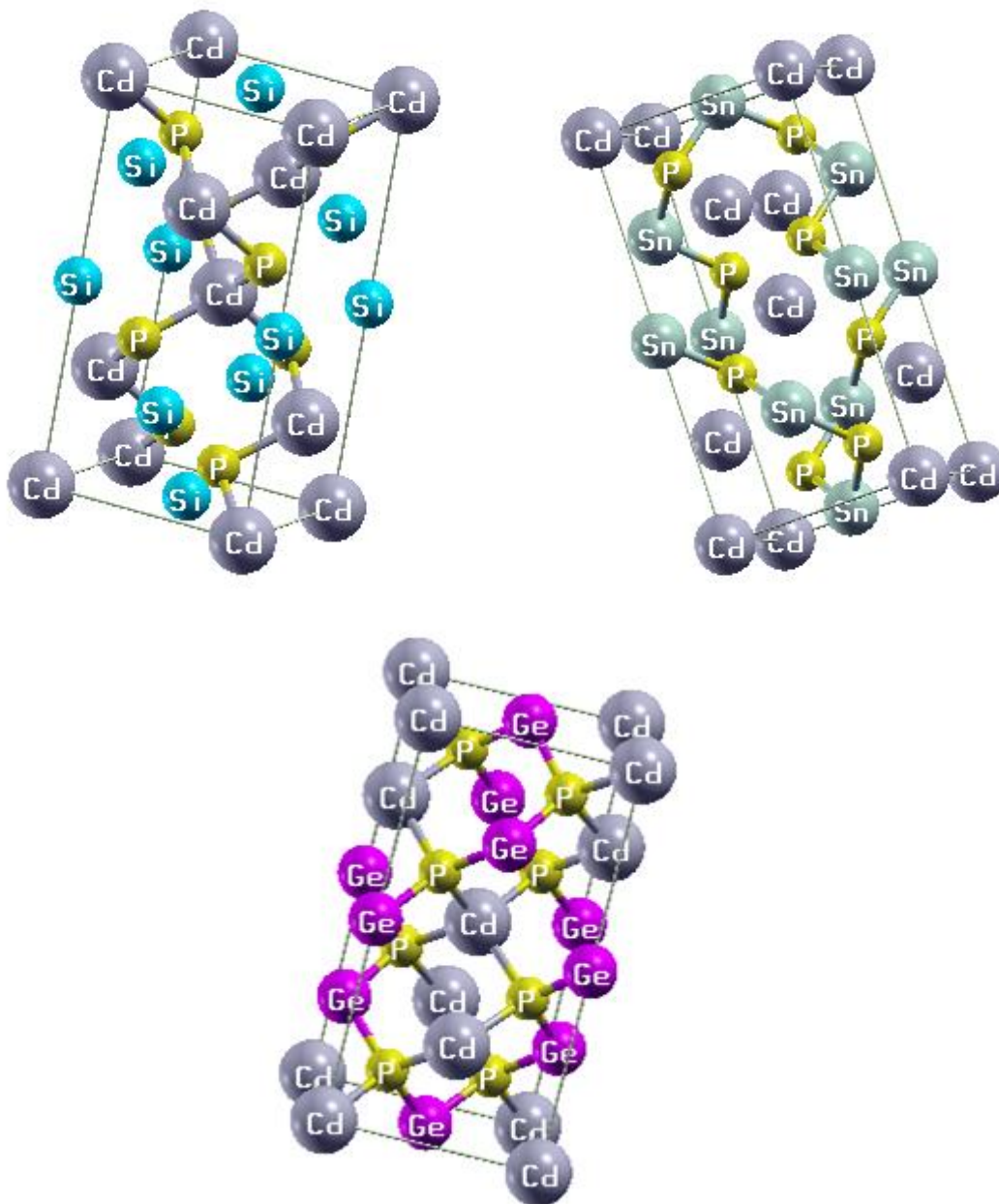


Figure III. 1 : Structure tétragonale de type Chalcopyrite de CdSiP_2 , CdGeP_2 et CdSnP_2 . La variation de l'énergie totale en fonction du volume, obtenue pour les composés CdSiP_2 , CdGeP_2 et CdSnP_2 , est représentée respectivement sur la figure III.2.

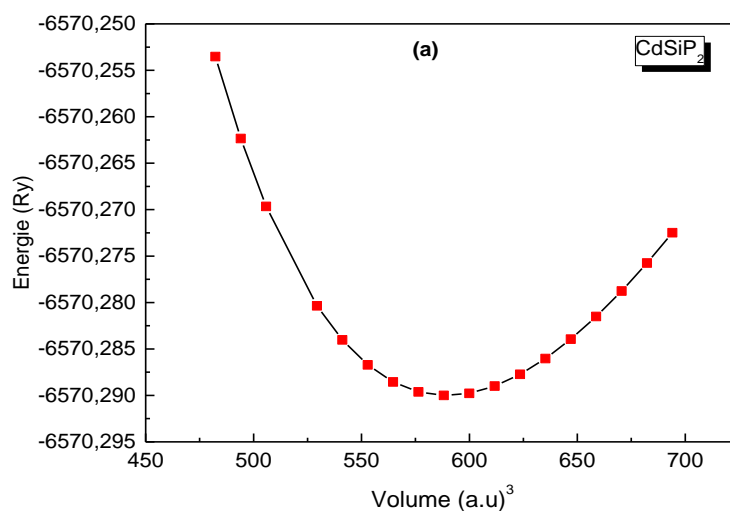


Figure III. 2.a : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de CdSiP_2 .

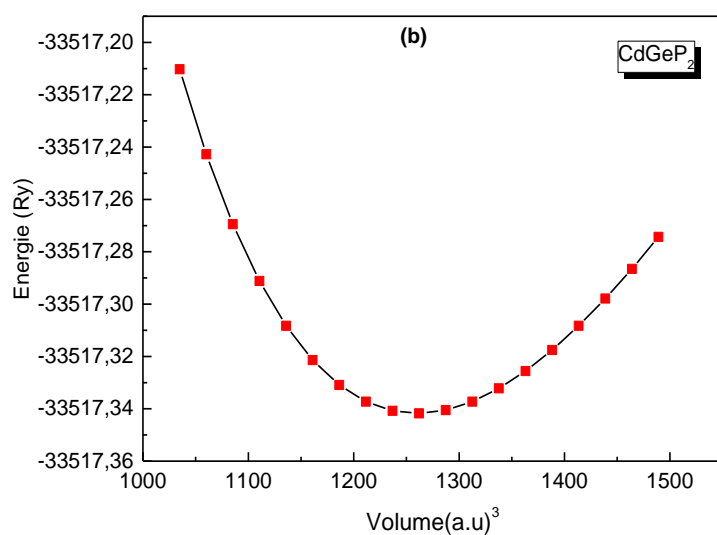


Figure III. 2.b : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de CdGeP_2 .

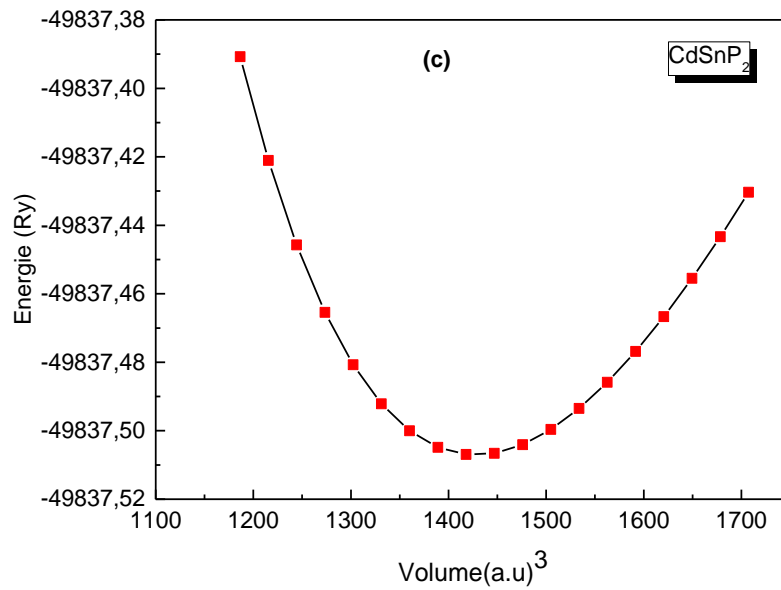


Figure III. 2c : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de CdSnP₂.

Le tableau (III-2) présente les constantes optimisées, notamment les paramètres de réseau a et c , le rapport axial c/a , le paramètre interne u , le module de compressibilité B_0 et le volume d'équilibre V_0 , ainsi que les données expérimentales et théoriques disponibles pour les composés étudiés, afin de faciliter la comparaison avec nos propres résultats.

	$a(\text{Å}^\circ)$	$c(\text{Å}^\circ)$	c/a	U	B (GPa)	B'	d_{II-V} $v(\text{Å}^\circ)$	d_{IV-V} $v(\text{Å}^\circ)$
<i>CdSiP₂</i>								
<i>Ce travail</i>	5.697	10.762	1.889	0.296	74.676	4.533	2.584	2.278
<i>Exp.</i>	5.679	10.431	1.837	-	-	-	-	-
<i>Autre</i>	5.731 ^a	10.554 ^a	1.842 ^a	0.297 ^a	-	-	2.588 ^a	2.268 ^a
<i>Calcul</i>	5.726 ^b	10.53 ^b	-	-	75.77 ^b	3.46 ^b	-	-
<i>Théorique</i>	5.691 ^c	10.334 ^c	-	-	-	3.16 ^c	-	-
<i>CdGeP₂</i>								
<i>Ce travail</i>	5.814	11.045	1.899	0.282	64.893	4.670	2.589	2.37
<i>Exp.</i>	5.740	10.776	1.877	-	-	-	-	-
<i>Autre</i>	5.811 ^a	10.976 ^a	1.889 ^a	0.283 ^a	-	-	2.587 ^a	2.364 ^a
<i>Calcul</i>	5.68 ^d	11.11 ^d	-	0.262 ^d	72.0 ^d	4.84 ^d	-	-
<i>Théorique</i>								
<i>CdSnP₂</i>								
<i>Ce travail</i>	6.022	11.668	1.937	0.257	57.593	4.784	2.605	2.556
<i>Exp.</i>	5.901	11.514	1.951	-	-	-	-	-
<i>Autre</i>	5.986 ^a	11.724 ^a	1.957 ^a	0.257 ^a	-	-	2.599 ^a	2.548 ^a
<i>Calcul</i>	5.88 ^e	11.60 ^e	-	0.257 ^e	65.6 ^e	4.76 ^e	-	-
<i>Théorique</i>	5.90 ^f	-	-	0.265 ^f	65 ^g			

^a[6], ^b[7], ^c[8], ^d[9], ^e[10], ^f[11], ^g[12], *exp.*[13].

Tableau III.2 : Paramètres de réseau a et c (en Å), rapport axial c/a , volume de la maille, Paramètre interne u , module de compressibilité B et sa dérivée B' et les distances interatomiques d_{II-V} et d_{IV-V} des matériaux CdXP_2 ($X = \text{Si, Ge, Sn}$).

Il est à noter que les paramètres de réseau obtenus à l'aide de la méthode PBE-GGA présentent une excellente concordance avec les données expérimentales disponibles.

L'analyse des propriétés structurales révèle que l'écart entre les valeurs théoriques et expérimentales[13] augmente avec la constante de réseau. Cet écart atteint respectivement

0,31 %, 1,28 % et 2,05 % pour la constante de réseau (a), et 3,17 %, 2,49 % et 1,33 % pour la constante (c) des composés CdSiP_2 , CdGeP_2 et CdSnP_2 .

Dans l'étude des composés de type chalcopyrite, on observe une augmentation monotone du rapport c/a ainsi que des constantes de réseau (a) et (c), accompagnée d'une diminution du paramètre de distorsion u lorsque le nombre atomique des éléments du groupe IV (Si, Ge, Sn) augmente.

De plus, on constate une augmentation des distances interatomiques entre les atomes des groupes II–V et IV–V.

La stabilité de ces matériaux peut être évaluée à partir de l'énergie de cohésion E_{coh} , définie comme l'énergie requise pour dissocier le solide en ses constituants élémentaires (ions, atomes ou molécules).

L'énergie de cohésion revêt une importance particulière puisqu'elle correspond à l'énergie de l'état fondamental du solide ; son signe permet de déterminer la stabilité du matériau. Elle a été calculée à l'aide de l'expression [14].

$$E^{coh} = -\{(E(Cd)+E(X)+2E(P))-E(CdXP_2)/M\} \quad (\text{III-3})$$

où $E(\text{CdXP}_2)$ désigne l'énergie totale du solide, $E(X)$ correspond à l'énergie des atomes libres, et M représente le nombre total d'atomes constituant le solide.

Les énergies de cohésion calculées pour CdSiP_2 , CdGeP_2 et CdSnP_2 sont respectivement de 3,026 eV/atome, 2,674 eV/atome et 2,491 eV/atome. Le caractère positif de ces valeurs indique que ces composés sont énergétiquement stables.

Il est à noter que, $E^{coh}(\text{CdSiP}_2) > E^{coh}(\text{CdGeP}_2) > E^{coh}(\text{CdSnP}_2)$, ce qui indique que la stabilité des composés diminue dans cet ordre.

III.3.4 Propriétés électronique

III.3.4.1 Structure de bande

Pour la structure chalcopyrite, la structure de bandes est calculée dans la première zone de Brillouin le long des directions de haute symétrie présentées sur la figure III.3. Les points de haute symétrie considérés sont: Γ (0 0 0), Z (0.5 0.5 0.5), X (0 0 0.5), P(0.25 0.25 0.25) et N (0 0.5 0) [15].

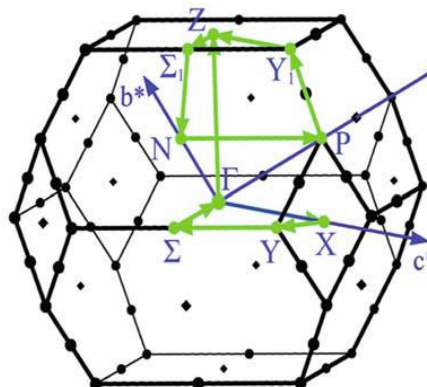


Figure.III.3. Représentation graphique de la première zone de Brillouin pour la structure tétragonale.

La figure III.4, illustre la structure de bandes des trois composés étudiés. La comparaison des trois figures montre que les courbes de dispersion présentent des similitudes marquées pour les trois matériaux. Les structures de bandes d'énergie de ces composés révèlent une bande interdite directe, le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se trouvant tous deux au point Γ .

Les valeurs du gap énergétique sont présentées dans le tableau III-3 et comparées à d'autres résultats théoriques et expérimentaux obtenus en utilisant les mêmes approximations d'échange-corrélation PBE-GGA.

Composés	$E_g(GGA)$ <i>Ce travail</i>	$E_g(mBJ)$ <i>Ce travail</i>	$E_g(Exp)$	<i>Autres</i>
$CdSiP_2$	1.551	2.007	2.2-2.45	1.42 ^a , 0.951 ^b , 1.32 ^c
$CdGeP_2$	0.556	1.323	1.72	0.59 ^a , 1.44 ^d 1.61 ^e
$CdSnP_2$	0.172	0.833	1.17	0.23 ^a , 1.30 ^f

^a[6], ^b[7], ^c[16], ^d[9], ^e[12], ^f[10], *exp.* [13]

Tableau III-3 : Valeurs théoriques des différents gaps énergétiques (eV) des composés $CdSiP_2$, $CdGeP_2$ et $CdSnP_2$ comparées à d'autres résultats.

Nos résultats indiquent que le CdSiP₂ est un semi-conducteur à gap direct, situé au point Γ , avec une valeur de 1,551 eV. Cette valeur est en bon accord avec la majorité des études théoriques disponibles (1,42 eV [6] et 1,32 eV [16]), mais demeure inférieure aux valeurs expérimentales comprises entre 2,2 et 2,45 eV [13]. Cette sous-estimation s'explique par le fait que la DFT ne décrit pas avec précision les états inoccupés ou excités des semi-conducteurs et des isolants. En revanche, les gaps directs de CdGeP₂ et CdSnP₂ sont également sous-estimés par rapport aux données expérimentales [13].

Afin de surmonter cette limitation, nous avons recalculé la structure de bande de ces composés en utilisant l'approximation mBJ. Cette dernière constitue une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson, dont l'application s'est révélée particulièrement efficace pour fournir des valeurs de gaps énergétiques très proches des résultats expérimentaux.

Ainsi, le gap calculé pour le CdSiP₂ à l'aide de l'approximation mBJ peut être considéré comme étant en bon accord avec les valeurs expérimentales [13], comparativement à ceux obtenus pour CdGeP₂ et CdSnP₂. On observe que l'écart est plus prononcé pour le composé contenant le silicium (2,007 eV), modéré pour CdGeP₂ (1,323 eV) et minimal pour CdSnP₂ (0,833 eV). Ces différences peuvent être attribuées aux variations des constantes de réseau et des rayons atomiques des éléments correspondants.[17](Tableau III-3).

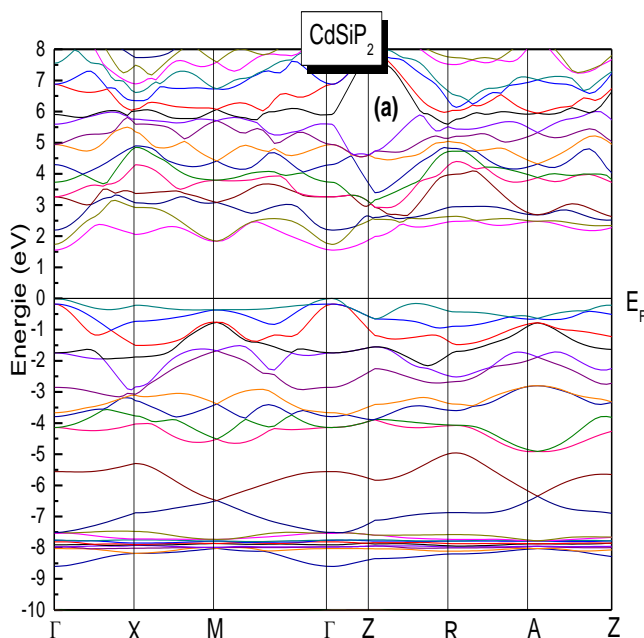


Figure III. 4.a :Structure de bande du semi-conducteur CdSiP₂ .

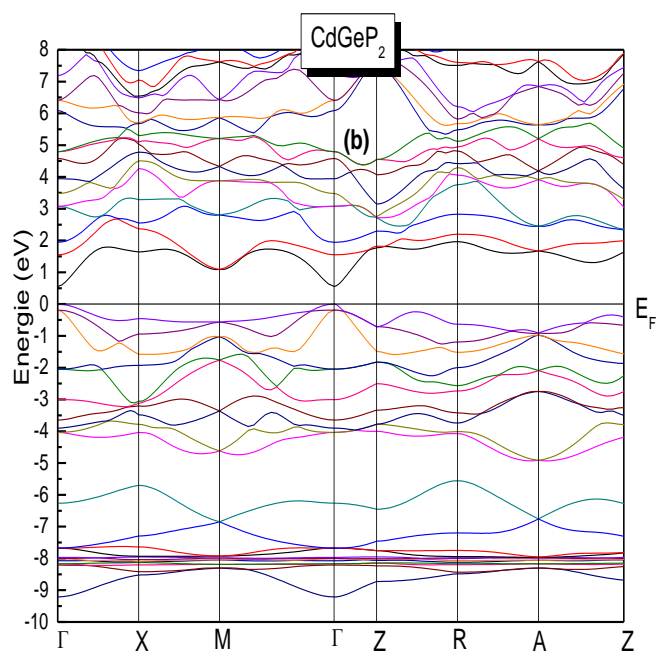


Figure III.4.b :Structure de bande du semi-conducteur CdGeP₂ .

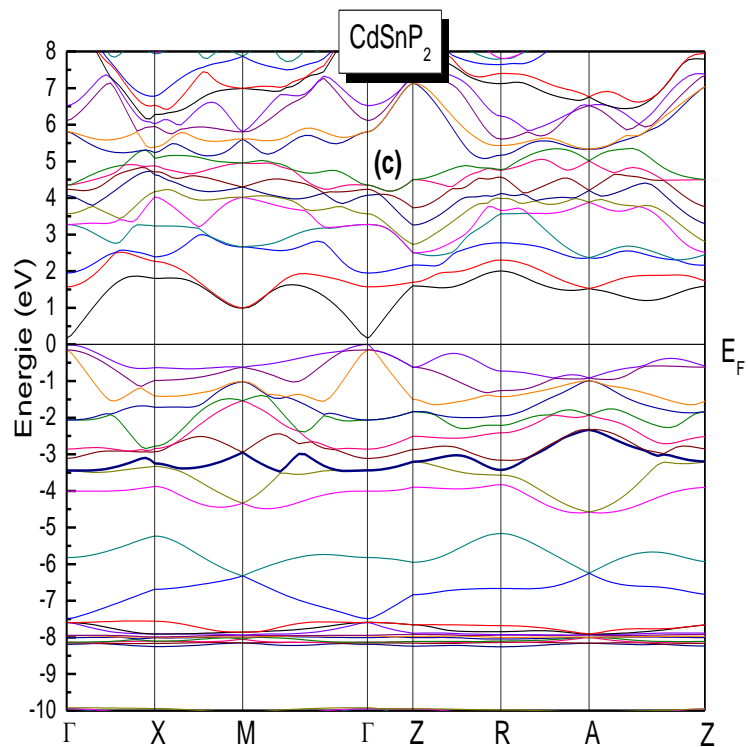


Figure III.4.c :Structure de bande du semi-conducteur CdSnP₂ .

III.3.4.2 Densité d'état électronique

Pour une identification précise des états contribuant à la formation des structures de bandes électroniques des chalcopyrites CdSiP_2 , CdGeP_2 et CdSnP_2 , nous avons calculé les densités d'états totales (TDOS) ainsi que les densités d'états partielles (PDOS) correspondant aux différentes orbitales des atomes constituant ces composés.

La densité d'états totale (TDOS) fournit des informations sur les propriétés de conduction électronique des matériaux, tandis que la densité d'états partielle (PDOS) renseigne sur les hybridations entre les orbitales atomiques des différents atomes du cristal ou de la molécule, ainsi que sur leurs contributions aux structures de bandes de valence et de conduction.

Les densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) des composés CdSiP_2 , CdGeP_2 et CdSnP_2 , obtenues à l'aide de l'approximation PBE-GGA, sont représentées sur la figure (III.5). Le niveau de Fermi est choisi comme référence de l'échelle d'énergie.

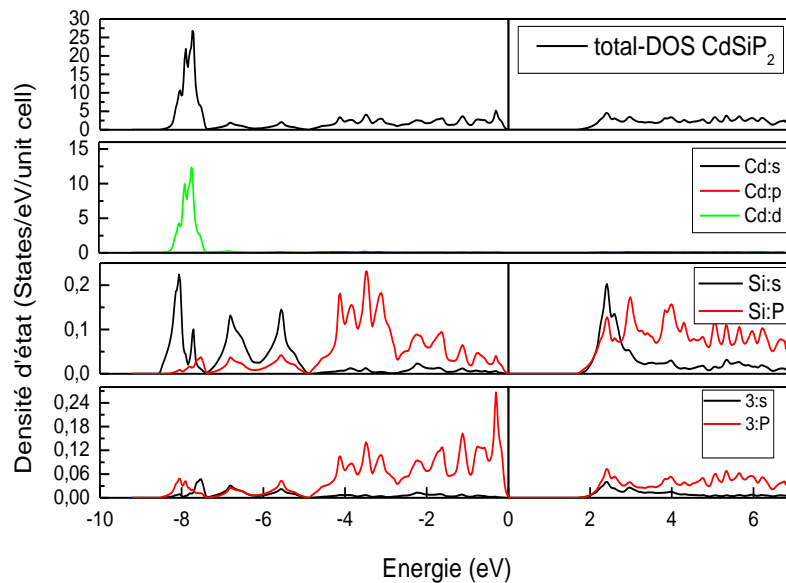


Figure III.5.a :Densité totale et partielle du composé CdSiP_2 .

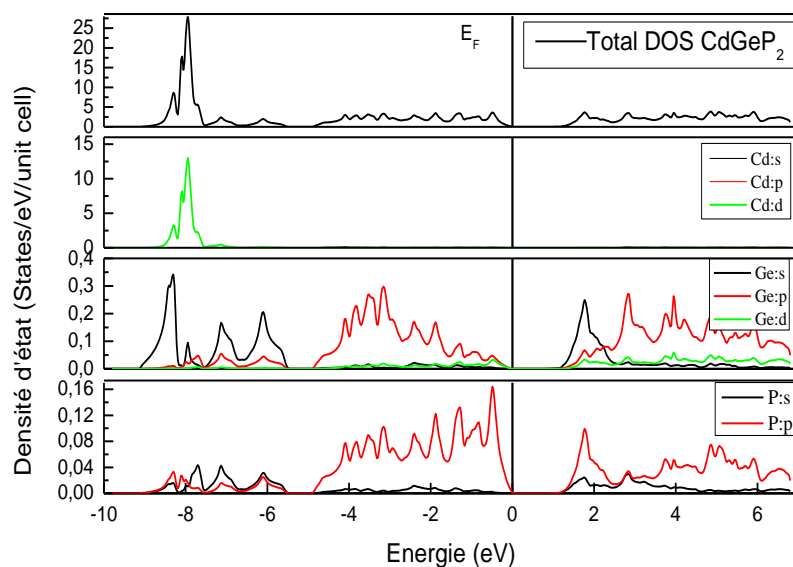


Figure III.5.b :Densité totale et partielle du composé CdGeP₂.

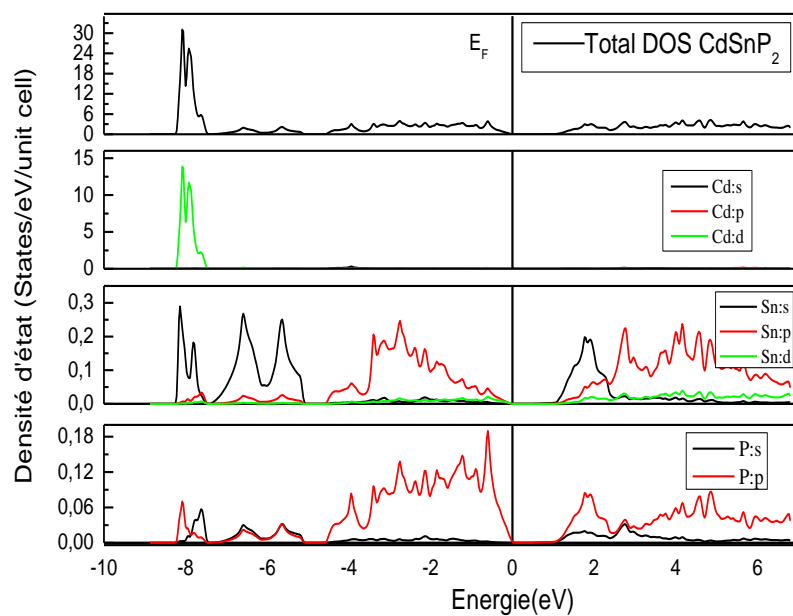


Figure III.5.c :Densité totale et partielle des composés CdSnP₂.

La figure III.5.a illustre les densités d'états électroniques totales et partielles du composé CdSiP₂. Il apparaît clairement que la bande de valence, située dans l'intervalle [-8,39 eV, E_F], est principalement formée par les états *Cd-d*, avec une contribution notable des états *s* et *p* du Silicium ainsi que des états *p* du Phosphore. La bande de conduction à basse énergie est dominée par les états *s* et *p* du Silicium, auxquels s'ajoute une faible participation des états *p* du Phosphore. Il est également manifeste que le Cadmium apporte une contribution significative à la densité d'états totale. Le pic correspondant à ces états se décompose en réalité en deux maxima principaux : le premier, situé à -7,89 eV, présente une intensité de 21,92 états/eV, tandis que le second, centré autour de -7,73 eV, atteint une intensité de 26,79 états/eV. En ce qui concerne les bandes de conduction, situées au-dessus du niveau de Fermi, la composante prédominante provient des états *s* du Silicium.

Pour les chalcopyrites CdGeP₂ et CdSnP₂, les courbes de densité d'états électroniques (Figures III.5.b et III.5.c) présentent une forme quasi identique, traduisant la similarité de leurs propriétés électroniques ainsi que de leurs caractéristiques de liaison chimique.

Les tracés PDOS du composé CdGeP₂ révèlent que la bande de valence la plus basse, s'étendant de -8,81 à -7,0 eV, provient principalement des états *d* du Cadmium. Dans la région comprise entre -4,79 eV et le niveau de Fermi (E_F), les électrons *s* et *p* du Germanium contribuent majoritairement, avec une faible participation des états *p* du Phosphore. La bande de conduction est, quant à elle, dominée par les états *s* et *p* du Germanium, accompagnés d'une contribution mineure des états *p* du Phosphore.

Pour le composé CdSnP₂, la bande de valence la plus basse, située dans la gamme d'énergie comprise entre -8,30 et -7,43 eV en dessous du niveau de Fermi (E_F), est principalement associée aux états *d* du Cadmium. Dans la région comprise entre -7,43 eV et E_F, les électrons *s* et *p* de l'étain (Sn) contribuent majoritairement, tandis que les états *p* du Phosphore n'y participent que faiblement. La bande de conduction est, quant à elle, dominée par les états *s* et *p* de l'étain, avec une contribution mineure des états *p* du Phosphore.

Il convient de souligner que les résultats obtenus pour les structures de bandes et les densités d'états électroniques sont en bon accord avec ceux rapportés par Gautam et al. [9] ainsi que par Zhiyu He et al. [7].

III.3.5 Propriétés élastiques et stabilité mécanique

Dans cette section, nous avons analysé le comportement élastique des composés chalcopyrites CdSiP₂ et CdGeP₂ en utilisant un modèle théorique d'estimation plus récent. Il convient de noter que certaines difficultés ont été rencontrées lors du calcul des constantes élastiques du composé CdSnP₂.

Ce travail repose principalement sur la détermination des constantes élastiques C_{ij}. À cet effet, plusieurs modèles théoriques ont été proposés, parmi lesquels le plus performant est celui implémenté dans le code WIEN2k, à savoir le package IRelast[18,19].

La structure chalcopyrite, en raison de sa symétrie, est caractérisée par six constantes élastiques : C₁₁, C₁₂, C₁₃, C₃₃, C₄₄ et C₆₆. Pour qu'elle soit mécaniquement stable, ces constantes doivent satisfaire les critères de stabilité mécanique établis par[20]:

$$C_{11} > |C_{12}| \quad (III.6)$$

$$(C_{11} + C_{12}) \cdot C_{33} > 2(C_{13})^2 \quad (III.7)$$

$$C_{11} > 0 ; C_{33} > 0 ; C_{44} > 0 ; C_{66} > 0 \quad (III.8)$$

Les valeurs calculées des constantes élastiques pour les deux composés CdSiP₂ et CdGeP₂ sont regroupées dans le Tableau III-4. Il apparaît clairement qu'elles satisfont pleinement les critères de stabilité mécanique mentionnés précédemment, confirmant ainsi la stabilité mécanique de ces composés dans la structure chalcopyrite.

Composé	Réfs	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₃₃	C ₄₄	C ₆₆
CdSiP ₂	Nos calculs	120.378	61.330	58.993	102.752	73.991	70.097
	[16]	123.43	61.07	66.51	108.62	54.17	52.42
	Ref. [23]	121.9	59.11	65.27	106.42	52.9	50.98
CdGeP ₂	Nos Calculs	106.435	52.476	52.580	87.969	34.518	29.696
	[16]	109	57	59	96	47	46
	Ref. [10]	107	61	63	102	47	48

Tableau III.4 : Les constantes élastiques C_{ij} (GPa) calculées pour les composé CdSiP₂ et CdGeP₂ comparées aux résultats antérieurs.

D'autre part, les constantes élastiques obtenues présentent des valeurs relativement proches de celles prédites théoriquement. Il est également à noter qu'aucune donnée expérimentale de comparaison n'est disponible dans la littérature.

Pour les deux composés, la constante C_{66} est inférieure à C_{44} , indiquant que le cisaillement dans le plan (100) est plus aisé que celui dans le plan (001). De même, la valeur de C_{11} dépasse celle de C_{33} , ce qui suggère que l'axe c est plus compressible que l'axe a .

La connaissance des constantes élastiques permet de déduire plusieurs grandeurs mécaniques fondamentales, telles que le module de Young E , le module de cisaillement G , le coefficient de Poisson ν et le module de compressibilité B_0 . Les valeurs obtenues, présentées dans le Tableau III.5, ont été calculées selon trois approximations : celle de Reuss, celle de Voigt et la moyenne arithmétique proposée par Hill. Leurs équations respectives sont données par la suite.

[21-31] :

$$B_V = \frac{1}{9} (2C_{11} + C_{33} + 2C_{12} + 4C_{13}) \quad (\text{III.9})$$

$$B_R = \frac{(C_{11}+C_{12})C_{33}-2C_{13}^2}{C_{11}+C_{12}+2C_{33}-4C_{13}} \quad (\text{III.10})$$

$$B_H = \frac{B_V+B_R}{2} \quad (\text{III.11})$$

$$G_V = \frac{1}{15} (2C_{11} + C_{33} - C_{12} - 2C_{13} + 6C_{44} + 3C_{66}) \quad (\text{III.12})$$

$$G_R = \frac{15}{(8C_{11}+4C_{33}-4C_{12}-8C_{13}+6C_{44}+3C_{66})} \quad (\text{III.13})$$

$$G_H = \frac{G_V+G_R}{2} \quad (\text{III.14})$$

$$E_{V,R,H} = \frac{9G_{V,R,H} \times B_{V,R,H}}{G_{V,R,H} + 3B_{V,R,H}} \quad (\text{III.15})$$

$$\nu_{V,R,H} = \frac{3B_{V,R,H} - E_{V,R,H}}{6B_{V,R,H}} \quad (\text{III.16})$$

	CdSiP ₂			CdGeP ₂		
	Nos calculs	Réf. [8]	Réf.[16]	Nos calculs	Réf.[10]	Réf.[16]
B_V(GPa)	78.015	-	-	68.457	-	-
B_R(GPa)	77.43	-	-	67.855	-	-
B_H(GPa)	77.722	75.09	82.55	68.156	76.63	73.48
G_V(GPa)	54.562	-	-	29.292	-	-
G_R(GPa)	43.425	-	-	28.202	-	-
G_H(GPa)	48.993	42.34	40.34	28.747	34.43	35.26
E_V(GPa)	137.746	-	-	76.906	-	-
E_R(GPa)	109.756	-	-	74.310	-	-
E_H(GPa)	121.458	92.32	104.08	75.610	89.84	91.19
ν_V	0.216	-	-	0.312	-	-
ν_R	0.763	-	-	0.317	-	-
ν_H	0.219	0.263	0.290	0.315	0.300	0.293

Tableau III.5 : Les valeurs obtenues du module de compressibilité B_0 (GPa), le module de cisaillement G (GPa), le module de Young E (GPa) et le coefficient de Poisson ν des deux composés CdSiP₂ et CdGeP₂ comparées avec des résultats antérieurs.

III.3.6 Propriétés optiques

Dans cette section, nous présentons la constante diélectrique $\epsilon(\omega)$ ainsi que plusieurs grandeurs qui en découlent, telles que l'indice de réfraction $n(\omega)$, le coefficient d'extinction $k(\omega)$, le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$, la réflectivité $R(\omega)$ et le spectre de la fonction de perte d'énergie des électrons $L(\omega)$ (Electron Energy Loss Spectrum : EELS).

III.3.6.1 Détails de calculs

Le calcul des propriétés optiques requiert un maillage particulièrement fin de la zone de Brillouin afin de bien prendre en compte les transitions électroniques de faible intensité. Après le calcul auto-cohérent (Self Consistent Field, SCF) de la structure électronique, les valeurs propres E_i et les vecteurs propres Ψ_{ik} sont déterminés sur plusieurs centaines, voire milliers, de points k .

L'intégration de la zone de Brillouin a donc été effectuée en utilisant 405 points dans sa partie irréductible.

III.3.6.2 Partie réelle de la fonction diélectrique $\epsilon_1(\omega)$

En optique, les différentes grandeurs physiques mesurables peuvent être déduites à partir de la fonction diélectrique, calculée uniquement à l'aide des méthodes de premiers principes $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i \epsilon_2(\omega)$.

La Figure III.6 présente la variation de la partie réelle de la fonction diélectrique, $\epsilon_1(\omega)$, en fonction de l'énergie du photon incident ($h\nu$) pour les composés CdSiP_2 , CdGeP_2 et CdSnP_2 , calculée à l'aide de l'approximation PBE-GGA le long de deux directions cristallographiques principales, dans la gamme d'énergie de 0 à 30 eV.

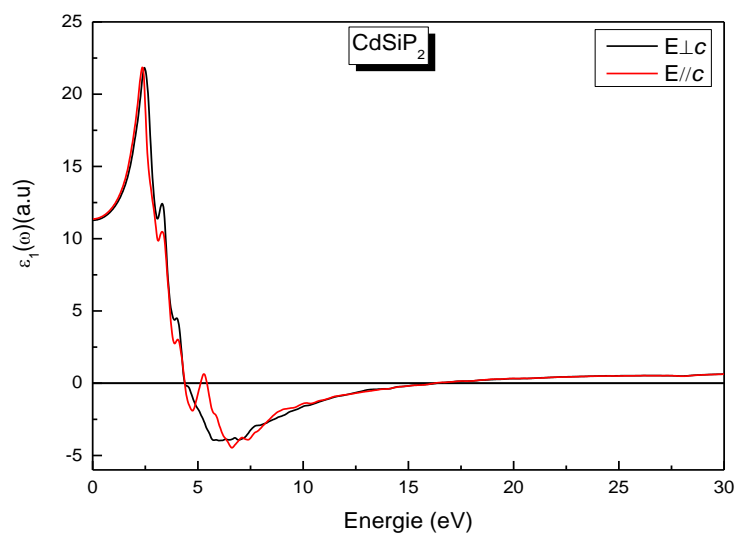


Figure III.6.a : Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie du composé CdSiP₂.

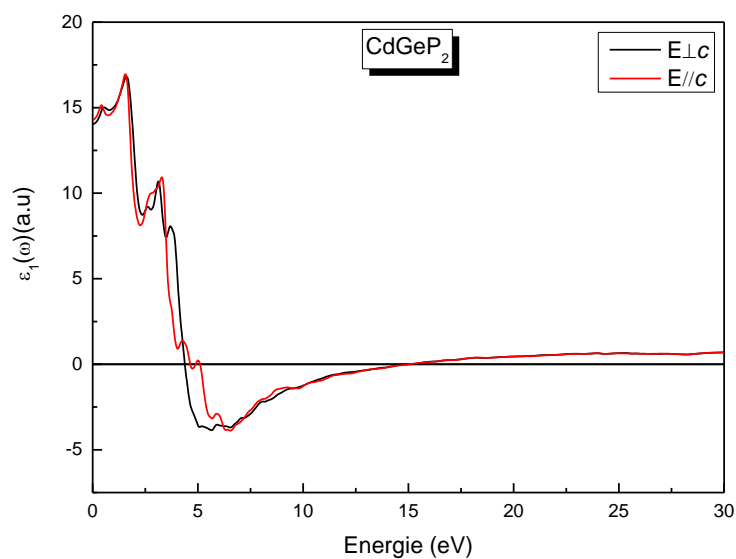


Figure III.6.b : Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie du composé CdGeP₂.

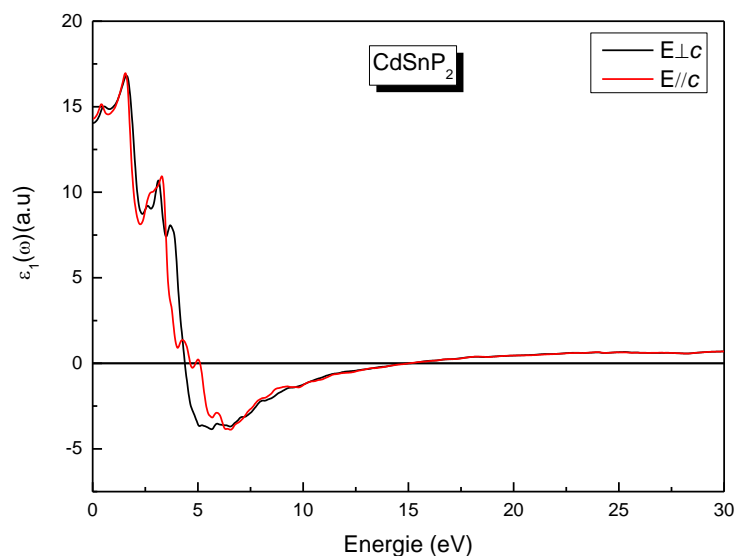


Figure III.6.c : Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie du composé CdSnP₂.

Les composantes réelles $\epsilon_1^\perp(0)$ et $\epsilon_1^\parallel(0)$, évaluées à fréquence nulle, représentent respectivement les parties statiques de la fonction diélectrique dans les directions x et z.

Le Tableau III.6 récapitule les valeurs de $\epsilon_1^\perp(0)$ et $\epsilon_1^\parallel(0)$ obtenues, en les comparant à d'autres résultats expérimentaux et théoriques. Il apparaît que nos calculs présentent un excellent accord avec ces dernières données. Par ailleurs, on observe qu'en remplaçant le silicium par un élément de numéro atomique plus élevé, la constante diélectrique tend à augmenter.

Crystale	$\epsilon_1^\perp(0)$ <i>Ce travail</i>	$\epsilon_1^\parallel(0)$ <i>Ce travail</i>	$\epsilon_1(0)$ <i>Autres</i>	$n^\perp(0)$ <i>Ce travail</i>	$n^\parallel(0)$ <i>Ce travail</i>	$n(0)$ <i>Autres</i>
CdSiP₂	11.150	11.138	-	3.339	3.352	-
CdGeP₂	13.134	13.570	9.93 ^a , 9.65 ^b	3.624	3.683	3.15 ^a , 3.3 ^c
CdSnP₂	13.920	14.174	9.0 ^d , 10.56 ^b	3.731	3.765	3.0 ^d , 3.1 ^c

^a[7], ^b[32], ^cexp from [12], ^d[9]

Tableau III.6 : Fonction diélectrique statique et indice de réfraction statique comparés à des valeurs expérimentales et théoriques disponibles.

La figure III.6.a montre que, dans la gamme d'énergie comprise entre 0 et 3 eV, puis jusqu'à environ 7 eV, aucune différence significative n'est observée entre les composantes réelles de la fonction diélectrique, $\epsilon_1^\perp(\omega)$ et $\epsilon_1^\parallel(\omega)$, pour les trois composés étudiés. En revanche, une divergence notable apparaît dans la région spectrale située entre 3 et 7 eV. Ainsi, il en résulte que nos composés présentent un comportement quasi isotrope aux basses et très hautes énergies.

Le maximum de la partie réelle de la fonction diélectrique $\epsilon_1(\omega)$ est observé à une énergie de 2,462 eV avec une amplitude de 21,710 pour le composé CdSiP₂. En revanche, pour CdGeP₂ et CdSnP₂, les pics apparaissent respectivement à 1,700 eV (amplitude de 19,531) et à 1,564 eV (amplitude de 16,837). Par ailleurs, les valeurs de $\epsilon_1(\omega)$ deviennent négatives dans les intervalles d'énergie [4,36–16,34 eV], [4,66–16,09 eV] et [4,42–15,03 eV] pour CdSiP₂, CdGeP₂ et CdSnP₂, respectivement.

Dans cette région spectrale, les matériaux présentent un comportement métallique, ce qui empêche la propagation des ondes électromagnétiques dans cette gamme d'énergie [14]. Il est donc attendu que la réflectivité y atteigne sa valeur maximale, puisqu'il est bien établi qu'une valeur négative de $\epsilon_1(\omega)$ s'accompagne d'une forte réflectivité.

On remarque également que l'amplitude de la valeur négative de $\epsilon_1(\omega)$ dans la direction x est pratiquement identique à celle observée dans la direction z. Par conséquent, il est attendu que la perte d'énergie soit comparable dans ces deux directions.

III.3.6.3 Partie imaginaire de la fonction diélectrique $\epsilon_2(\omega)$

Les Figures III.7.a, III.7.b et III.7.c illustrent la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ des trois composés CdSiP₂, CdGeP₂ et CdSnP₂ à P = 0 GPa.

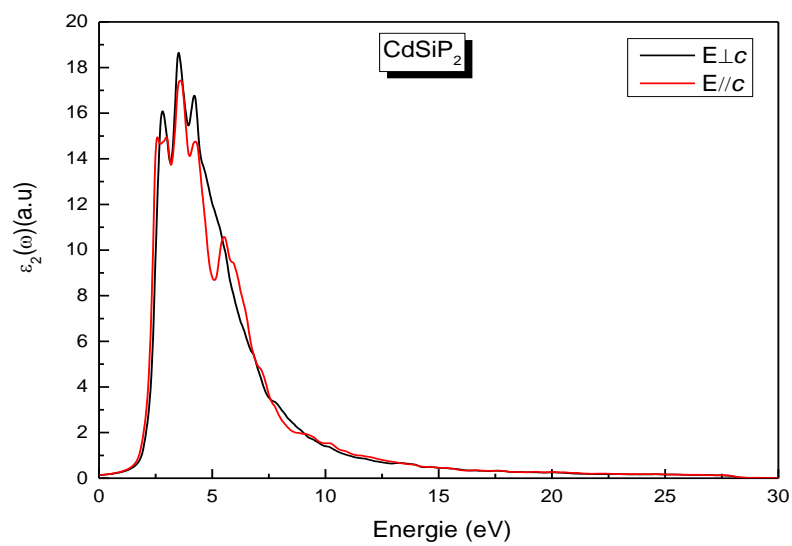


Figure III.7.a :Partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ de CdSiP₂.

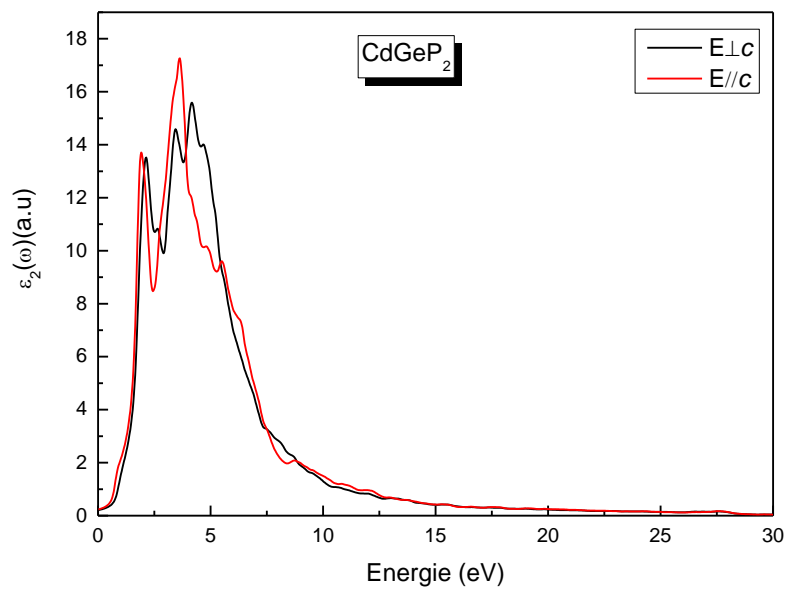


Figure III.7.b :Partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ de CdGeP₂.

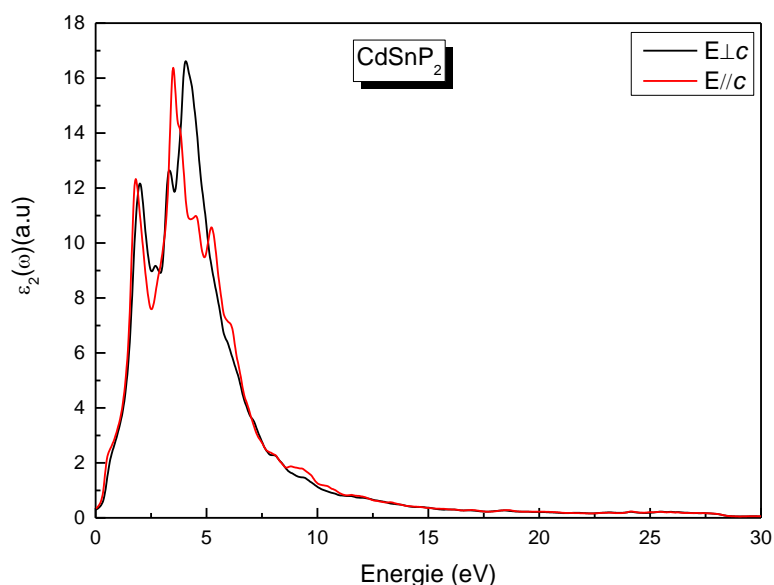


Figure III.7.c :Partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ de CdSnP_2 .

Nos résultats montrent que l'amplitude du pic principal de $\varepsilon_2^{\perp}(\varepsilon_2^{\parallel})$ atteint respectivement 18,648 (17,436), 15,585 (17,262) et 16,614 (16,375) aux énergies de 3,523 (3,605) eV, 4,176 (3,632) eV et 4,068 (3,496) eV pour les composés CdSiP_2 , CdGeP_2 et CdSnP_2 .

Il est bien établi que les pics observés dans la réponse optique résultent des transitions électrodipolaires entre les bandes de valence et de conduction. Les premiers points critiques apparaissent à 1,48 eV, 0,53 eV et 0,18 eV pour les composés CdSiP_2 , CdGeP_2 et CdSnP_2 , respectivement. Ces points correspondent au seuil des transitions optiques directes entre la bande de valence supérieure et la bande de conduction inférieure, désigné comme le bord d'absorption fondamental. Au-delà de ces énergies, la courbe présente une augmentation marquée.

III.3.6.4 Indice de réfraction

La connaissance de l'indice de réfraction constitue un paramètre essentiel pour de nombreuses applications optiques, notamment dans la conception des fibres optiques, des matériaux destinés aux prismes et aux lentilles, ainsi que des dispositifs optoélectroniques. Les figures III.8.a, III.8.b et III.8.c illustrent l'évolution de l'indice de réfraction des composés CdSiP_2 , du CdGeP_2 et CdSnP_2 .

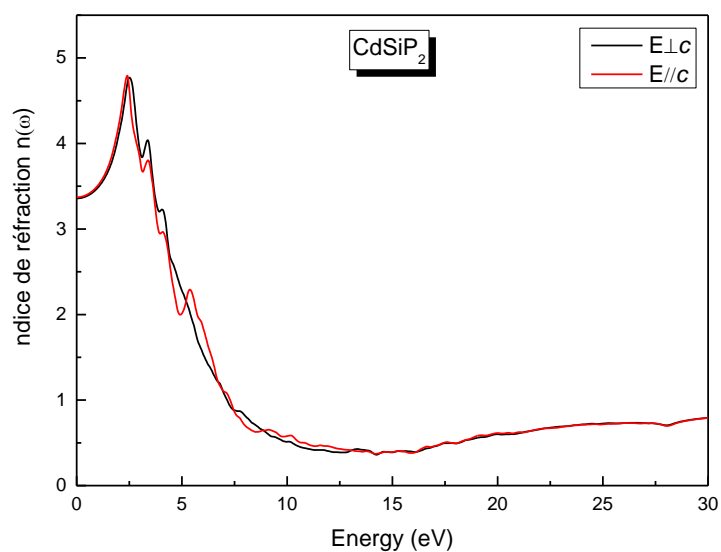


Figure III.8.a- Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie du composé CdSiP₂

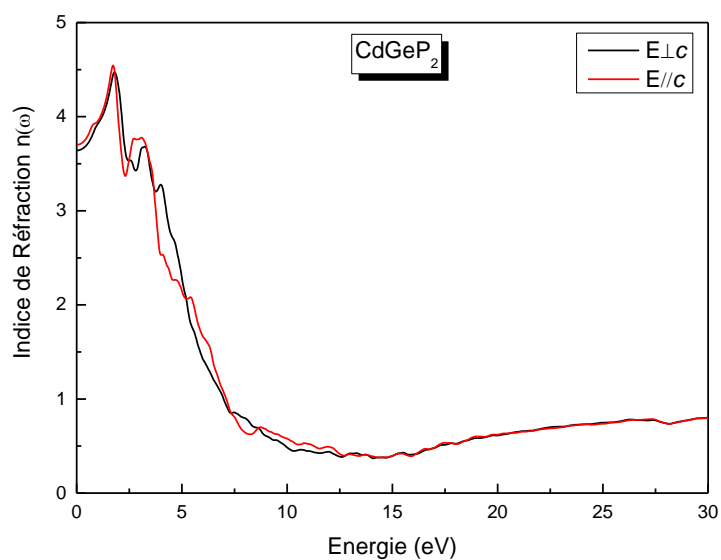


Figure III.8.b Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie du composé CdGeP₂

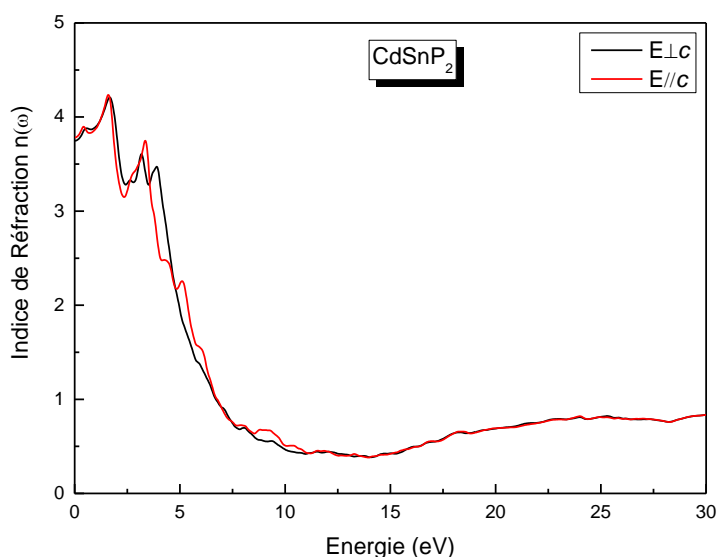


Figure III.8.c Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie du composé CdSnP₂

Les valeurs statiques $n(0)$, présentées dans le tableau III.6, montrent que les trois composés possèdent des indices de réfraction proches. Dans la gamme d'énergie comprise entre 0 et 2 eV, ils présentent un comportement similaire, caractérisé par une faible anisotropie. En revanche, pour des énergies situées entre 2 et 7 eV, le spectre de l'indice de réfraction révèle une anisotropie marquée entre $n^{\perp}(\omega)$ et $n^{\parallel}(\omega)$. Au-delà de 7 eV, les systèmes retrouvent un comportement quasi isotrope.

Les pics principaux, associés aux transitions électroniques entre les bandes de valence et de conduction, atteignent des valeurs maximales de $n^{\perp}(n^{\parallel})$ d'environ 4,757 (4,531), 4,779 (4,531) et 4,193 (4,221), correspondant respectivement aux énergies de 2,517 (2,408) eV, 1,809 (1,727) eV et 1,673 (1,591) eV pour CdSiP₂, CdGeP₂ et CdSnP₂.

À plus haute énergie, l'indice de réfraction diminue, traduisant l'absorption des photons. Pour l'ensemble des composés, on observe une chute brutale de l'indice de réfraction lorsque l'absorption atteint son maximum.

III.3.6.5 Réflectivité

Le spectre de réflectivité $R(\omega)$ des composés CdSiP_2 , CdGeP_2 et CdSnP_2 , calculé pour les deux polarisations (parallèle et perpendiculaire), est présenté sur la figure III.9.

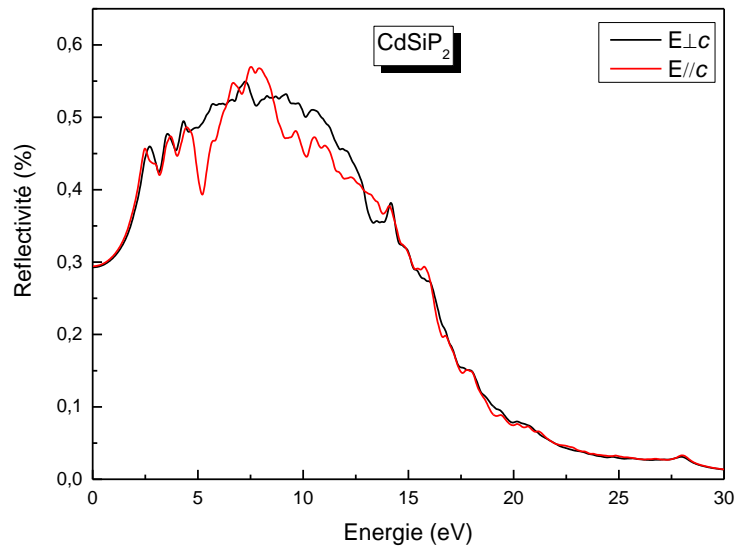


Figure III.9.a : Variation de la réflectivité en fonction de l'énergie du composé CdSiP_2 .

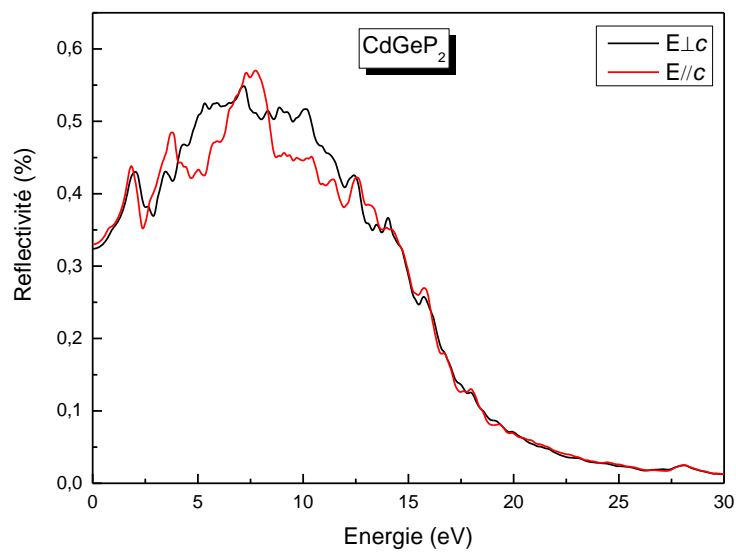


Figure III.9.b : Variation de la réflectivité en fonction de l'énergie du composé CdGeP₂.

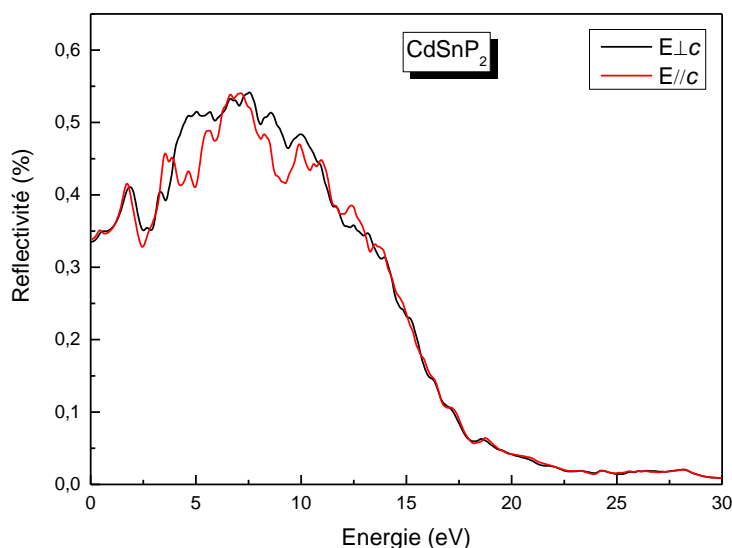


Figure III.9.c : Variation de la réflectivité en fonction de l'énergie du composé CdSnP₂.

Les figures III.9.a, III.9.b et III.9.c montrent que les courbes de réflectivité présentent une évolution similaire pour les trois composés. Dans le domaine visible, la réflectivité calculée révèle de faibles pics localisés respectivement autour de 2,50 eV, 2,00 eV et 1,80 eV pour CdSiP₂, CdGeP₂ et CdSnP₂. Par la suite, une augmentation notable de la courbe est observée, traduisant le début des transitions interbandes.

Dans la région des hautes énergies, les spectres calculés présentent une large bande contenant des pics peu définis, situés respectivement autour de 7,28 eV (56 %), 7,19 eV (56 %) et 7,55 eV (55 %) pour CdSiP₂, CdGeP₂ et CdSnP₂.

Ces résultats indiquent que ces maxima apparaissent dans la région spectrale où $\epsilon_1(\omega)$ devient négatif, ce qui est en bon accord avec le comportement observé de cette fonction.

III.3.6.6 Spectre de perte d'énergie électronique $L(\omega)$

La fonction de perte d'énergie rend compte de la dissipation d'énergie résultant de l'interaction inélastique des électrons rapides avec le matériau. Les figures III.10.a, III.10.b et III.10.c illustrent les spectres de perte d'énergie des composés CdSiP₂, CdGeP₂ et CdSnP₂, respectivement.

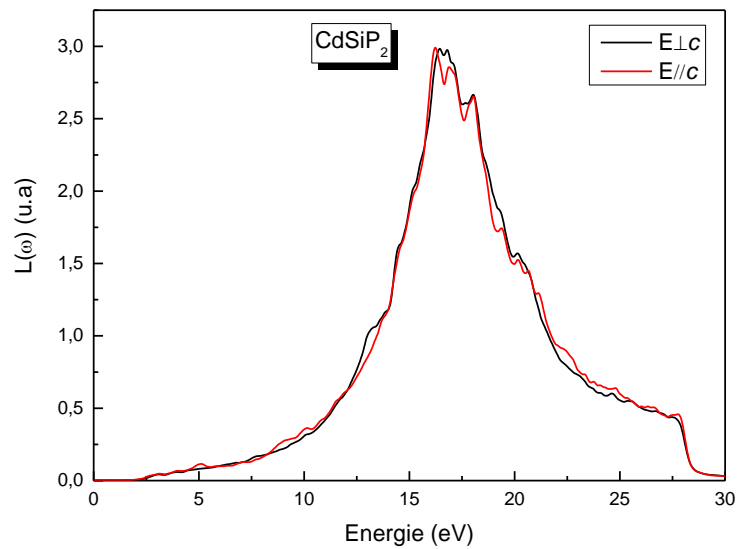


Figure III.10.a : Variation de la fonction de perte d'énergie électronique en fonction de l'énergie du photon incident du composé CdSiP₂.

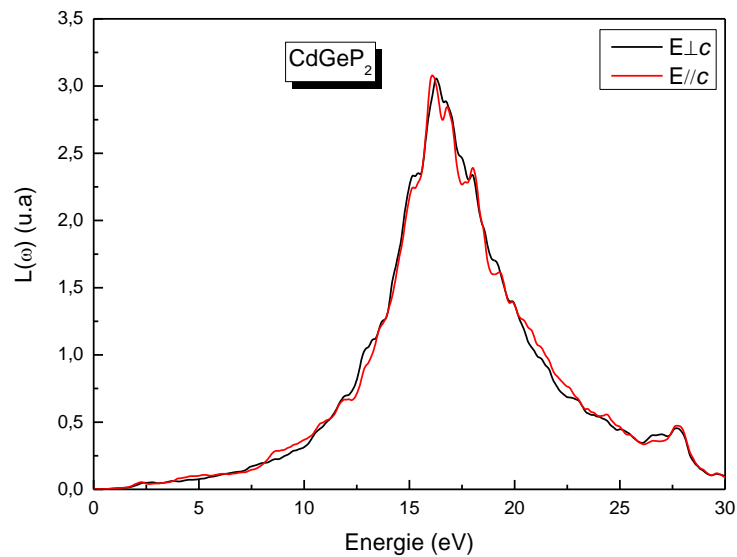


Figure III.10.b : Variation de la fonction de perte d'énergie électronique en fonction de l'énergie du photon incident du composé CdGeP₂.

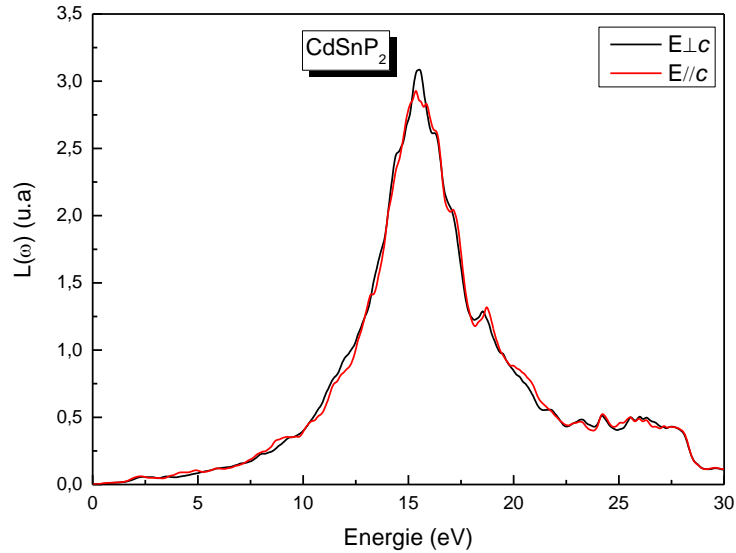


Figure III.10.c : Variation de la fonction de perte d'énergie électronique en fonction de l'énergie du photon incident du composé CdSnP_2 .

Il apparaît clairement que les trois composés présentent un comportement similaire. Les principaux pics, associés à la fréquence plasma de E_{loss}^{\perp} ($E_{\text{loss}}^{\parallel}$), sont localisés autour de 16,449 (16,231) eV, 16,258 (16,095) eV et 15,524 (15,360) eV pour CdSiP_2 , CdGeP_2 et CdSnP_2 , respectivement. Ces valeurs confirment notre analyse selon laquelle $\epsilon_1(\omega_p)=0$, où ω_p représente la fréquence plasma.

-La biréfringence :

La différence entre les indices de réfraction correspondant à un champ électrique orienté parallèlement et perpendiculairement à l'axe c , appelée biréfringence et définie par $\Delta n(\omega) = [n^{\parallel}(\omega) - n^{\perp}(\omega)]$, est représentée dans les figures III.11.a, III.11.b et III.11.c pour les composés CdSiP_2 , CdGeP_2 et CdSnP_2 , respectivement.

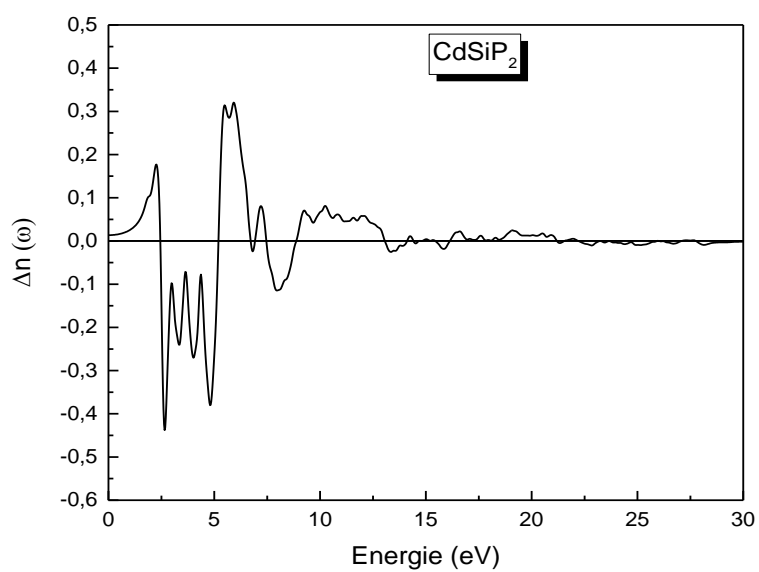


Figure III.11.a : La biréfringence $\Delta n(\omega)$ de CdSiP₂.

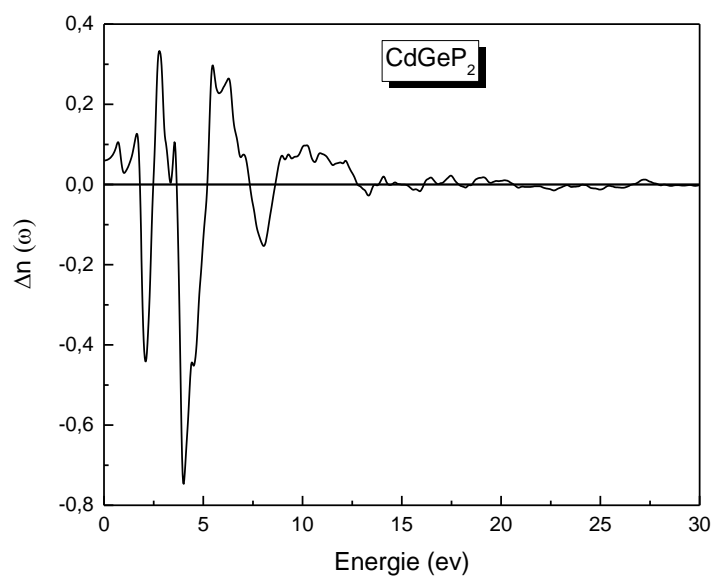


Figure III.11.c : La biréfringence $\Delta n(\omega)$ de CdGeP₂.

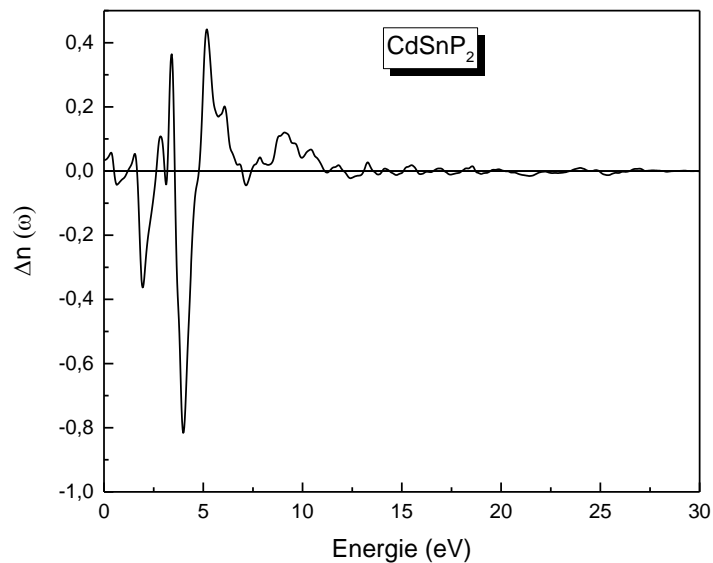


Figure III.11.c : La biréfringence $\Delta n(\omega)$ de CdSnP_2 .

Il est observé que le spectre $\Delta n(\omega)$ présente une anisotropie très faible pour l'ensemble des composés étudiés, avec des valeurs de $\Delta n(0)$ égales à 0,013, 0,059 et 0,033 pour CdSiP_2 , CdGeP_2 et CdSnP_2 , respectivement. Il convient de souligner que la biréfringence n'est significative que dans la région non absorbante, c'est-à-dire en dessous du gap énergétique [34].

III.3.7 Propriétés thermiques

Une bonne compréhension des propriétés thermodynamiques permet d'approfondir nos connaissances sur le comportement spécifique des matériaux soumis à des conditions extrêmes de pression et de température [34]. Dans cette section, les propriétés thermiques sont évaluées dans l'intervalle de température allant de 0 à 1000 K, tandis que l'influence de la pression est examinée dans la plage de 0 à 10 GPa.

Nous examinons simultanément l'influence de ces deux paramètres externes sur plusieurs grandeurs thermodynamiques, notamment le volume (V), le module de compressibilité (B), la température de Debye (θ_D) ainsi que les capacités calorifiques à pression et à volume constants (C_p et C_v) pour les trois composés $CdSiP_2$, $CdGeP_2$ et $CdSnP_2$, en utilisant l'approximation quasi-harmonique de Debye implémentée dans le code de calcul Gibbs[36].

Les figures III.12.a, III.12.b et III.12.c illustrent la variation du volume en fonction de la température sous différentes pressions pour les composés $CdSiP_2$, $CdGeP_2$ et $CdSnP_2$.

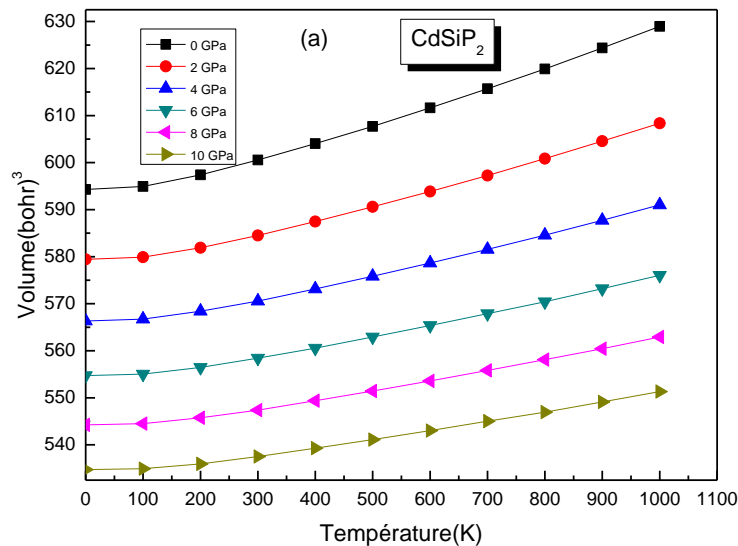


Figure III.12.a : Variation du volume en fonction de la température du composé $CdSiP_2$.

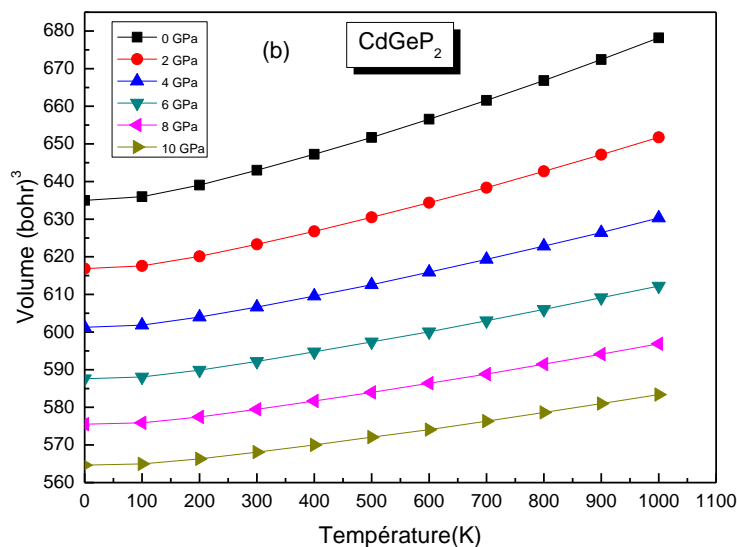


Figure III.12.b : Variation du volume en fonction de la température du composé CdGeP_2 .

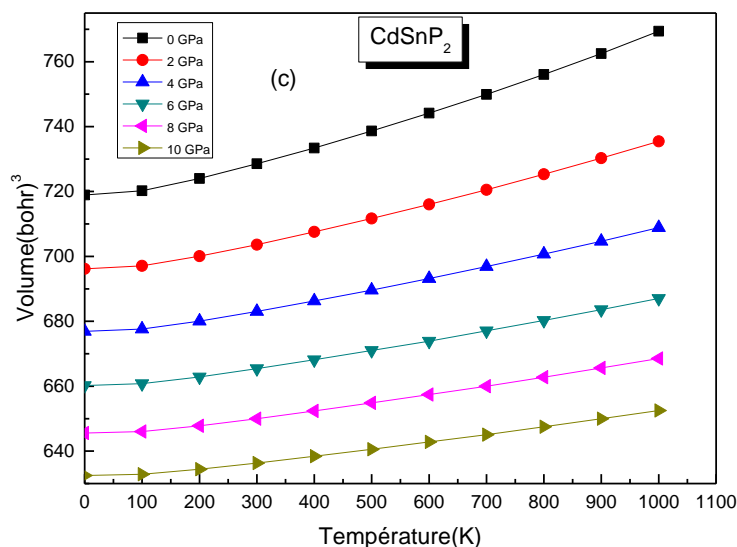


Figure III.12.c : Variation du volume en fonction de la température du composé CdSnP_2 .

Nos figures mettent en évidence une augmentation non linéaire du volume pour l'ensemble des composés lorsque la température croît, et ce, pour toutes les pressions considérées. Le volume V diminue avec l'augmentation de la pression à toutes les températures étudiées, tandis qu'à pression donnée, le volume augmente avec la température. Cette évolution

s'explique par la dilatation du paramètre de réseau induite par l'élévation de la température, entraînant ainsi une augmentation du volume des composés. À température ambiante et à pression nulle, les volumes molaires calculés sont respectivement de 600,57 bohr³, 643,00 bohr³ et 728,55 bohr³ pour CdSiP₂, CdGeP₂ et CdSnP₂.

Les figures III.13.a, III.13.b et III.13.c présentent l'évolution du module de compressibilité apparent en fonction de la température sous différentes pressions pour les composés CdSiP₂, CdGeP₂ et CdSnP₂, respectivement.

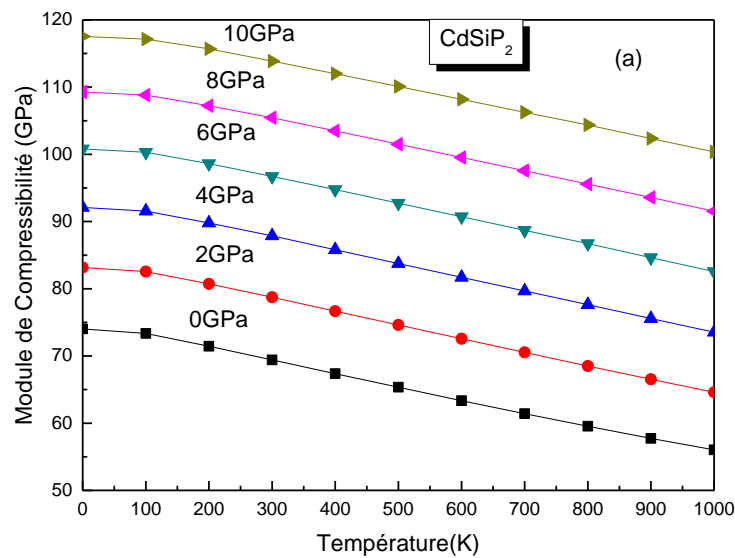


Figure III.13.a : Variation du module de compressibilité en fonction de la température du composé CdSiP₂.

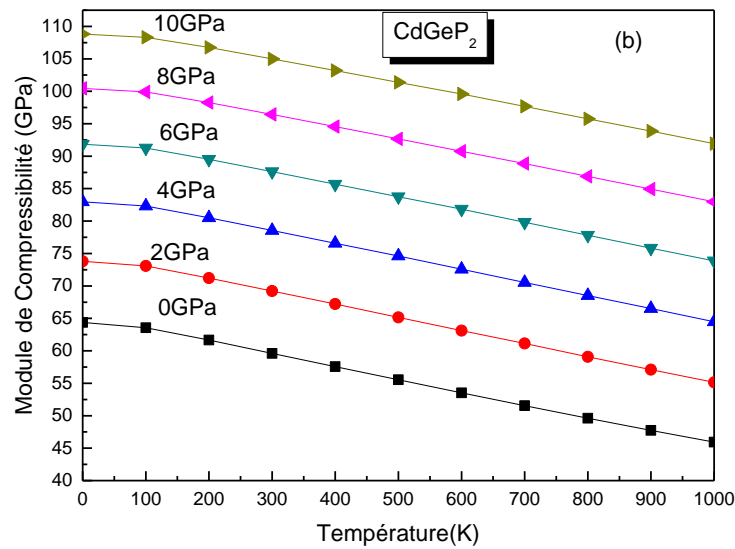


Figure III.13.b : Variation du module de compressibilité en fonction de la température du composé CdGeP₂.

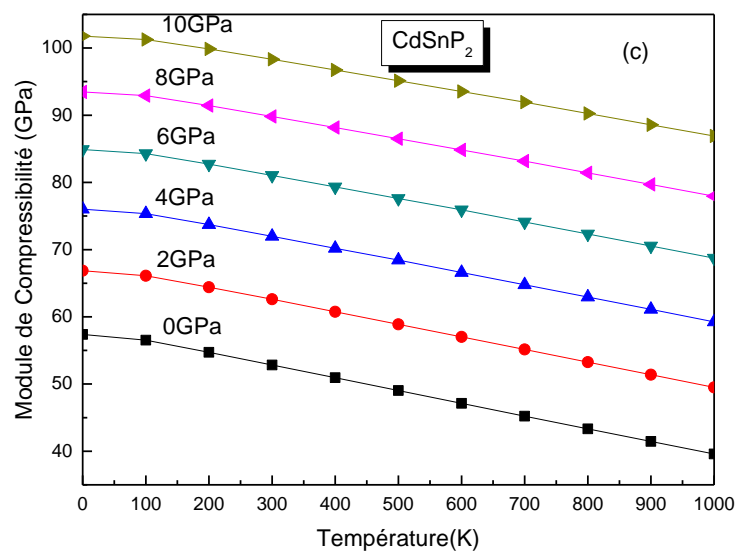


Figure III.13.c : Variation du module de compressibilité en fonction de la température du composé CdSnP₂.

Nous observons que les trois composés présentent des comportements similaires, avec seulement de légères différences dans les détails. À basse température ($T < 100$ K), la

variation du module de compressibilité apparent reste très faible, indiquant une compressibilité négligeable. Au-delà de 100 K, le module de compressibilité diminue linéairement avec l'augmentation de la température, tandis qu'il croît avec la pression pour toutes les températures étudiées. Ce comportement s'explique par le fait qu'une pression plus élevée réduit la compressibilité du matériau.

Il est constaté que nos matériaux tendent à devenir plus rigides lorsque la pression augmente ou que la température diminue. Les modules de compressibilité calculés à 300 K et à pression nulle (0 GPa) sont respectivement de 69,41 GPa, 59,60 GPa et 52,83 GPa pour CdSiP₂, CdGeP₂ et CdSnP₂.

Lorsque la température dépasse le zéro absolu, les atomes du solide commencent à vibrer de manière croissante jusqu'à atteindre la température de Debye. Cette dernière correspond à la température pour laquelle les vibrations atteignent leur nombre maximal de modes possibles et constitue une bonne estimation de la dureté du solide. La dépendance de la température de Debye (θ_D) en fonction de la température sous différentes pressions est illustrée dans les figures suivantes : III.14.a, III.14.b et III.14.c.

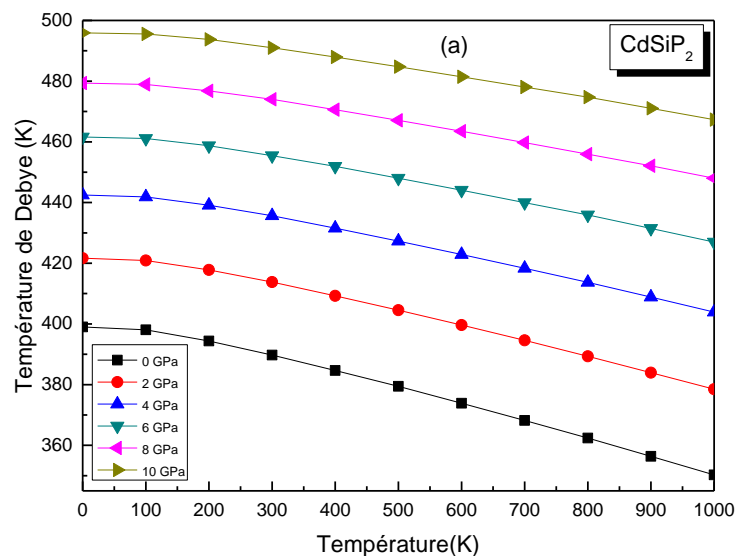


Figure III.14.a : Variation de la température en fonction de la température du composé CdSiP₂.

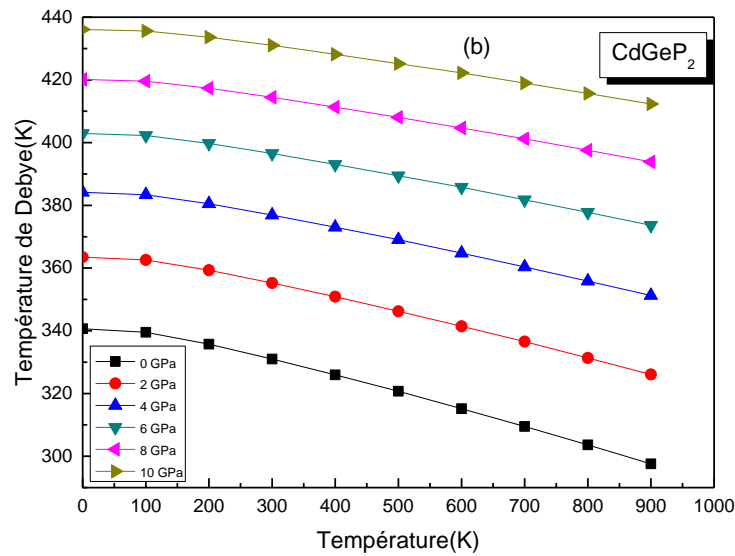


Figure III.14.b : Variation de la température en fonction de la température du composé CdGeP₂.

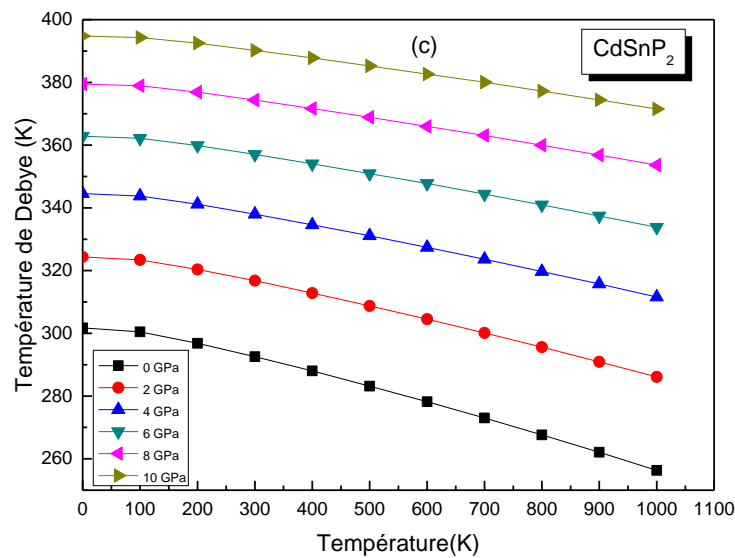


Figure III.14.c : Variation de la température en fonction de la température du composé CdSnP₂.

On observe que la variation de la température de Debye θ_D en fonction de la température et de la pression présente le même comportement pour les trois composés CdSiP₂, CdGeP₂ et

CdSnP₂. Pour des températures inférieures à 100 K, θ_D reste pratiquement constante. Au-delà de cette limite ($T \geq 100$ K), θ_D diminue linéairement avec l'augmentation de la température, tandis qu'à température fixe, elle croît de manière monotone avec la pression pour l'ensemble des composés. À 300 K et à pression nulle (0 GPa), les valeurs calculées de θ_D sont respectivement de 389,72 K, 330,98 K et 292,54 K pour CdSiP₂, CdGeP₂ et CdSnP₂.

La capacité calorifique d'un matériau représente la quantité de chaleur nécessaire pour élever la température d'une substance d'un degré. Inversement, elle traduit l'aptitude de ce matériau à absorber ou à libérer de la chaleur au cours d'une transformation accompagnée d'une variation de température.

La capacité calorifique à volume constant, C_V , correspond à la dérivée partielle de l'énergie interne par rapport à la température, à volume constant.

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \quad (\text{III.17})$$

L'analyse de la capacité calorifique à volume constant C_V des matériaux revêt également une importance majeure pour de nombreuses applications technologiques [36].

La figure III.15 illustre l'évolution de C_V en fonction de la température sous différentes pressions.

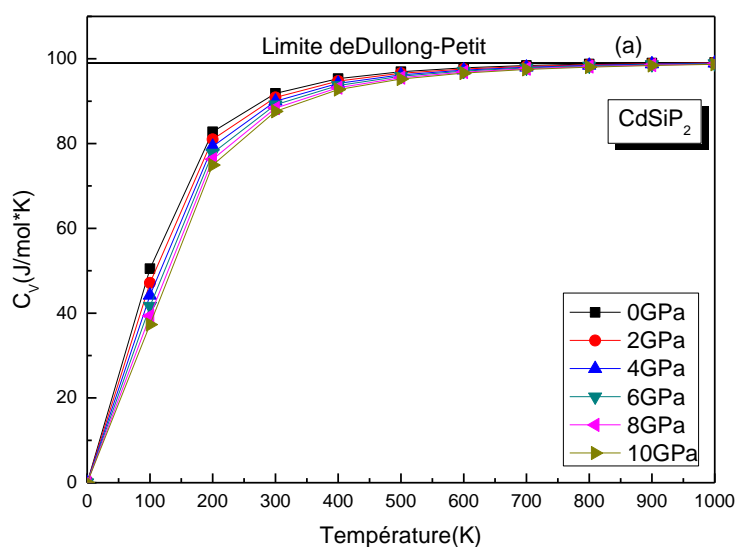


Figure III.15.a : Variation de la capacité calorifique à volume constant en fonction de la température du composé CdSiP₂.

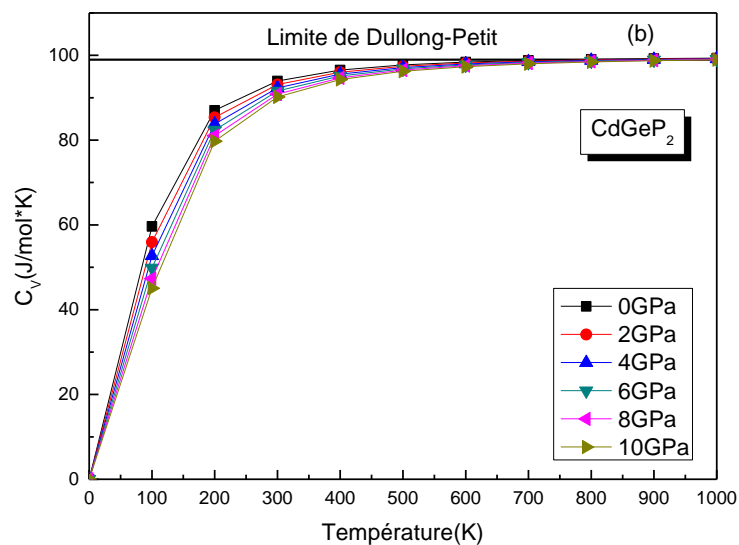


Figure III.15.b : Variation de la capacité calorifique à volume constant en fonction de la température du composé CdGeP_2 .

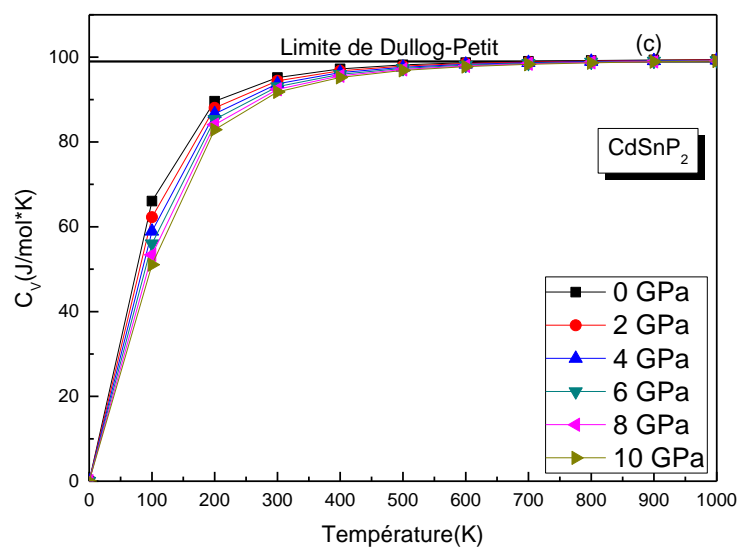


Figure III.15.c : Variation de la capacité calorifique à volume constant en fonction de la température du composé CdSnP_2 .

Pour l'ensemble des matériaux étudiés, les courbes $C_v(T)$ présentent un comportement similaire. À basse température, C_v croît rapidement avec la température, suivant une dépendance en T^3 , en accord avec la loi expérimentale correspondante. Lorsque la température dépasse 500 K, la capacité calorifique C_v tend progressivement, pour toutes les pressions considérées, vers la limite de Dulong-Petit ($3nR$) [37].

À 1000 K et à pression nulle (0 GPa), les valeurs de C_v obtenues sont respectivement de $99,16 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $99,35 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ et $99,44 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ pour CdSiP_2 , CdGeP_2 et CdSnP_2 .

À 300 K et 0 GPa, ces valeurs sont d'environ $91,83 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $93,95 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ et $95,18 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ pour CdSiP_2 , CdGeP_2 et CdSnP_2 , respectivement.

La capacité calorifique à pression constante, C_p , correspond à la dérivée partielle de l'enthalpie par rapport à la température, à pression constante.

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (\text{III.18})$$

La figure III.16 illustre la variation de C_p en fonction de la température et de la pression pour les composés CdSiP_2 , CdGeP_2 et CdSnP_2 , respectivement.

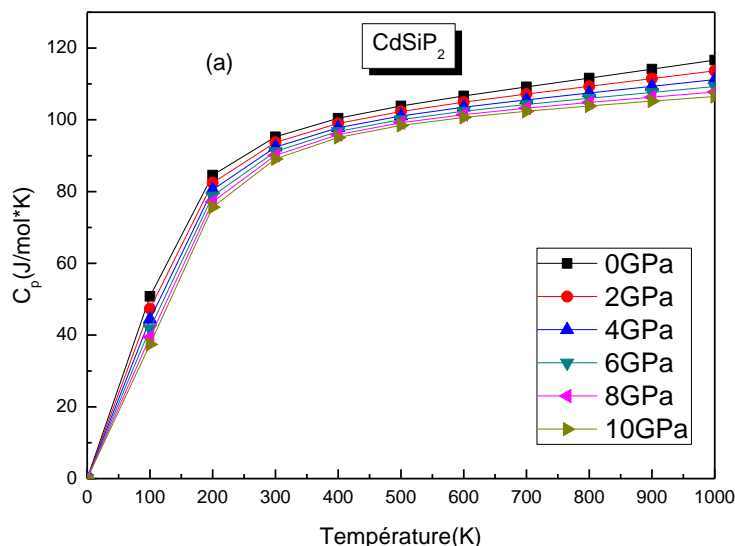


Figure III.16.a : Variation de la capacité calorifique à pression constante en fonction de la température du composé CdSiP_2 .

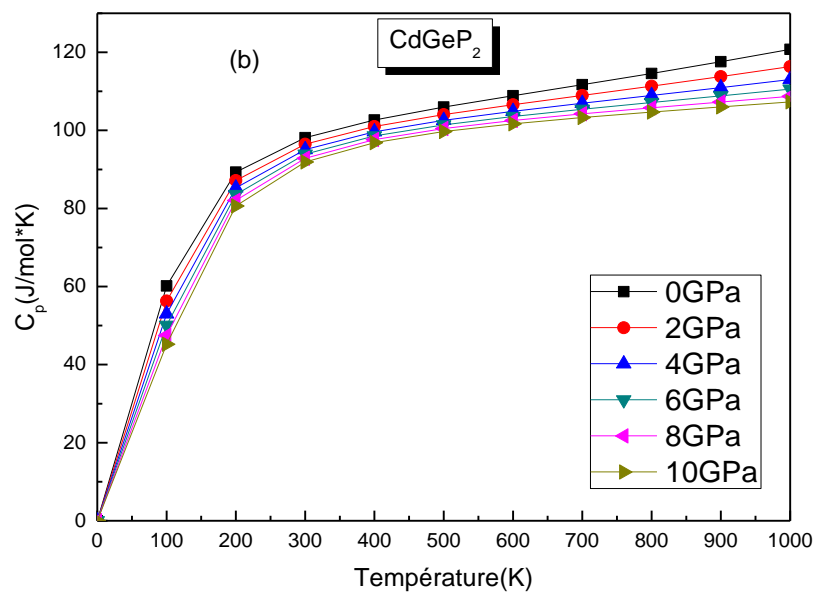


Figure III.16.b : Variation de la capacité calorifique à pression constante en fonction de la température du composé CdGeP_2 .

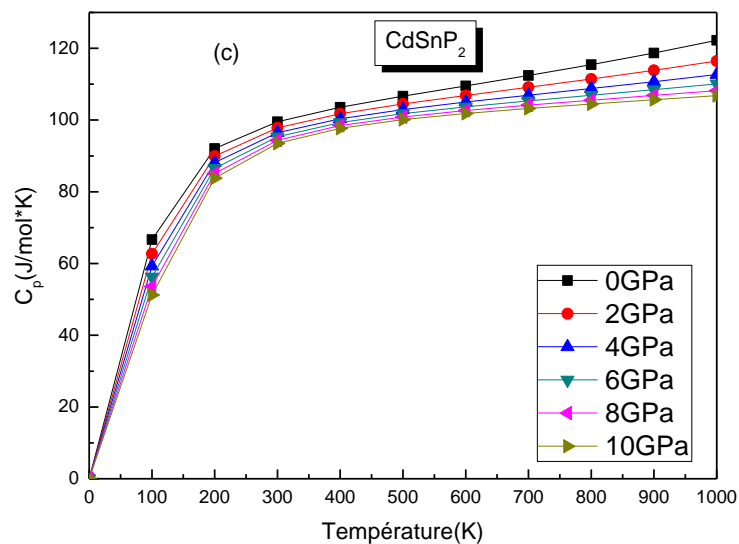


Figure III.16.c : Variation de la capacité calorifique à pression constante en fonction de la température du composé CdSnP_2 .

Les figures montrent une relation proportionnelle entre C_p et la température T : pour une pression donnée, C_p augmente avec la hausse de la température. À basse température ($T < 500$ K), la variation de C_p en fonction de la pression et de la température suit le même comportement que C_v dans les mêmes conditions, c'est-à-dire une augmentation exponentielle avec la température.

À des températures plus élevées, la croissance de C_p avec T devient plus modérée. À température ambiante (300 K) et à pression nulle, les valeurs de C_p pour CdSiP_2 , CdGeP_2 et CdSnP_2 sont respectivement de $95,28 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $98,12 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ et $99,52 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

Références

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn, Density Functional theory, *Phys. Rev B.* 136, 864 (1964).
- [2] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [3] F. Tran and P. Blaha, Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential, *Phys. Rev. Lett.* 102, 226401 (2009).
- [4] H. Hanspeter, *Chem Phy Lett* 62, 95 (1979)
- [5] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl.Acad. Sci. USA* 30, 5390 (1944).
- [6] V. L. Shaposhnikov, A. V. Krivosheeva, and V. E. Borisenko, *PHYS. REV B* 85, 205201 (2012).
- [7] Z. He, B. Zhao, S. Zhu, B. Chen, H. Hou, Y. Yu and L. Xie. *Computational Materials Science* 72 (2013) 26–31.
- [8] F. Chiker, B. Abbar, A. Tadjer, H. Aourag, B. Khelifa, *Mater. Sci. Eng., B* 98 (2003) 81.
- [9] R. Gautam, P. Singh, S. Sharma, S. Kumari and A.S.Verma, *Materials Science in Semiconductor Processing* 40 (2015) 727–736.
- [10] R. Gautam, P. Singh, S. Sharma, S. Kumari and A.S. Verma, *Superlattices and Microstructures* 85 (2015) 859–871
- [11] A. Continenza, S. Massidda, A.J. Freeman, T.M. de Pascale, F. Meloni, M. Serra, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 10070.
- [12] A.S. Verma, S.R. Bhardwaj, *Phys. Scr.* 79 (2009) 015302.
- [13] Landolt-Börnstein, in *Condensed Matter, Ternary Compounds, Organic Semiconductors, New Series, Group III*, edited by O. Madelung, U.Rössler, and M. Schulz, Vol. 41E (Springer-Verlag, Berlin, 2000).
- [14] C. Kittel, *Physique de l'état solide Cours et problèmes, 7^e édition* (Dunod, Paris, 1998).
- [15] M. Guenfoud, Thèse de doctorat « Etude des propriétés optiques, structurales et vibrationnelles en infrarouge des matériaux semi-conducteurs en vue d'application photovoltaïque » Université Ahmed Draia-Adrar, 2022.
- [16] JOHN. Rita. Investigation on some of the salient features of II–IV–V₂ pnictides using band structure calculations as a tool. *Computational materials science.* 2008. vol. 44. no 1. p. 106-110.
- [17] Y. Kulviti, S. Rolland, R. Granger, C.M. Pelletier. Relation entre composition, paramètre de maille et bande interdite des composés Pb_{1-x}Cd_xTe. *Revue de Physique Appliquée*, 1980, 15 (10), pp.1501-1504.
- [18] A.H. Reshak, Morteza Jamal, *Int. J. Electrochem. Sci.* 8 (2013) 12252–12263.

- [19] M. Jamal, et al., *J. Alloys Compd.* vol. 735 (2018) 569–579.
- [20] T. Djaafri, et al., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 493 (2020) 165730.
- [21] R. Hill, *Proc. Phys. Soc. A* 65 (1952) 349.
- [22] Md. A. Rahman et al. / *Computational Condensed Matter* 9 (2016) 19-26.
- [23] A. Dorbane, et al., *Solid State Sci.* vol. 90 (2019) 56–67.
- [24] S. Hiadsi, et al., *Solid State Sci.* vol. 58 (2016) 1–13.
- [25] R. Hill, *Proc. Phys. Soc. A* vol. 65 (1952) 349.
- [26] M.J. Mehl, B.K. Klein, D.A. Papaconstantopoulos, *Intermetallic compounds: principle and practice*, in: J.H. Westbrook, R.L. Fleischeir (Eds.), *Principles*, vol. I, John Wiley and Sons, 1995.
- [27] W. Voigt, *Lehrbush der Kristallphysik*, Taubner, Leipzig, 1928.
- [28] E. Schreiber, O.L. Anderson, N. Soga, *Elastic Constants and Their Measurements*, McGraw-Hill, New York, NY, 1973.
- [29] B. Mayer, H. Anton, E. Bott, M. Methfessel, J. Sticht, P.C. Schmidt, *Intermetallics* vol. 11 (2003) 23.
- [30] Jiaying Chen, Xudong Zhang, Linmei Yang, Feng Wang, *Commun. Theor. Phys.* vol.73 (2021), 045702.
- [31] X. Zhang, et al., *Ceram. Int.* 45 (2019) 11136–11140.
- [32] A.S. Verma, D. Sharma, *Phys. Scr.* 76 (2007) 22.
- [33] R. Khemici, Z. Chouahda, L. Tairi, F. Semari, B. Amimour, S. Benlamari, H. Meradji, S. Ghemid, *Chinese Journal of Physics* 56 (2018) 1033–1044.
- [34] P.K. Jha, *Phonon spectra and vibrational mode instability of MgCNi₃*, *Phys. Rev. B* 72 (2005) 214502.
- [35] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* 158 (2004) 57.
- [36] Z-J. Liu, X-W Sun, C-R. Zhang, J-B Hu, T. Song, J-H. Qi, *Elastic tensor and thermodynamic property of magnesium silicate perovskite from first-principles calculations*, *Chin. J. Chem. Phys.* 24 (6) (2011) 703–710.
- [37] A.T. Petit, P.L. Dulong, *Ann. Chim.Phys.* 10 (1819) 395.

Chapitre IV

Etude en DFT de L'alliage $CdSi_{1-x}Sn_xP_2$

IV.1 Introduction

L'une des méthodes les plus simples et les plus efficaces pour concevoir de nouveaux matériaux présentant des propriétés physiques intermédiaires, voire entièrement différentes, consiste à former des alliages en combinant deux ou plusieurs composés distincts. Ainsi, l'alliage de nos deux composés — obtenu par le dopage d'atomes de Sn dans les cellules unitaires du $CdSiP_2$ à différentes concentrations — pourrait constituer une approche pertinente pour la synthèse d'une série d'alliages quaternaires présentant des propriétés électroniques, mécaniques, thermodynamiques ainsi qu'optique linéaires et non linéaires, intermédiaires ou sensiblement différentes de celles des composés ternaires terminaux $CdSiP_2$ et $CdSnP_2$ à structure chalcopyrite.

À notre connaissance, aucune étude, ni expérimentale ni théorique, n'a encore été consacrée aux propriétés physiques des alliages quaternaires $CdSi_{1-x}Sn_xP_2$. Dans le présent travail, nous menons une investigation théorique visant à examiner les propriétés structurales, électroniques et thermiques de ces alliages pour différentes concentrations de dopants ($x = 0,0$; $0,25$; $0,5$; $0,75$ et $1,0$), en nous appuyant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la méthode de l'onde plane augmentée linéarisée à potentiel complet (FP-LAPW).

IV.2 Détails de calcul

Les calculs présentés dans ce travail ont été effectués à l'aide d'une approche ab initio fondée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel complet (FP-LAPW) a été employée pour les simulations. L'approximation du gradient généralisé selon Wu et Cohen (WC-GGA) [1] a servi au traitement du potentiel d'échange-corrélation dans l'étude des propriétés structurales. En ce qui concerne les propriétés électroniques, celles-ci ont été examinées à l'aide de deux approximations distinctes : WC-GGA et l'approximation de Becke–Johnson modifiée (mBJ). La méthode FP-LAPW partitionne l'espace cristallin en deux régions distinctes : des sphères muffin-tin (MT) non chevauchantes et une région interstitielle. Le développement des

fonctions d'onde dans les sphères MT est contraint par un nombre quantique orbital maximal $l_{max}=10$. Par ailleurs, le développement de Fourier de la densité de charge est tronqué à un vecteur d'onde maximal $G_{max}=12$ (Ry)^{1/2}, où G_{max} est la norme du vecteur d'onde de coupure dans le développement en ondes planes de la densité de charge.

Les rayons muffin-tin (R_{MT}) ont été fixés à 2,5, 1,94, 2,5 et 1,97 unités atomiques (u.a.) pour les atomes de Cd, Si, Sn et P, respectivement. Les calculs auto-cohérents ont été considérés comme convergés lorsque la variation de l'énergie totale devenait inférieure à 10^{-4} Ry. Les configurations électroniques de valence adoptées pour chaque atome sont les suivantes :

Cd: $4P^64d^{10}5s^2$, Si: $3s^23p^2$, Sn: $4d^{10}5s^25p^2$ et P $3s^23p^3$.

IV.3 Propriétés structurales

Les alliages quaternaires $CdSi_{1-x}Sn_xP_2$ ont été modélisés pour des compositions spécifiques ($x = 0,25, 0,5$ et $0,75$, en adoptant des structures ordonnées décrites à l'aide de supercellules périodiques contenant seize atomes par cellule unitaire.

Les propriétés de l'état fondamental, notamment les constantes de réseau (a et c) ainsi que le module de compressibilité (B_0), ont été déterminées à partir de l'ajustement des courbes énergie-volume selon l'équation d'état de Murnaghan (EOS). Les résultats correspondant aux différentes concentrations étudiées sont présentés dans le tableau IV.1.

	$x = 0.25$	$x=0.5$	$x=0.75$
Lattice constant a (Å)	5.556	5.637	5.728
Lattice constant c (Å)	11.453	11.645	11.809
Internal parameter u	0.251	0.228	0.248
Bulk modulus B (GPa)	79.0883	74.359	66.670

Tableau IV.1 : Paramètres de réseau calculés des alliages $CdSi_{1-x}Sn_xP_2$ pour différentes concentrations.

La figure IV.1 illustre l'évolution des paramètres de réseau (a) et (c) en fonction de la concentration (x) pour les alliages étudiés, ainsi que la comparaison avec la loi de Vegard [2] et la dépendance linéaire en composition (LCD) relative respectivement à la constante de réseau et au module d'élasticité.

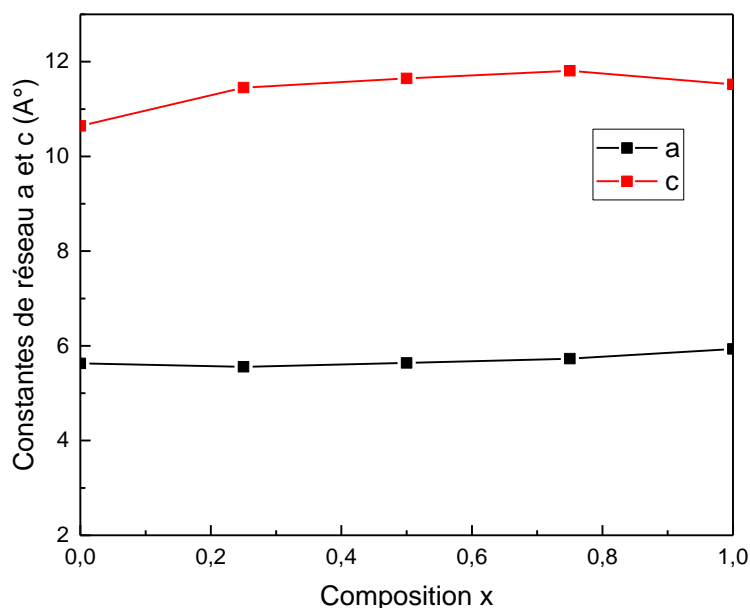


Figure IV.1 : Variation des constantes de réseau calculées a et c en fonction de la composition des alliages $CdSi_{1-x}Sn_xP_2$.

En effet, en raison du rayon atomique plus élevé des atomes de Sn par rapport à celui du Si, les distances interatomiques dans les alliages quaternaires $CdSi_{1-x}Sn_xP_2$ augmentent avec la concentration croissante en Sn. Par conséquent, les paramètres de réseau s'élargissent, conformément aux attentes.

Les variations des paramètres de réseau obtenus pour les alliages quaternaires ont été décrites par les relations quadratiques suivantes :

$$a(x) = 5.622 - 0.336x + 0.649x^2 \quad (IV.1)$$

$$c(x) = 10.694 + 2.973x - 1.894x^2 \quad (IV.2)$$

Comme l'indiquent les relations précédentes, les paramètres de courbure sont relativement faibles, traduisant un comportement quasi linéaire. En d'autres termes, les faibles valeurs des coefficients de courbure calculés révèlent une légère déviation des paramètres de réseau des alliages quaternaires par rapport à la loi de Vegard.

La variation du volume et du module de compressibilité en fonction de la concentration (x) a également été examinée (Figure IV.2). À notre connaissance, aucune donnée expérimentale ou théorique relative aux concentrations considérées pour ces alliages n'a été rapportée dans

la littérature. Ainsi, les résultats obtenus dans cette étude peuvent servir de référence pour de futurs travaux portant sur ces matériaux.

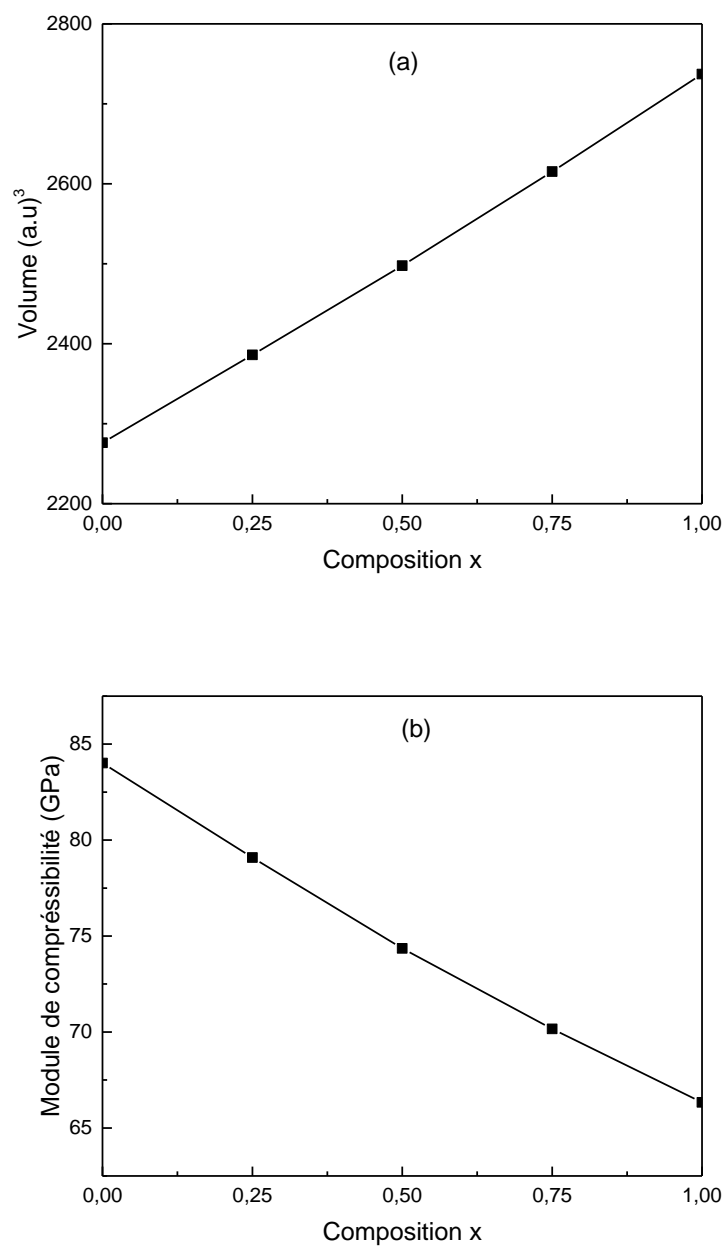


Figure IV.2 : Variation du volume (a) et du module de compressibilité (b) en fonction de la composition x pour l'alliage $\text{CdSi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{P}_2$.

IV.4 Propriétés électroniques

Les structures de bandes des composés $CdXP_2$ ($X = Si, Sn$) en phase tétragonale ont été calculées le long des directions de haute symétrie de la première zone de Brillouin, en utilisant les approches WC-GGA et mBJ. Seule la structure de bande du composé $CdSiP_2$, considérée comme représentative, est présentée dans la figure IV.3 pour les deux approximations. Le niveau d'énergie nul a été défini de manière à coïncider avec le niveau de Fermi.

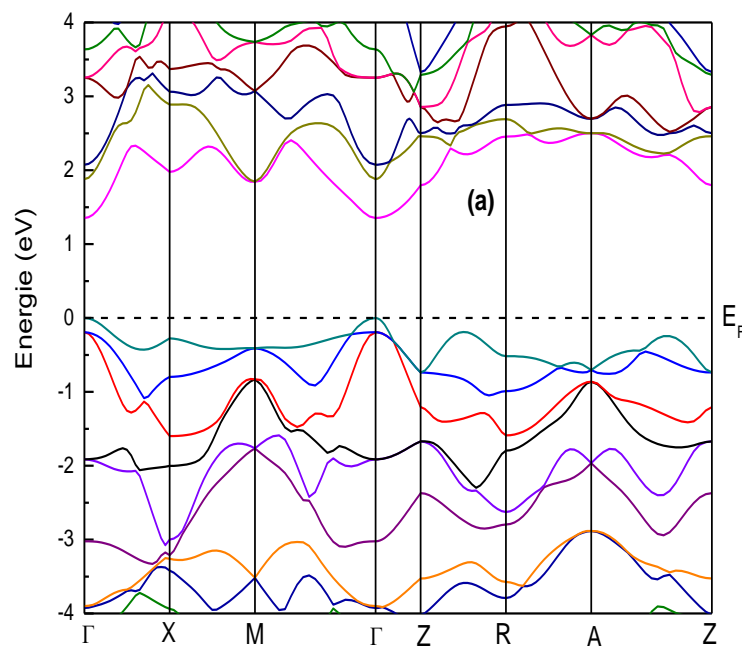


Figure IV.3-a : Structure de bande pour les directions à haute symétrie dans la zone de Brillouin pour le composé $CdSiP_2$ en utilisant l'approximation WC-GGA.

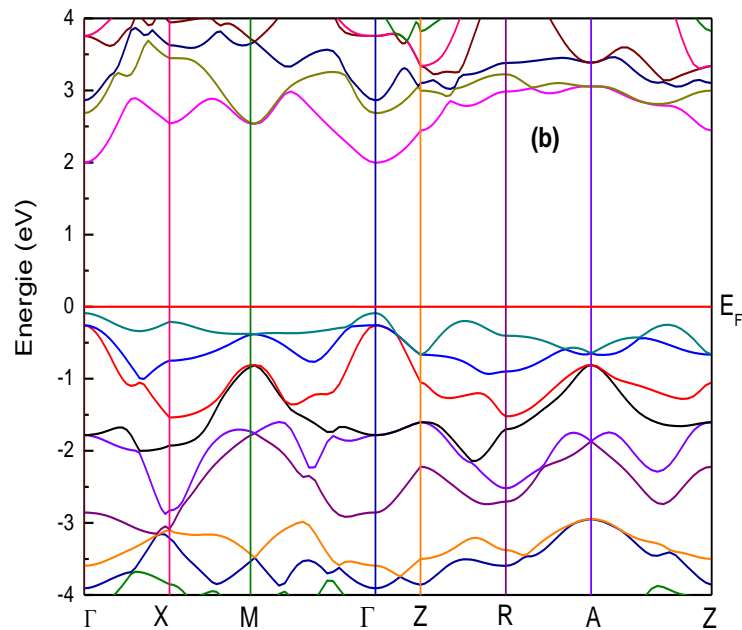


Figure IV.3-b : Structure de bande pour les directions à haute symétrie dans la zone de Brillouin pour le composé $CdSiP_2$ en utilisant l'approximation mBJ.

Il convient de noter que les deux composés, $CdSiP_2$ et $CdSnP_2$, présentent un gap direct, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence étant tous deux localisés au point Γ . Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau IV.2 et comparés à d'autres valeurs issues de travaux expérimentaux et théoriques.

	E_g (eV)			
	Ce travail		Experimental	Autres calculs
	WC-GGA	mBJ		
$CdSiP_2$	1.352	2.086	2.2-2.45	1.42 ^a , 0.951 ^b
$CdSnP_2$	0.237	1.190	1.17	0.23 ^a , 1.30 ^c

^a[3], ^b[4], ^c[5], exp. [6]

Tableau IV. 2. Gap énergétique des composés $CdSiP_2$ et $CdSnP_2$

Les deux composés ternaires présentant une structure chalcopyrite se distinguent par une bande interdite de nature directe, caractéristique des semi-conducteurs.

Les résultats de nos calculs indiquent que la largeur de la bande interdite est évaluée à 1,35 eV pour $CdSiP_2$ et à 0,23 eV pour $CdSnP_2$ à l'aide de l'approximation WC-GGA. Ces valeurs sont en accord raisonnable avec les calculs ab initio rapportés dans la référence [3], bien qu'elles demeurent inférieures aux valeurs expérimentales [6]. En revanche, les bandes interdites obtenues à partir de l'approximation mBJ présentent une bien meilleure concordance avec les données expérimentales.

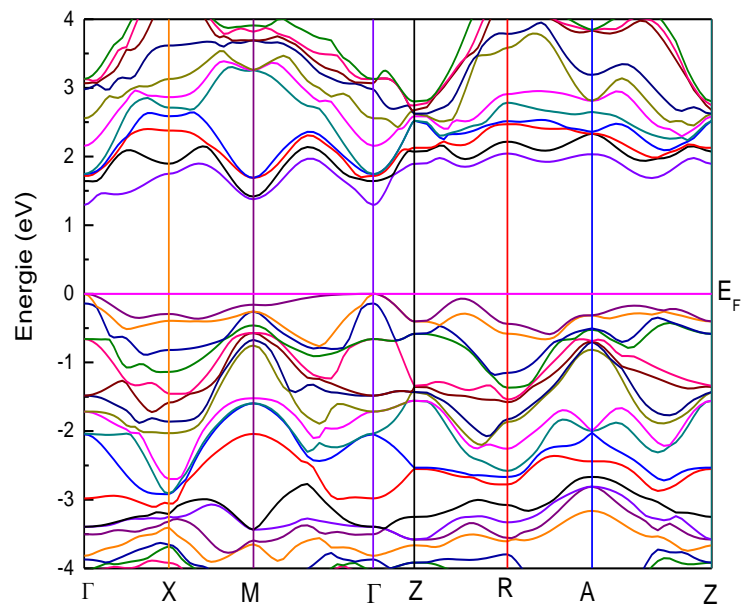
Les structures de bandes des alliages quaternaires $CdSi_{1-x}Sn_xP_2$ ($x = 0,25, 0,5, 0,75$) ont été déterminées le long des directions de haute symétrie de la première zone de Brillouin irréductible, en utilisant les approximations WC-GGA et mBJ.

La figure IV.4 illustre les structures de bandes obtenues pour l'ensemble des concentrations considérées selon l'approximation WC-GGA. Il apparaît clairement que ces alliages présentent un caractère semi-conducteur à bande interdite étroite. Les valeurs des bandes interdites calculées pour les composés $CdSi_{1-x}Sn_xP_2$ sont regroupées dans le tableau IV.3.

E_g (eV)			
	$x=0.25$	$x=0.5$	$x=0.75$
WC-GGA	1.290	0.895	0.572
mBJ	2.010	1.688	1.463

Tableau IV.3. Gaps énergétiques de l'alliage $CdSi_{1-x}Sn_xP_2$ pour différentes concentrations

Le tableau IV.3 met en évidence une diminution quasi linéaire de la bande interdite des alliages quaternaires avec l'augmentation de la concentration en Sn. Cette évolution peut être attribuée à la différence de rayons atomiques entre les atomes de Si et de Sn.

$x=0.25$ **Figure IV.4-a:** Gap énergétique du composé $\text{CdSi}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{P}_2$. $x=0.5$

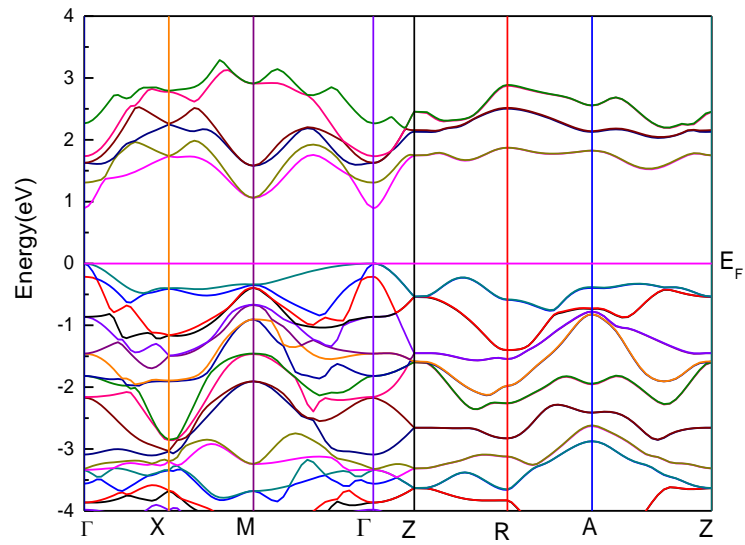


Figure IV.4-b: Gap énergétique du composé $\text{CdSi}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{P}_2$.

x=0.75

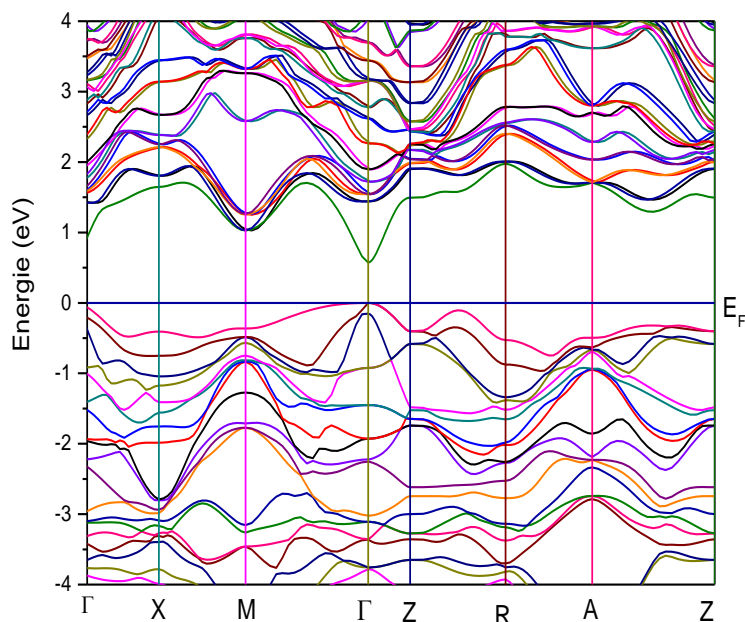


Figure IV.4-c : Gap énergétique du composé $\text{CdSi}_{0.25}\text{Sn}_{0.75}\text{P}_2$.

La figure IV.5 illustre l'évolution de la bande interdite en fonction de la composition, calculée à l'aide des approximations mBJ et WC-GGA. On y observe une variation non linéaire avec la concentration x en Sn, traduisant une courbure négative de la bande interdite. Le paramètre de courbure du gap « gap bowing » a été déterminé en ajustant les valeurs calculées de la bande interdite en fonction de la concentration à l'aide d'une fonction polynomiale quadratique, conduisant aux relations suivantes :

$$E_g^{WC-GGA} = 1.391 - 0.638x - 0.540x^2$$

$$E_g^{TB-mBJ} = 2.113 - 0.596x - 0.339x^2$$

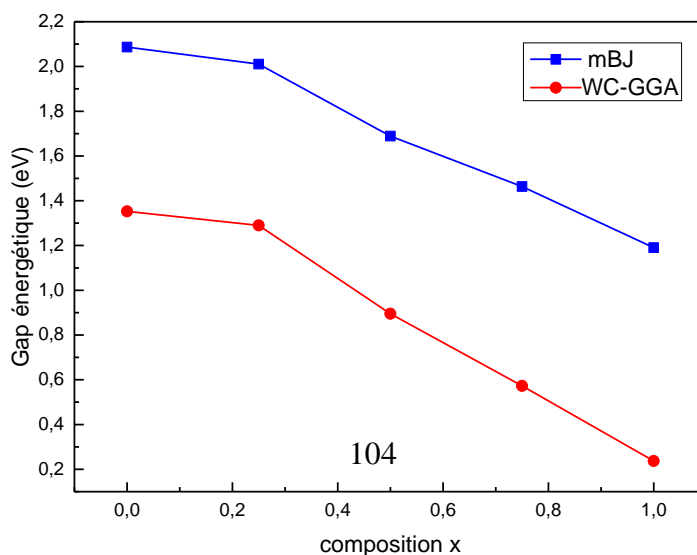


Figure IV.5 : Variation du gap énergétique en fonction de la composition x.

Les valeurs calculées du paramètre de courbure de la bande interdite obtenues à partir des approximations TB-mBJ et WC-GGA sont respectivement de $-0,540$ eV et $-0,339$ eV. Le comportement observé de la bande interdite peut être attribué à la différence d'électronégativité entre les atomes de Si et de Sn, ainsi qu'au décalage des constantes de réseau entre les composés $CdSiP_2$ et $CdSnP_2$.

IV.4 Propriétés thermique

Les propriétés thermodynamiques constituent un élément clé pour comprendre la réponse des solides aux variations de température. Dans cette section, nous avons analysé simultanément l'influence de deux paramètres externes, la température et la pression hydrostatique, sur plusieurs grandeurs thermodynamiques, à savoir le volume (V), le module de compressibilité (B), les capacités calorifiques à volume et à pression constants (C_v et C_p), ainsi que la température de Debye (θ_D) des alliages $CdSi_{1-x}Sn_xP_2$ pour les concentrations $x = 0,25, 0,5$ et $0,75$. Cette étude a été réalisée en utilisant l'approximation quasi-harmonique de Debye implémentée dans le code de calcul Gibbs[7].

L'étude des propriétés thermodynamiques de cet alliage a été effectuée dans une partie de pressions comprise entre 0 et 8 GPa et de températures variant de 0 à 1200 K.

Les figures 6(a), (b) et (c) illustrent respectivement la variation du volume (V) en fonction de la pression à différentes températures, ainsi que sa variation en fonction de la température sous diverses pressions, pour les alliages $CdSi_{1-x}Sn_xP_2$ aux concentrations $x = 0,25, 0,5$ et $0,75$.

Il convient de souligner que, pour l'ensemble de ces alliages, le volume V diminue avec l'augmentation de la pression, et ce, quelle que soit la température considérée.

Pour une pression donnée, le volume augmente avec la température. La variation du volume en fonction de la pression s'explique par le fait que la pression appliquée rapproche les atomes, réduisant ainsi le paramètre de réseau et, par conséquent, le volume [8]. Par ailleurs, ces résultats indiquent que l'alliage soumis à une contrainte devient plus compressible sous l'effet de la pression que sous celui d'une diminution de la température.

À température ambiante et à pression nulle, le volume par molécule a été estimé à 610,30 bohr³, 638,94 bohr³ et 669,25 bohr³ pour les alliages $\text{CdSi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{P}_2$ correspondant respectivement aux concentrations ($x = 0.25, 0.5$ et 0.75).

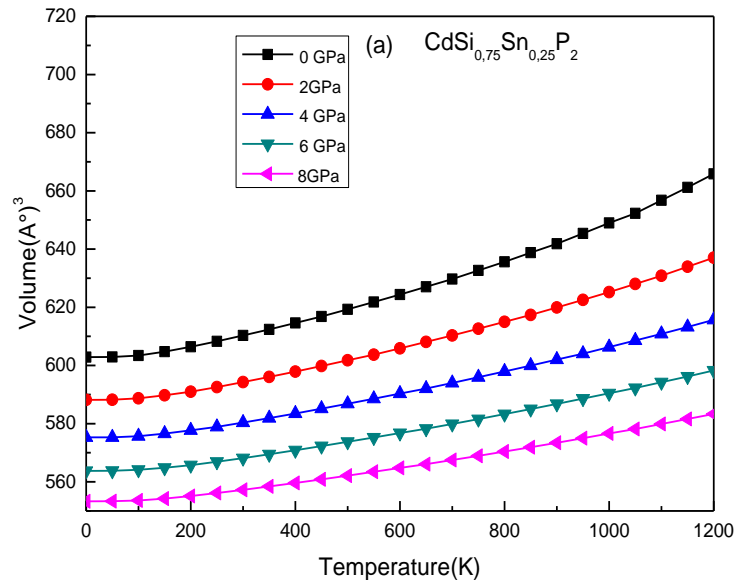


Figure IV.6-a : Variation du Volume en fonction de la température du composé $\text{CdSi}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{P}_2$.

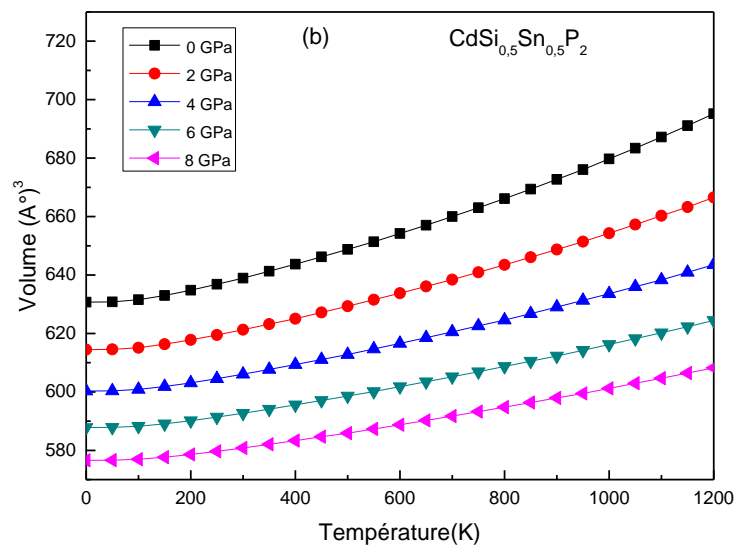


Figure IV.6-b : Variation du Volume en fonction de la température du composé $CdSi_{0.5}Sn_{0.5}P_2$.

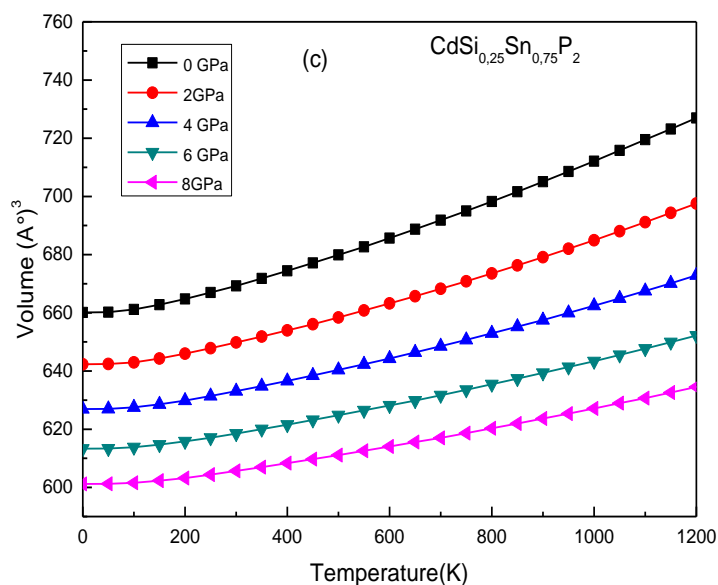


Figure IV.6-c : Variation du Volume en fonction de la température du composé $CdSi_{0.25}Sn_{0.75}P_2$.

La figure IV.7 illustre la variation du module de compressibilité en fonction de la pression et de la température pour les alliages $CdSi_{1-x}Sn_xP_2$. Il est observé que le module de compressibilité diminue avec l'élévation de la température à pression constante, tandis qu'il augmente avec la pression à température donnée.

À pression nulle et à température ambiante, les valeurs calculées du module de compressibilité B sont respectivement de 70,52 GPa, 66,41 GPa et 62,78 GPa pour les concentrations ($x = 0.25, 0.5$ et 0.75).

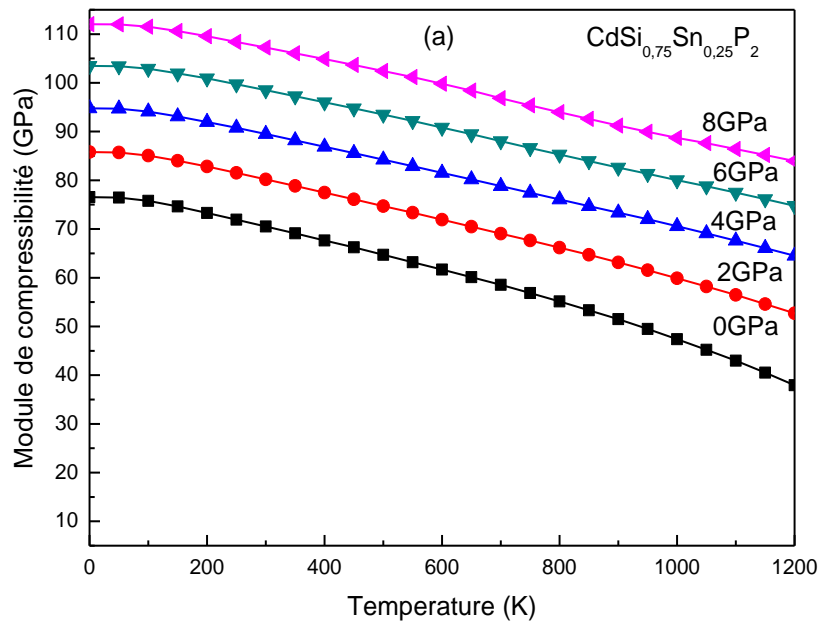


Figure IV.7-a : Variation du module de compressibilité en fonction de la température du composé $CdSi_{0.75}Sn_{0.25}P_2$.

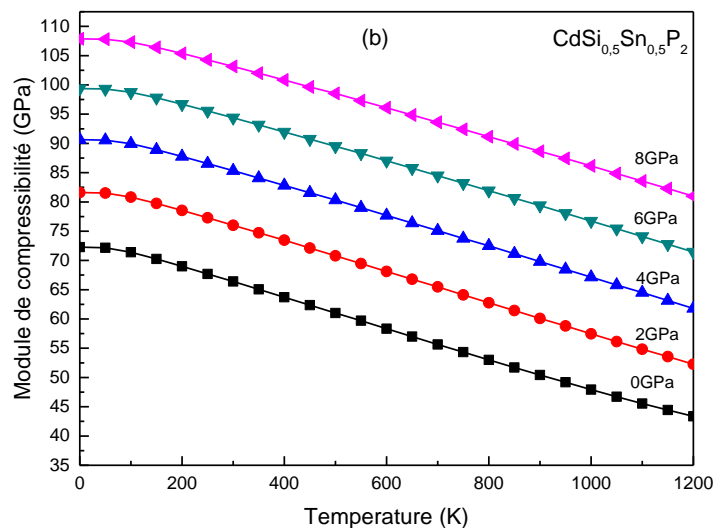


Figure IV.7-b : Variation du module de compressibilité en fonction de la température du composé $CdSi_{0.5}Sn_{0.5}P_2$.

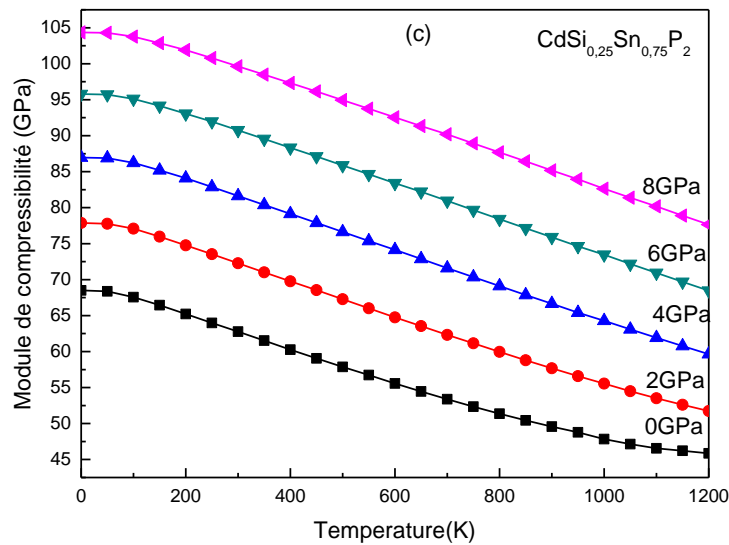


Figure IV.7-c : Variation du module de compressibilité en fonction de la température du composé $\text{CdSi}_{0.25}\text{Sn}_{0.75}\text{P}_2$.

La figure IV.8 présente l'évolution de la capacité calorifique à volume constant C_v de l'alliage $\text{CdSi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{P}_2$ en fonction de la température, pour des pressions comprise entre 0 et 8 GPa.

L'analyse des figures montre que la capacité calorifique à volume constant C_v augmente de manière exponentielle avec la température pour ($T < 600$ K). Au-delà de cette température, C_v suit le modèle de Debye et tend vers la limite de Dulong-Petit [9], indiquant qu'à haute température, tous les modes phononiques sont excités par l'énergie thermique [8].

Un comportement qualitatif similaire est observé pour l'évolution de C_v en fonction de la température pour l'ensemble des concentrations étudiées.

À pression nulle et à 300 K, la capacité calorifique calculée de l'alliage $\text{CdSi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{P}_2$ est d'environ $114,10 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ pour ($x = 0,25$), soit une valeur inférieure à celles obtenues pour ($x = 0,5$) et ($x = 0,75$), qui sont respectivement de $115,43$ et $116,51 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

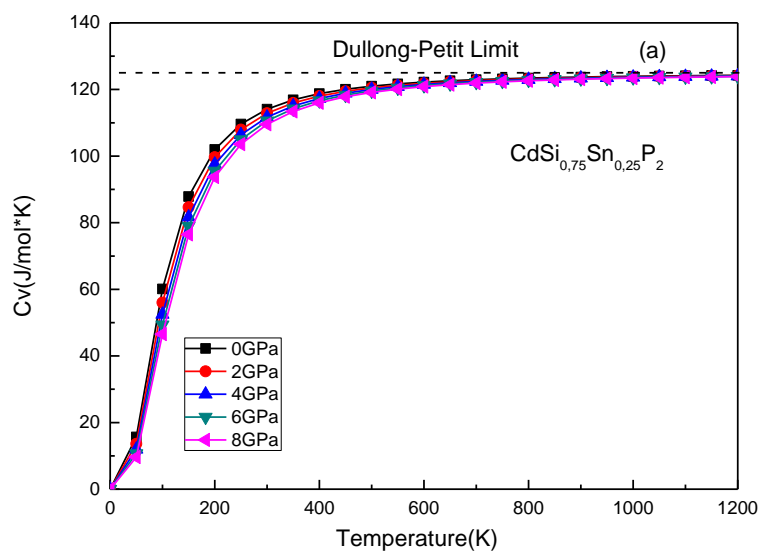


Figure IV.8-a : Variation de la capacité thermique C_v en fonction de la température du composé $CdSi_{0.75}Sn_{0.25}P_2$.

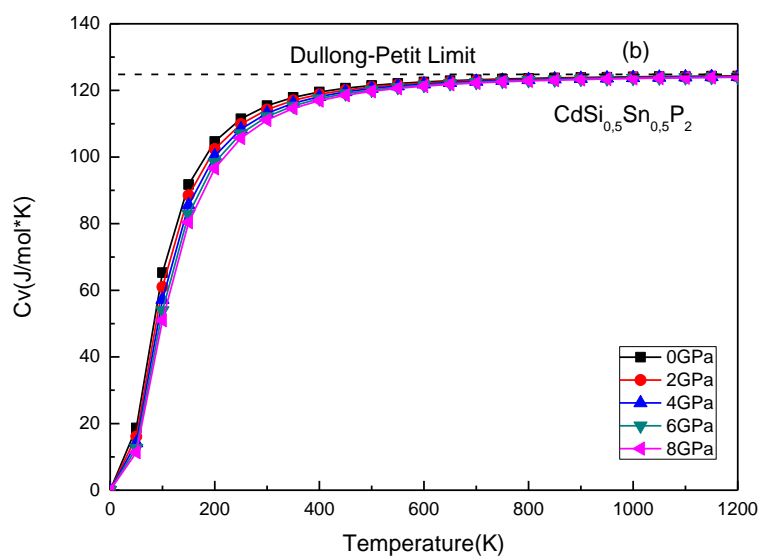


Figure IV.8-b : Variation de la capacité thermique C_v en fonction de la température du composé $CdSi_{0.5}Sn_{0.5}P_2$.

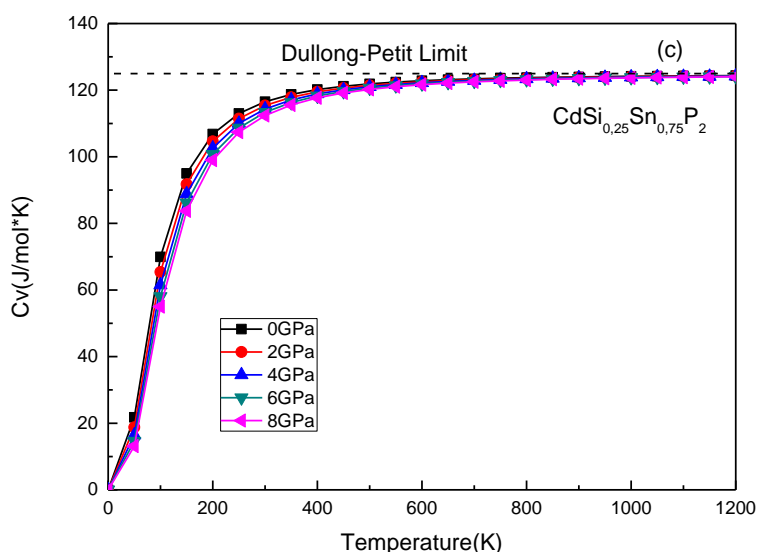


Figure IV.8-c : Variation de la capacité thermique C_v en fonction de la température du composé $CdSi_{0.25}Sn_{0.75}P_2$.

La capacité calorifique à pression constante C_p peut être déterminée à partir de la relation $C_p = (\partial H/\partial T)_P$, où H désigne l'enthalpie. La figure 9 illustre l'évolution de C_p calculée pour différentes valeurs de pression et de température de l'alliage $CdSi_{1-x}Sn_xP_2$.

Comme le montre la figure 9, C_p augmente de façon exponentielle avec la température pour $T < 600$ K, puis évolue de manière monotone à des températures plus élevées. Un comportement qualitatif similaire est observé pour l'ensemble des concentrations étudiées.

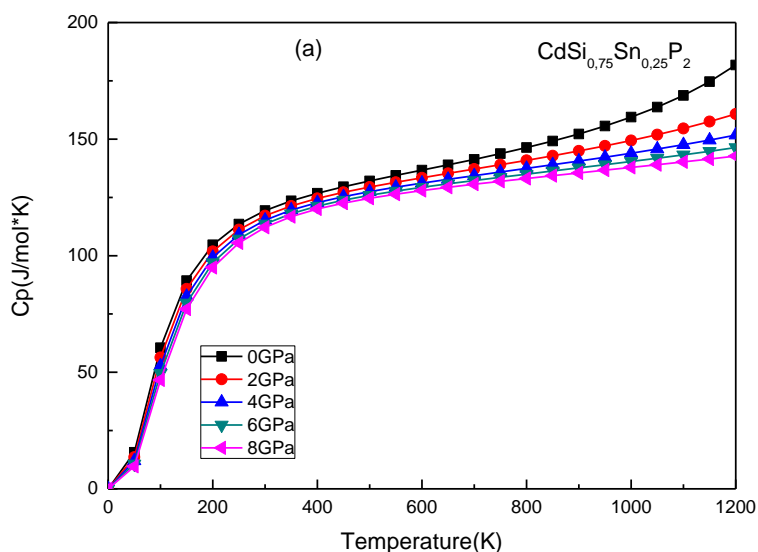


Figure IV.9-a : Variation de la capacité thermique C_p en fonction de la température du composé $CdSi_{0.75}Sn_{0.25}P_2$.

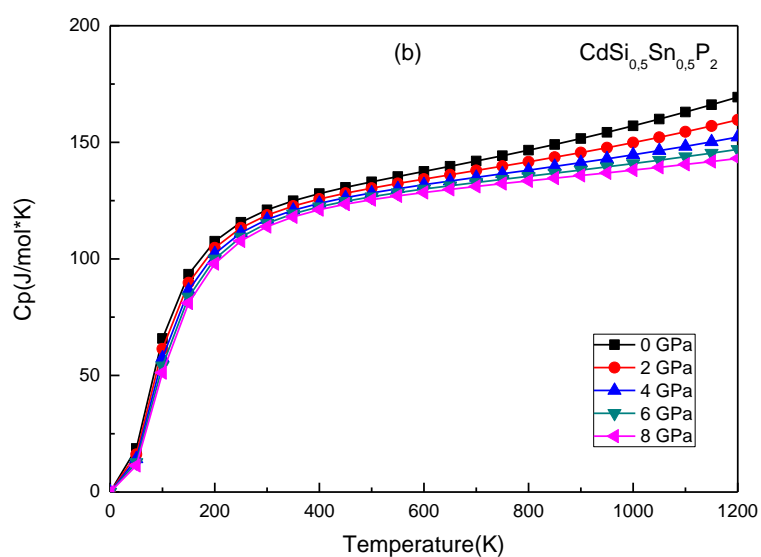


Figure IV.9-b : Variation de la capacité thermique C_p en fonction de la température du composé $CdSi_{0.5}Sn_{0.5}P_2$.

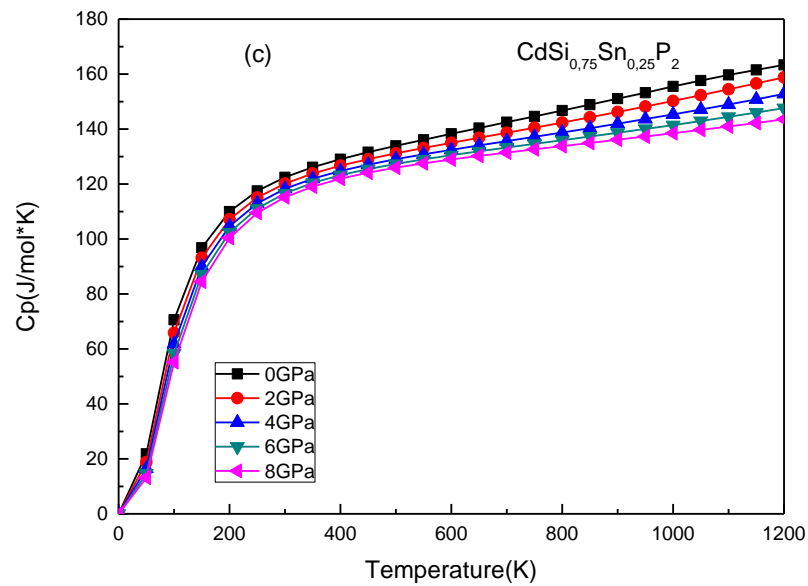


Figure IV.9-c : Variation de la capacité thermique C_p en fonction de la température du composé $CdSi_{0.75}Sn_{0.25}P_2$.

La variation de la température de Debye θ_D en fonction de la pression et de la température, telle qu'obtenue dans nos calculs, est illustrée sur la figure 10.

Il apparaît que θ_D demeure pratiquement constante entre 0 et 100 K, puis décroît de manière quadratique avec l'augmentation de la température pour ($T > 100$ K). À pression constante, la température de Debye diminue avec l'élévation de la température.

À pression et température nulles, les valeurs calculées de θ_D pour les alliages $CdSi_{1-x}Sn_xP_2$ sont d'environ 415,28 K, 387,45 K et 363,77 K pour les concentrations ($x = 0.25, 0.5$ et 0.75), respectivement.

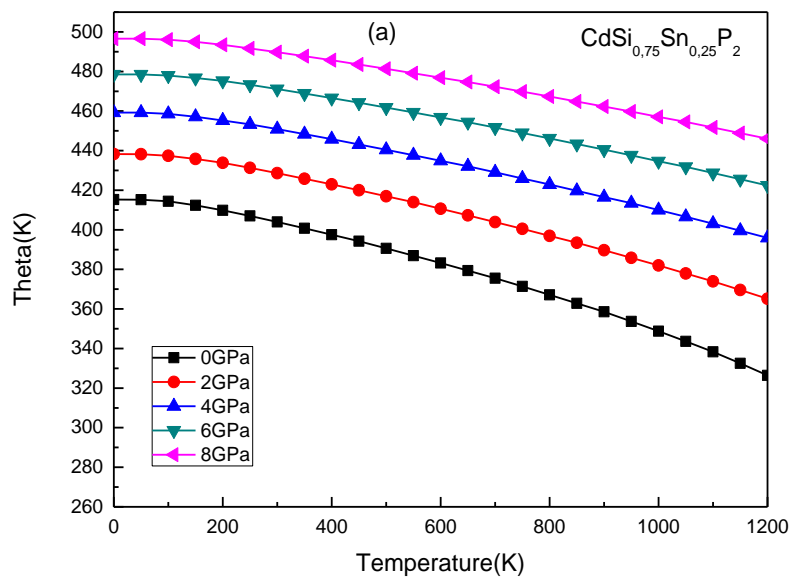


Figure IV.10-a : Variation de la température de Debye en fonction de la température du composé $CdSi_{0.75}Sn_{0.25}P_2$.

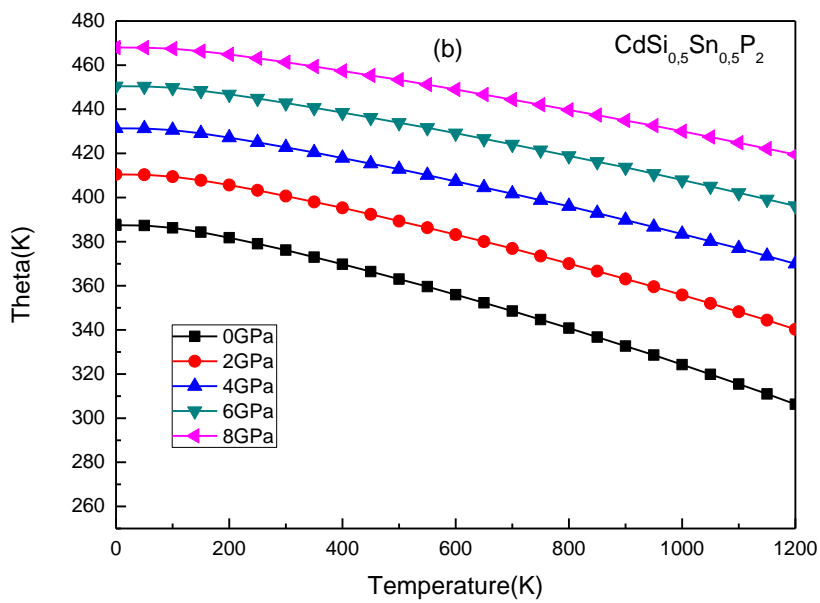


Figure IV.10-b : Variation de la température de Debye en fonction de la température du composé $CdSi_{0.5}Sn_{0.5}P_2$.

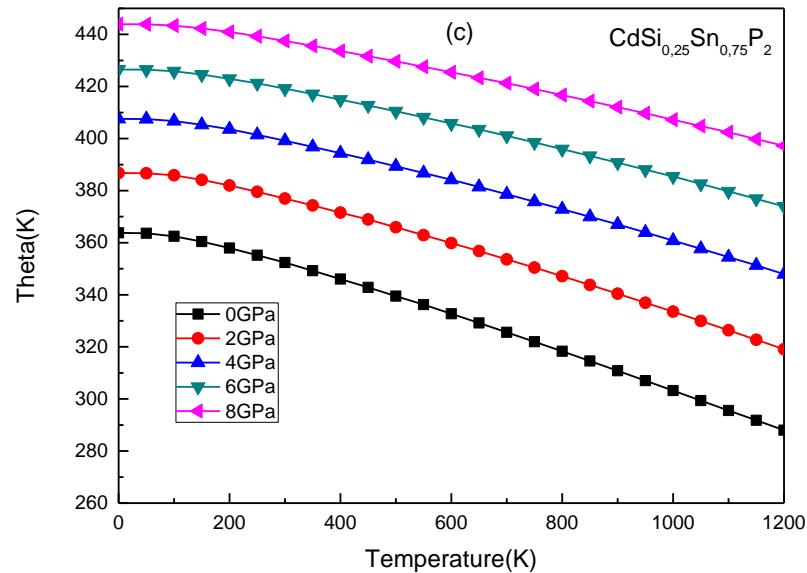


Figure IV.10-c : Variation de la température de Debye en fonction de la température du composé $CdSi_{0.25}Sn_{0.75}P_2$.

Références :

- [1] Wu Z and Cohen R E 2006 Phys. Rev.B 73 235116
- [2] Vegard L. 1921 Z. Phys. 5 17
- [3] Shaposhnikov V L, Krivosheeva A V and Borisenko AV 2012 Phys. Rev.B 85 205201
- [4] He Z, Zhao B, Zhu S, Chen B, Hou H, Yu Y et al 2013 Comput. Mater.Sci. 72 26
- [5] Gautam R, Singh P, Sharma S, Kumari S and Verma A S 2015 Superlattices Microstruct. 85 859
- [6] Landolt-Bornstein 2000 in O Madelung, U Rossler and M Schulz (eds) (Berlin: Springer Verlag) vol 41E
- [7] Blanco M A, Francisco E and Luana V 2004 Comput.Phys.Commun. 158 57
- [8] Bioud N, Kassali K and Bouarissa N 2017 J. Electron. Mater. 46 2521
- [9] Petit A T and Dulong P L 1819 Ann. Chim.Phys. 10 395

Conclusion générale

Dans cette étude de principes premiers, les propriétés physiques des chalcopyrites CdSiP_2 , CdGeP_2 et CdSnP_2 ont été calculées via la méthode FP-LAPW, qui s'appuie sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les paramètres structuraux calculés avec l'approximation PBE-GGA (constantes de maille a et c , module de compressibilité B et longueurs de liaison) sont en bon accord avec les données de la littérature.

L'analyse de la structure de bande (PBE-GGA) identifie CdSiP_2 , CdGeP_2 et CdSnP_2 comme des semi-conducteurs à bande interdite directe (Γ - Γ), avec des largeurs de bande respectives de 1,551 eV, 0,556 eV et 0,172 eV.

Les paramètres optiques, évalués en détail, révèlent un comportement isotrope à basse température. Parallèlement, les propriétés thermiques ont été déterminées via le modèle quasi-harmonique de Debye, fournissant des données de référence pour de futures investigations expérimentales.

Les propriétés structurales, électroniques et thermiques des alliages quaternaires $\text{CdSi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{P}_2$ ont été étudiées. Pour les composés à concentration $x = 0,25$; 0,5 et 0,75, les paramètres de réseau calculés avec l'approximation WC-GGA augmentent avec la concentration en Sn, en accord avec la loi de Vegard. La substitution du Si par le Sn dans les composés $\text{CdSi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{P}_2$ entraîne trois effets : une diminution de la rigidité (module de compressibilité B), une expansion du volume de la maille et une réduction de la largeur de la bande interdite.

L'utilisation des approximations WC-GGA et mBJ confirme le caractère semi-conducteur à transition directe (Γ - Γ) de l'alliage $\text{CdSi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{P}_2$ pour l'ensemble des concentrations x étudiées.

Le calcul ab initio des propriétés thermiques de $\text{CdSi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{P}_2$ pour $x = 0,25$, 0,5 et 0,75 - incluant la température de Debye et les chaleurs spécifiques (C_v , C_p) en fonction de la température et de la pression, établit une base de référence pour les investigations futures.