

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

جامعة باجي مختار- عنابة
UNIVERSITÉ BADJI MOKHTAR - ANNABA



FACULTÉ DES SCIENCES
DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE
LABORATOIRE ELABORATION ET ANALYSE DES MATERIAUX

THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

DOCTORAT

Filière: Physique

Spécialité : Matériaux et Energie Photovoltaïque

Calculs basés sur la DFT des propriétés optoélectroniques
et magnétiques de composés à structure chalcopyrite

Par :
Oussama DRICI

Devant le jury :

Présidente:	BENLAMARI Souad	Professeure	UBM-Annaba
Directeur de Thèse:	MERADJI Hocine	Professeur	UBM-Annaba
Codirecteur de Thèse :	GHEMID Sebti	Professeur	UBM-Annaba
Examineurs:	BOULECHFAR Rahima	Professeure	U. Skikda
	NEMERI Ouarda	MCA	ENSET-Skikda
	BOUMAZA Akila	MCA	UBM-Annaba

Année Universitaire : 2025/2026

Résumé

La présente étude présente les propriétés de transition de phase induite par pression, électroniques et optiques des phosphures $XSiP_2$ sous pression dans les phases chalcopyrite, NaCl et wurtzite. L'étude montre que la phase chalcopyrite se révèle être la plus stable parmi toutes les phases analysées. Les paramètres structuraux obtenus dans les phases chalcopyrite et NaCl concordent raisonnablement avec ceux de la littérature. Les structures de bande calculées ont révélé un comportement semi-conducteur dans la structure chalcopyrite et un comportement métallique pour les structures NaCl et wurtzite. Dans l'intervalle d'énergie de 0 à 30 eV, des paramètres optiques tels que les composantes réelle et imaginaire de la fonction diélectrique, l'indice de réfraction, la réflectivité et le coefficient d'absorption sont déterminés et confrontés aux données disponibles. Nos résultats sur les propriétés optiques sont prédictifs pour les phases NaCl et wurtzite. En l'absence de résultats dans la littérature, ces résultats peuvent servir de référence pour d'autres études théoriques et expérimentales. Les calculs sont réalisés en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel complet (FP-LAPW) selon la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code Wien2k.

Mots-clés : DFT · FP-LAPW · Stabilité de phase · Pression de transition Wien2k

Abstract :

This study presents the pressure-induced phase transition, electronic, and optical properties of $XSiP_2$ phosphides under pressure in the chalcopyrite, NaCl, and wurtzite phases. The study shows that the chalcopyrite phase proves to be the most stable among all the phases analyzed. The structural parameters obtained in the chalcopyrite and NaCl phases are in reasonable agreement with those in the literature. The calculated band structures revealed semiconducting behavior in the chalcopyrite structure and metallic behavior for the NaCl and wurtzite structures. In the energy range of 0 to 30 eV, optical parameters such as the real and imaginary components of the dielectric function, refractive index, reflectivity, and absorption coefficient are determined and compared with available data. Our results on the optical properties are predictive for the NaCl and wurtzite phases. In the absence of results in the literature, these findings can serve as a reference for other theoretical and experimental studies. The calculations are performed using the full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method according to density functional theory (DFT), as implemented in the Wien2k code.

Keywords: DFT · FP-LAPW · Phase stability · Transition pressure Introduction · Wien2k

ملخص :

تقدم هذه الدراسة الانتقال الطوري الناتج عن الضغط، بالإضافة إلى الخصائص الإلكترونية والبصرية (Zn) الكالكوبايرايت $XSiP_2$ ($X = Cd, Mg$) تحت تأثير الضغط، وذلك في ثلاث بنى بلورية هي: بنية الكالكوبايرايت (CH)، وبنية كلوريد الصوديوم (NaCl)، وبنية الوردزيت (Wur). أظهرت النتائج أن بنية الكالكوبايرايت هي الأكثر استقرارًا بين البنى المدروسة الأخرى. كما تبين أن المعلومات البنيوية المحسوبة في بنيتي الكالكوبايرايت و كلوريد الصوديوم تتوافق بشكلٍ معقول مع ما ورد في الأدبيات العلمية السابقة. كشفت البنى الإلكترونية المحسوبة أن المركبات في بنية الكالكوبايرايت تُظهر سلوكًا شبه موصل، في حين تُظهر في بنيتي كلوريد الصوديوم والوردزيت سلوكًا معدنيًا. وفي نطاق طاقة يمتد من 0 إلى 30 إلكترون فولت، جرى حساب المعاملات البصرية مثل الجزأين الحقيقي والتخيلي لدالة العزل الكهربائي، ومعامل الانكسار، والانعاكسية، ومعامل الامتصاص، وتمت مقارنتها بالبيانات المتاحة في المراجع العلمية. تشير نتائج الخصائص البصرية التي تم الحصول عليها إلى تنبؤات جديدة لبنيتي كلوريد الصوديوم والوردزيت، إذ لم تُسجل لهما نتائج سابقة في الأدبيات، مما يجعل هذه النتائج مرجعًا مفيدًا للدراسات النظرية والتجريبية المستقبلية. أجريت الحسابات باستخدام طريقة الموجات المستوية الخطية المعززة ذات الجهد الكامل (LAPW FP-) ضمن إطار نظرية الكثافة الوظيفية (DFT)، والمطبقة في برنامج Wien2k.

الكلمات المفتاحية:

Wien2k · ثبات الطور · ضغط التحوّل الطوري · DFT · FP-LAPW

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Remerciements

Je souhaite, tout d'abord exprimer ma profonde gratitude à toutes les personnes qui m'ont accueilli dans leurs laboratoires LEAM et puis LPR du département de Physique de l'Université Badji Mokhtar- Annaba pour achever à bien ce travail de recherche.

Je tiens à adresser mes sincères remerciements au Professeurs Hocine Meradji, mon encadrant qui a dirigé cette thèse en collaboration avec le Professeur Sebti Ghemid de l'Université Badji Mokhtar- Annaba. Je suis profondément reconnaissant pour leur confiance, leur rigueur scientifique et leur conseil éclairés tout au long de ces années de recherche.

J'exprime également ma reconnaissance à Madame Souad Benlamari, Professeure à l'Université Badji Mokhtar- Annaba, qui m'a fait l'honneur d'accepter la présidence de ce jury. Je la remercie pour le temps qu'elle a bien voulu consacrer à l'évaluation de ce travail et la coordination avec les membres de jury.

Mes remerciements les plus sincères vont également aux membres du jury, Madame Boulechfar Rahima, Professeur à l'Université 20 Août-Skikda, Madame Nemer Ouarda, Maitre de Conférences A à l'ENSET-Skikda et Madame Boumaza Akila, Maitre de Conférences A, à l'Université Badji Mokhtar-Annaba, pour avoir accepté d'évaluer le travail de cette thèse.

Je tiens aussi à remercier les membres du laboratoire LPR, mes collègues, les comités de formation doctorale et tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin pour aboutir à cette thèse.

Dédicaces

Je dédie ce travail :

À mon père, qui a consacré sa vie à me voir réussir.

À ma mère pour tous ses sacrifices, son amour et son soutien inconditionnel.

À mes frères Aymen et Tayssir.

À tous les membres de ma famille et tous mes amis.

Table de matière

Introduction Générale.....	1
----------------------------	---

Chapitre I Bibliographie sur les composés étudiés

I.1. Introduction.....	6
I.2. Origine des chalcopyrites.....	6
I.3. Structure cristallographique des chalcopyrites	7
I.4 Les différentes structures de Chalcopyrites	10
I.4.1 Chalcopyrites pures.....	14
I.4.2 Chalcopyrites dopées	14
I.5 Propriétés des éléments choisis.....	14
I.5.1 Le Magnésium.....	14
I.5.2 Le Zinc	15
I.5.3 Le Cadmium.....	15
I.5.4 Le Silicium.....	15
I.5.5 Le Phosphore.....	15
I.6 Application des chalcopyrites /Importance des chalcopyrites	16
I.6.1 De la nature à la technologie.....	16
a) Technologies photovoltaïques	16
b) Dispositifs optoélectroniques	16
c).....	17
d) Perspectives d'avenir	19

Chapitre II Concepts Théorique sur la DFT

II.1. Introduction.....	24
II.2. Équation de Schrödinger	24
II.3. Théorème de Bloch.....	26
II.4. Approximations fondamentales	26
II.5. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	30
II.5.3. Les équations de Kohn et Sham.....	31
II.5.3.1. La fonctionnelle d'échange-corrélation	33
II.5.5. L'approximation du gradient généralisé (GGA)	34
II.5.6. L'approximation WC-GGA	35
II.5.7. La solution des équations de Kohn-Sham.....	35

II.5.8. La méthode de calcul auto-cohérente de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)	36
---------------------------------------------------------------------------------------------------	----

Chapitre II Méthode (FP-LAPW)

III.1. La Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (FP-LAPW)	42
III.1.1. Introduction	42
III.1.2. Evolution des méthodes DFT : Approches classiques aux techniques linéarisées	42
III.2. La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW)	43
III.2.1. Méthode des ondes planes augmentées (APW).....	43
III.2.2. Les fonctions de base de la méthode LAPW	46
III.2.4. Détermination de fonction de base de la méthode LAPW	48
III.2.4.1. Introduction	48
III.2.4.2. Les fonctions radiales non relativistes.....	48
III.2.4.3. Les fonctions radiales relativistes.....	50
III.2.4.4. Le potentiel électrostatique.....	52
III.3. Le concept de la méthode FP-LAPW.....	52
III.4. Le code de calculs Wien2k.....	53

Chapitre IV Résultats et Discussion

IV.1 Introduction	59
IV.2 Détails de calcul.....	59
IV. 3 Propriétés Structurales des composés à étudier.....	60
IV.3.1 Stabilité des phases structurales.....	60
IV3.2. Transition de phase structurale.....	67
IV.4.1 Structure de Bande.....	72
IV.4.2 Densité d'état.....	78
IV.5. Propriétés optiques	83
IV.5.1. Rappel Théorique.....	83
IV.6. Perspective :Propriétés Magnétiques.....	107
Conclusion Générale	113

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
Tableau I.1	Coordonnées des huit atomes de la maille élémentaire chalcopyrite.	11
Tableau IV.1	Constantes de réseau calculées a , c , rapport c/a , paramètre interne u , module de masse B et sa première dérivée de pression B' pour les composés étudiés dans les structures chalcopyrite, de sel gemme et de wurtzite comparés aux résultats théoriques et expérimentaux	66
Tableau IV.2	Pressions de transition calculées P_t (GPa) des composés $MgSiP_2$, $CdSiP_2$, $ZnSiP_2$	71
Tableau IV.3	Énergie de bande interdite (eV) calculée des composés $MgSiP_2$, $CdSiP_2$, $ZnSiP_2$ en phase chalcopyrite ainsi que les données expérimentales et théoriques disponibles.	77
Tableau IV.4	Valeurs statiques calculées le long des directions xx et zz de la fonction diélectrique, de l'indice de réfraction et de la réflectivité pour les composés $MgSiP_2$, $CdSiP_2$, $ZnSiP_2$	91

Liste des figures

Figure	Titre	Page
Figure I.1	(a) Cellule unitaire Zinc blende ZnS, (b) Composé chalcopyrite CuFeS ₂ .	7
Figure I.2	Formation de la structure chalcopyrite.	9
Figure I.3	Structures cristallines des composés CdSiP ₂ , MgSiP ₂ et ZnSiP ₂ .	12
Figure I.4	Applications typiques de la Spectroscopie térahertz.	19
Figure II.1	L'organigramme du self-consistant dans les calculs de la DFT	38
Figure III.1	Représentation des différentes régions du cristal	43
Figure III.2	Structure du code <i>Wien2k</i>	55
Figure IV.1	Structures cristallines de CdSiP ₂ en phase chalcopyrite (E11), MgSiP ₂ en phase sel gemme (B1) et ZnSiP ₂ en phase wurtzite (B4) comme prototypes.	61
Figure IV.2	Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les phases chalcopyrite(CH), sel gemme (NaCl) et wurtzite (WUR) pour les composés CdSiP ₂ , MgSiP ₂ et ZnSiP ₂ .	64
Figure IV.3	Enthalpie calculée en fonction de la pression pour les phases chalcopyrite (E ₁) et sel gemme (B1) pour les composés MgSiP ₂ , CdSiP ₂ et ZnSiP ₂	69
Figure IV.4	Enthalpie calculée en fonction de la pression pour les phases chalcopyrite (E ₁) et Wurtzite (B4) pour les composés MgSiP ₂ , CdSiP ₂ et ZnSiP ₂	70
Figure IV.5	Structures de bandes calculées de CdSiP ₂ , MgSiP ₂ et ZnSiP ₂ à l'aide du schéma GGA dans la structure de la chalcopyrite.	73
Figure IV.6	Structures de bandes calculées de CdSiP ₂ , MgSiP ₂ et ZnSiP ₂ à l'aide du schéma mBJ dans la structure de la chalcopyrite.	74
Figure IV.7	Structures de bandes calculées de CdSiP ₂ , MgSiP ₂ et ZnSiP ₂ à l'aide du schéma GGA dans la structure de sel gemme.	75
Figure IV.8	Structures de bandes calculées de CdSiP ₂ , MgSiP ₂ et ZnSiP ₂ à l'aide du schéma GGA dans la structure Wurtzite.	76
Figure IV.9	Densité d'états calculée de CdSiP ₂ , MgSiP ₂ et ZnSiP ₂ à l'aide du schéma mBJ dans la structure de la chalcopyrite	80

Figure IV.10	Densité d'états calculée de CdSiP ₂ , MgSiP ₂ et ZnSiP ₂ à l'aide du schéma GGA dans la structure de sel gemme.	81
Figure IV.11	Densité d'états calculée de CdSiP ₂ , MgSiP ₂ et ZnSiP ₂ à l'aide du schéma GGA dans la structure Wurtzite.	82
Figure IV.12	Partie réelle de la fonction diélectrique de CdSiP ₂ , MgSiP ₂ et ZnSiP ₂ en utilisant le schéma mBJ dans la structure du sel gemme	86
Figure IV.13	Partie imaginaire de la fonction diélectrique de CdSiP ₂ , MgSiP ₂ et ZnSiP ₂ en utilisant le schéma mBJ dans la structure du sel gemme.	88
Figure IV.14	Indice de réfraction de CdSiP ₂ , MgSiP ₂ et ZnSiP ₂ en utilisant le schéma mBJ dans la structure du sel gemme.	89
Figure IV.15	Spectres de réflectivité de CdSiP ₂ , MgSiP ₂ et ZnSiP ₂ en utilisant le schéma mBJ dans la structure du sel gemme	90
Figure IV.16	La variation de $\epsilon_1(\omega)$ en fonction de l'énergie pour les composés à structure (Wur).	92
Figure IV.17	La variation de $\epsilon_2(\omega)$ en fonction de l'énergie pour les composés à structure (Wur).	93
Figure IV.18	L'indice de réfraction $n(\omega)$ des composés étudiés pour la structure (Wur).	94
Figure IV.19	Les spectres de réflectivité $R(\omega)$ des composés étudiés dans la structure (Wur).	95
Figure IV.20	La variation de $\epsilon_1(\omega)$ en fonction de l'énergie pour les composés de la structure chalcopyrite.	100
Figure IV.21	La variation de $\epsilon_2(\omega)$ en fonction de l'énergie pour les composés de la structure.	101
Figure IV.22	L'indice de réfraction $n(\omega)$ des composés de la structure étudiés.	102
Figure IV.23	Les spectres de réflectivité $R(\omega)$ des composés étudiés de la structure chalcopyrite.	103
Figure IV.24	Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ des composés étudiés (CH).	104
Figure IV.25	Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ des composés étudiés (NaCl).	105
Figure IV.26	Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ des composés étudiés (Wur).	106

Introduction Générale

Introduction Générale

Introduction Générale

Les composés chalcopyrites du groupe II-IV-V₂ représentent une catégorie prometteuse de matériaux pour les cellules solaires en couches minces [1]. Ces composés présentent un potentiel applicatif remarquable, suscitant un intérêt de recherche croissant. Leurs domaines d'application couvrent un large éventail, notamment le photovoltaïque, la détection optoélectronique, l'électroluminescence (LED), l'optique non linéaire ainsi que la conversion thermoélectrique. [2,3]. Les matériaux considérés dans cette étude sont de type XSiP₂ (X = Mg, Zn, Cd). Cependant, pour les composés (ZnSiP₂, MgSiP₂ et CdSiP₂), plusieurs études ont été rapportées dans la littérature à la fois expérimentales [4, 5] et théoriques [6, 7].

Nous avons choisi dans ce travail de recherche, l'effet de la pression ou de déformation qui représente un facteur thermodynamique crucial qui peut influencer les caractéristiques chimiques et physiques des matériaux étudiés[8, 9]. Alors que la littérature existante couvre largement les études sur ces composés, seul un nombre limité d'entre elles se penchent sur leur stabilité structurale [6,10]. Néanmoins, en raison de leur transition de phase et de leurs propriétés électriques remarquables, les matériaux chalcopyrite sont devenus un point central de la recherche sur les hautes pressions [11,12]. Il s'avère que sous pression, ces composés présentent de nouvelles structures cristallines et de nouvelles propriétés. Les recherches antérieures sur les composés semi-conducteurs composés de chalcopyrite sous pression montrent que ces composés, qui ont une coordination tétraédrique à basse pression, passent à la phase plus dense de type NaCl avec une coordination octaédrique à haute pression [13–15].

Le passage de la chalcopyrite à la structure NaCl est généralement irréversible, conduisant à un matériau amorphe ou adoptant un composé distinct de celui obtenu sous haute pression [10]. Les calculs de premiers principes [6] révèlent que les composés ZnSiP₂, CdSiP₂ et MgSiP₂ Ces composés présentent une transition de phase allant de la structure chalcopyrite vers une configuration de type NaCl à 23.23, 33.91 et 24.35 GPa, respectivement. En effet, V. S. Bhadram et al. [10] La transition de phase pour ZnSiP₂ a été observée expérimentalement à des pressions comprises entre 27 et 30 GPa grâce à la diffraction des rayons X et la spectroscopie Raman. Cependant, d'autres études expérimentales ont indiqué que la transition de phase décrite se produisait entre 0 et 5 GPa [16,17]. En outre, une autre recherche expérimentale a révélé qu'à haute pression, le groupe spatial Fm m dans les structures de chalcopyrite se transforme complètement en phase Cmcm . Sur la base des calculs d'enthalpie, les recherches ab initio ont montré que l'ordre des transitions de phase dans CuInSe₂ et CuGaSe₂ est I 2d Fm m

Introduction Générale

Cmcm [18,19]. Cet ordre de transformation est également obtenu pour AgInTe₂ [20]. Bien que plusieurs études théoriques et expérimentales aient porté sur ces matériaux, il reste encore beaucoup à faire en ce qui concerne leur structure et leurs phases à l'état fondamental à haute pression. Nous présentons dans notre travail la stabilité de phase du XSiP₂ (X = Mg, Zn, Cd) où les structures suivantes sont considérées : chalcopyrite (E11), NaCl (B1) et wurtzite (B4). Bien que des recherches approfondies aient été menées sur les deux premières transitions, l'objectif principal de la présente étude est d'utiliser des calculs d'énergie totale pour explorer l'existence potentielle d'une structure wurtzite dans le XSiP₂. La recherche à haute pression sur les transitions de phase structurales et le comportement des matériaux sous compression est devenue très intéressante. En fait, l'exploration de l'existence potentielle d'une phase wurtzite dans les composés XSiP₂ (X = Mg, Cd et Zn) est importante car elle élargit notre compréhension des structures cristallines dans ces composés et peut avoir des implications technologiques dans divers domaines tels que l'optoélectronique et la photonique. En nous concentrant sur une structure cristalline spécifique qui n'a pas été étudiée dans XSiP₂ auparavant, nous offrons de nouvelles perspectives pour les recherches futures sur ces matériaux. Nous avons remarqué que les caractéristiques optiques de ces composés ont été examinées pour la première fois dans les structures NaCl et wurtzite. Cette étude théorique utilise l'approche FP-LAPW dans le cadre de la DFT.

Cette thèse se structure en quatre chapitres distincts. Le premier chapitre introduit les matériaux étudiés en mettant en évidence leur pertinence technologique, tout en décrivant leurs propriétés physiques fondamentales. Le deuxième chapitre expose les fondements théoriques de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), cadre formel au sein duquel s'inscrit notre méthodologie via la résolution des équations de Kohn-Sham. Le chapitre troisième est consacré à la description de la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées à potentiel total (FP-LAPW), qui est mise en œuvre dans le logiciel Wien2K, qui constitue notre outil de calcul principal. Le quatrième et dernier chapitre, auquel une attention particulière a été accordée, à la discussion approfondie des obtenus ainsi que l'impact de la pression sur les caractéristiques structurales, électroniques et optiques des composés XSiP₂ (X=Cd, Mg, Zn) dans plusieurs phases (CH, NaCl, Wur). Enfin, une conclusion générale capitule notre travail.

Introduction Générale

Référence

- [1] M. Nakamura, K. Yamaguchi, Y. Kimoto, Y. Yasaki, T. Kato, and H. Sugimoto, Cd-Free Cu(In,Ga)(Se,S)₂ thin-film solar cell with record efficiency of 23.35%, *IEEE J Photovolt* 9, 1863 (2019).
- [2] H. Horinaka, S. Mononobe, and N. Yamamoto, A criterion for applying chalcopyrite semiconductors to optical line elimination filters, *Jpn J Appl Phys* 32, 109 (1993).
- [3] N. S. Ziani, T. Seddik, H. Bouhani-Benziane, K. Betine, A. Belfedal, and M. Sahnoun, First principles investigations of electronic and thermoelectric properties of BeSiPn₂ (Pn = P, As) chalcopyrite compounds, *Solid State Commun* 302, 113731 (2019).
- [4] P. Deus and H. A. Schneider, Thermal Expansion of the Diamond-Like Semiconducting Compound ZnSiP₂, within the Temperature Range 20 to 300 K, *Physica Status Solidi (a)* 79, 411 (1983).
- [5] H. S. Shen, G. Q. Yao, R. Kershaw, K. Dwight, and A. Wold, Preparation and characterization of several II-IV-V₂ chalcopyrite single crystals, *J Solid State Chem* 71, 176 (1987).
- [6] T. Ouahrani, Chemical and physical insight on the local properties of the phosphides XSiP₂ (X = Be, Mg, Cd, Zn and Hg) under pressure: from first principles calculations, *The European Physical Journal B* 2013 86:9 86, 1 (2013).
- [7] A. G. Petukhov, W. R. L. Lambrecht, and B. Segall, Electronic structure of wide-band-gap ternary pnictides with the chalcopyrite structure, *Phys Rev B* 49, 4549 (1994).
- [8] A. Dey, B. A. Baraiya, S. Adhikary, and P. K. Jha, First-Principles Calculations of the Effects of Edge Functionalization and Size on the Band Gap of Be₃N₂Nanoribbons: Implications for Nanoelectronic Devices, *ACS Appl Nano Mater* 4, 493 (2021).
- [9] P. Kumar, A. Dey, J. Roques, L. Assaud, S. Franger, P. Parida, and V. Biju, Photoexfoliation Synthesis of 2D Materials, *ACS Mater Lett* 4, 263 (2022).
- [10] V. S. Bhadram, L. Krishna, E. S. Toberer, R. Hrubiak, E. Greenberg, V. B. Prakapenka, and T. A. Strobel, Pressure-induced structural transition in chalcopyrite ZnSiP₂, *Appl Phys Lett* 110, 182106 (2017).
- [11] A. Abdellaoui, M. Ghaffour, M. Bouslama, S. Benalia, A. Ouerdane, B. Abidri, and Y. Monteil, Structural phase transition, elastic properties and electronic properties of chalcopyrite CuAlX₂ (X = S, Se, Te), *J Alloys Compd* 487, 206 (2009).
- [12] J. Lazewski, P. T. Jochym, K. Parlinski, J. Lazewski, P. T. Jochym, and K. Parlinski, Band structure, Born effective charges, and lattice dynamics of CuInS₂ from ab initio calculations, *JChPh* 117, 2726 (2002).
- [13] R. Thangavel, M. Rajagopalan, and J. Kumar, First-principle calculations of structural stability of II-O_{1-x}VI_x (II-Zn, Cd and VI-S, Se, Te) ordered chalcopyrite semiconductors, *Physica B Condens Matter* 403, 1824 (2008).

Introduction Générale

- [14] T. Tinoco, A. Polian, D. Gómez, and J. P. Itié, Structural Studies of CuInS₂ and CuInSe₂ under High Pressure, *Physica Status Solidi (b)* 198, 433 (1996).
- [15] C. Carlone, D. Olego, A. Jayaraman, and M. Cardona, Pressure dependence of the Raman modes and pressure-induced phase changes in CuGaS₂ and AgGaS₂, *Phys Rev B* 22, 3877 (1980).
- [16] S. Shirakata, T. Shirakawa, and J. Nakai, Pressure dependence of Raman modes in ZnSiP₂ crystal, *Il Nuovo Cimento D* 1983 2:6 2, 2058 (1983).
- [17] R. Bendorius, V. D. Prochukhan, and A. Šileika, The Lowest Conduction Band Minima of A₂B₄C-Type Semiconductors, *Physica Status Solidi (b)* 53, 745 (1972).
- [18] P. Pluengphon and T. Bovornratanaraks, Phase stability and elastic properties of CuGaSe₂ under high pressure, *Solid State Commun* 218, 1 (2015).
- [19] H. T. Xue, F. L. Tang, W. J. Lu, Y. D. Feng, Z. M. Wang, and Y. Wang, First-principles investigation of structural phase transitions and electronic properties of CuGaSe₂ up to 100 GPa, *Comput Mater Sci* 67, 21 (2013).
- [20] T. Bovornratanaraks, V. Saengsuwan, K. Yoodee, M. I. McMahon, C. Hejny, and D. Ruffolo, High pressure orthorhombic structure of CuInSe₂, *Journal of Physics: Condensed Matter* 22, 355801 (2010).

Chapitre I Bibliographie sur les composés étudiés

Chapitre I
Bibliographie sur les composés étudiés

I.1. Introduction

Les composés chalcopyrites, nommés d'après le minéral chalcopyrite (CuFeS_2), ont une histoire riche qui a commencé en 1917 par Burdick et Ellis qui ont pour la première fois décrit la structure cristalline de la chalcopyrite [1] dans les années cinquante du dernier siècle avec la synthèse du CuInSe_2 par Goodman et al. Ces matériaux ont gagné en importance, notamment dans l'industrie photovoltaïque avec les cellules solaires à base de $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{SSe})_2$ (CIGSSe), atteignant une efficacité record de 23,35% en 2021 [2]. Ils sont également utilisés en optoélectronique, thermoélectricité, et d'autres domaines émergents comme les batteries au lithium et les matériaux spintroniques. Leur impact économique est considérable, malgré des défis liés à l'approvisionnement en éléments rares comme l'indium. Les composés chalcopyrites continuent de jouer un rôle crucial dans l'innovation technologique et la transition vers un avenir plus durable. L'objectif de cette section consiste en une analyse générale des propriétés physiques des semiconducteurs à structure chalcopyrite de type II-IV- V_2 , ainsi que de leurs champs d'application.

I.2. Origine des chalcopyrites

À l'origine, la chalcopyrite désigne un minéral sulfuré de fer et de cuivre de formule chimique CuFeS_2 . Sa cellule unitaire présente des paramètres de réseau de $a = 5,289 \text{ \AA}$ et $c = 10,423 \text{ \AA}$. La caractérisation initiale de son arrangement cristallin remonte aux travaux de Burdick et Ellis en 1917. [1]. Cette structure est dérivée de celle du diamant, car selon la règle de Grimm-Sommerfeld [3], une structure tétragonale se forme lorsque le nombre moyen d'électrons de valence par atome est de quatre. Dès 1953, Hahn et ses collaborateurs [4] ont rapporté la synthèse d'une série de composés cristallisant dans une structure de type chalcopyrite, constitués d'éléments appartenant aux groupes I, III et V_2 du tableau périodique, leur croissance et caractérisation structurale ont été analysées par diffraction des rayons X. En raison de leur analogue structural avec la maille tétragonale de la chalcopyrite minérale (CuFeS_2), cette famille de composés en a hérité le nom. L'étude de leurs propriétés semiconductrices a été initiée par Goodman et Douglass en 1954 [4], ce qui a conduit à leur désignation actuelle de semiconducteurs à structure chalcopyrite. On recense aujourd'hui plus de cinquante composés de ce type, appartenant principalement aux familles I-III- VI_2 et II-IV- V_2 . Leurs caractéristiques et leurs applications potentielles ont fait l'objet d'investigations approfondies par S. Hay et Wernick [3].

I.3. Structure cristallographique des chalcopyrites

Les composés ternaires de structure chalcopyrite $A^I B^II C_2^{VI}$ et $A^{II} B^{IV} C_2^V$ présentent des analogies marquées avec les binaires $A^{II} B^{VI}$ et $A^{III} B^V$ cristallisant dans la phase zinc blende [5]. En pratique, la maille unitaire tétragonale d'un semi-conducteur chalcopyrite typique peut être vue comme l'assemblage de deux cellules unitaires de type zinc blende superposées (figure I.1).

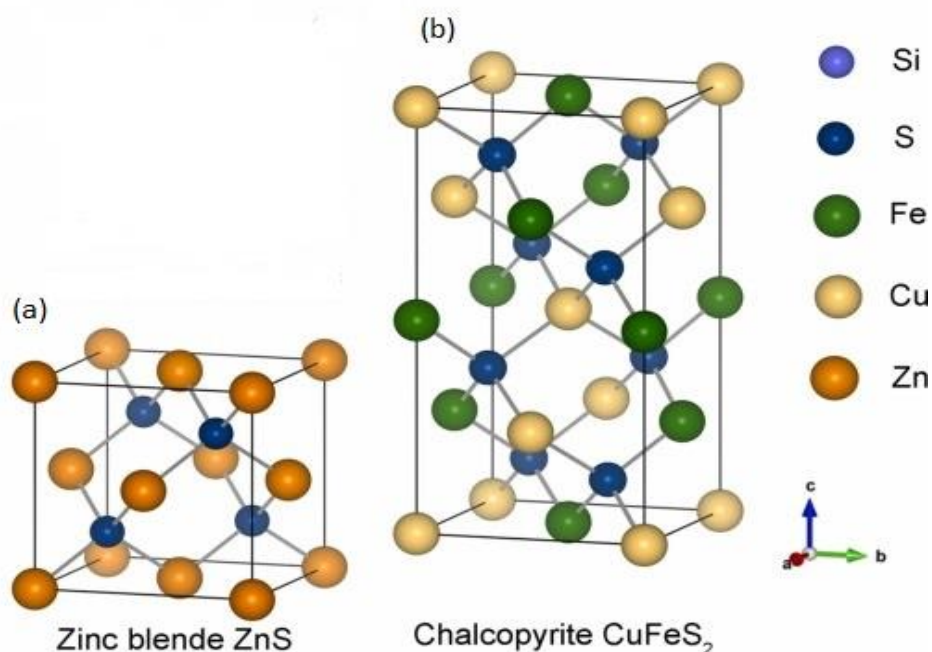


Figure I. 1 (a) Cellule unitaire Zinc blende ZnS, (b) Composé chalcopyrite CuFeS₂

La figure I. 1 (a) illustre que certaines positions cationiques initialement occupées par le zinc peuvent être remplacées par des atomes de cuivre, tandis que d'autres sites peuvent être substitués par des atomes d'indium, les atomes d'origine conservant leur position sans altération. Par conséquent, il existe un cation unique dans la structure zinc-blende, alors que la chalcopyrite ternaire comprend deux cations distincts, présentant ainsi des caractéristiques physiques et chimiques variées. La présence de deux types distincts d'atomes occupant les sites cationiques entraîne une légère déformation dans la structure du réseau. Il en résulte que dans la structure chalcopyrite, les liaisons entre l'anion C et les cations A et B présentent généralement des longueurs inégales. Cette distorsion par rapport à la structure idéale est

Chapitre I Bibliographie sur les composés étudiés

quantifiée par le paramètre de déformation tétragonale (θ), défini à partir du rapport $\eta = c/2a$, qui s'écarte de la valeur unitaire [6].

Au contraire, les anions sont déplacés des sites du réseau de zinc-blende en raison de la configuration structurale des composés binaires présentant la structure zinc-blende (AC), dans laquelle chaque cation A est entouré de quatre anions C en tant que voisins immédiats (et inversement). À l'inverse, pour les chalcopyrites ternaires de composition ABC_2 , chaque paire de cations A et B se trouve liée de manière identique à quatre anions C en tant que voisins les plus proches. Par conséquent, les anions C sont caractérisés par la présence de deux cations A et de deux cations B comme voisins les plus proches. Par conséquent, La position d'équilibre de l'anion C tend à se situer plus près d'une paire cationique que de l'autre. Cette configuration résulte en une contribution structurale significative, induite par l'établissement d'une liaison chimique présentant un caractère asymétrique. ($R_{AC} \neq R_{BC}$) dans le système ternaire, mettant en évidence un déplacement anionique non idéal, symbolisé par $u-1/4 \neq 0$ [6].

Le paramètre de distorsion, désigné par u , est exprimé par la formule suivante :

$$u = \frac{1}{2} - \left[\frac{c^2}{32a^2} - \frac{1}{16} \right]^2 \quad (\text{I-1})$$

Les distances de liaison entre premiers voisins, notées R_{AC} et R_{AB} , sont déterminées par les relations suivantes :

A (0, 0, 0), (0, 1/2, 1/2) ; B (1/2, 1/2, 0) ; (1/2, 0, 1/4), C (u, 1/4, 1/8) ; (u, 3/4, 1/8) ; (3/4, u, 7/8) ; (1/4, u, 7/8).

La structure chalcopyrite se différencie fondamentalement de la blende (ZnS) par l'intégration de deux espèces cationiques distinctes. Au sein du réseau cristallin, ces cations adoptent un arrangement périodique ordonné et non une distribution aléatoire, tel que représenté sur la Figure I.1 (a). Une configuration obtenue par l'insertion périodique de deux cations différents dans une matrice de type zinc-blende (Figure I.1 (b)) est désignée comme une « chalcopyrite idéale », cette dénomination est conditionnée par un rapport c/a des paramètres de maille exactement égal à 2. Structuralement apparentée à la zinc-blende (figure I.2), la chalcopyrite comporte huit atomes dans sa maille primitive. Les atomes des groupes II (Mg), IV (Si, Ge) et

Chapitre I Bibliographie sur les composés étudiés

V (As) se situent respectivement sur les sites de Wyckoff 4a (0,0,0), 4c (0,0,0.5) et 8d (u, 0.25, 0.125). [5,7]. En résumé, l'édifice cristallin est bâti sur un empilement cubique compact des anions du groupe V. La moitié des sites tétraédriques au sein de cet empilement sont occupés par les cations II et IV. Une coordinence tétraédrique est observée pour chaque cation, qui est lié à quatre anions V. Réciproquement, chaque anion V est au centre d'un tétraèdre formé de deux cations II et de deux cations IV. D'un point de vue général, la structure chalcopyrite est entièrement décrite par trois paramètres : les constantes réticulaires a et c, ainsi que le paramètre de position interne de l'anion, u.

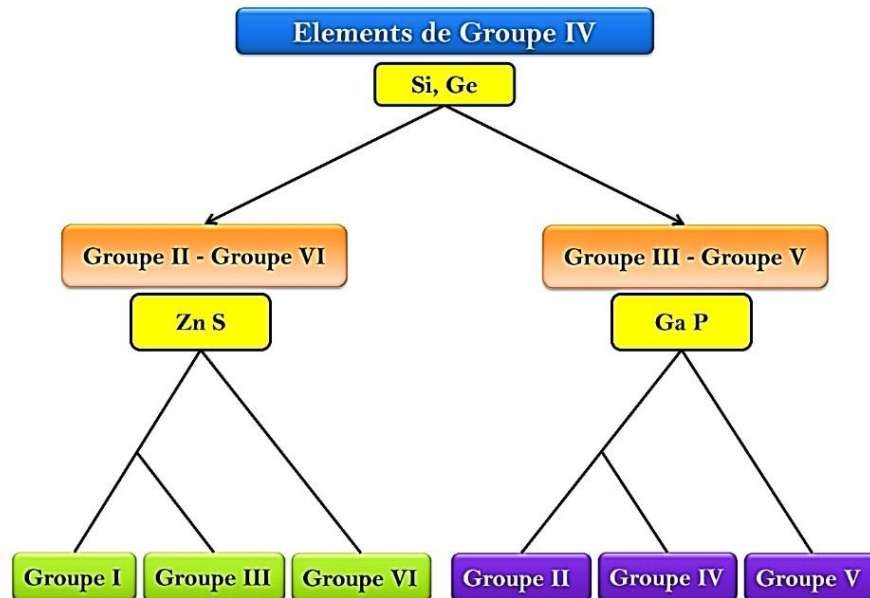


Figure I.2. Formation de la structure chalcopyrite

Le paramètre u est déterminé par l'expression suivante :

$$u = \frac{1}{4} + \frac{d_{II-V}^2 - d_{IV-V}^2}{a^2} \quad (\text{I-2})$$

Chapitre I Bibliographie sur les composés étudiés

Où $d_{\text{II-V}}^2$ et $d_{\text{IV-V}}^2$ sont les longueurs de liaison entre les atomes des groupes correspondants :

$$d_{\text{II-V}}^2 = a \sqrt{u^2 + \frac{1 + (\frac{c}{2a})^2}{16}} \quad (\text{I-3})$$

$$d_{\text{IV-V}}^2 = a \sqrt{(u - \frac{1}{2})^2 + \frac{1 + (\frac{c}{2a})^2}{16}} \quad (\text{I-4})$$

Dans une structure idéale de chalcopirite, les égalités $\gamma = c/a = 2.0$ et $u = 0.25$ sont vérifiées [7,8].

I.4 Les différentes structures de Chalcopirites

De manière fondamentale, la structure de type chalcopirite se décline en trois variantes principales : les chalcopirites pures, les chalcopirites présentant des défauts et les chalcopirites dopées. Le répertoire suivant, présente les groupes d'espace correspondant à cette famille structurale.

Structure	Groupe d'espace
Chalcopirite CuFeS_2	I4 2d 4 2m
Eskebornite CuFeSe_2	I4 2d 4 2m
Gallite CuGaS_2	I4 2d 4 2m
Roquesite CuInS_2	I4 2d 4 2m
Lenaite AgFeS_2	P4 2mc 4mm
Laforetite AgInS_2	I4 2d 4 2m

En pratique, la différence entre les rayons ioniques des cations et l'intensité de leurs liaisons avec l'anion induit une distorsion tétragonale, notée η , le long de l'axe $\langle 001 \rangle$. Il en résulte une symétrie quadratique définie par le paramètre $\eta = c/2a$, avec $c < 2a$. Les positions atomiques des huit atomes constituant la maille chalcopirite sont consignées dans le tableau I.1 [9].

Chapitre I Bibliographie sur les composés étudiés

Tableau I.1 Coordonnées des huit atomes de la maille élémentaire chalcoppyrite

Atome	Occupation	Coordonnées
A	A ₁	(0,0,0)
	A ₂	(0,1/2,1/4)
B	B ₁	(0,1/2,1/2)
	B ₂	(0, 1/2, 3/4)
C	C ₁	(u, 1/2, 1/4)
	C ₂	(- u, 1/2, 1/4)
	C ₃	(3/4, u, 7/8)
	C ₄	(3/4, - u, 7/8)

Cette recherche caractérise l'arrangement cristallin et les distorsions tétraédriques présentes dans les composés XSiP₂. Les interactions cation-anion (X²⁺-P et Si⁴⁺-P) entraînent un déplacement par rapport aux sites idéaux de la structure, modifiant ainsi les propriétés optiques, électroniques et thermodynamiques de ces matériaux.

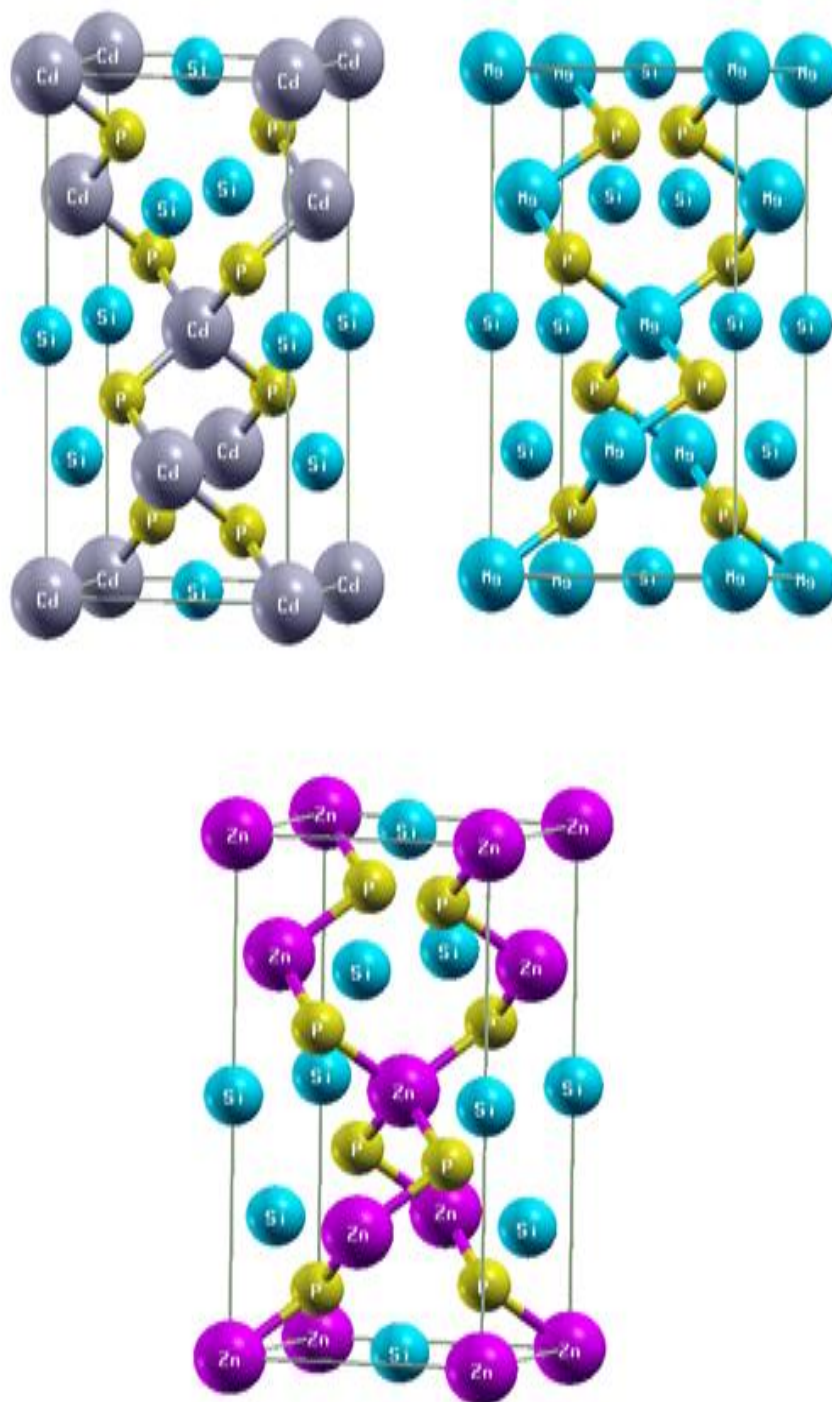


Figure I.3 Structures cristallines des composés CdSiP_2 , MgSiP_2 et ZnSiP_2

Dans ces composés, les atomes de phosphore, occupant le centre des tétraèdres, subissent une distorsion liée aux différences d'électronégativité et aux interactions avec les cations X^{2+} (Cd^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+}) et Si^{4+} . Par conséquent, le phosphore se déplace de sa position idéale $(1/4, 1/4, 1/4)$ vers une position d'équilibre qui se rapproche plus d'un cation (par exemple, X^{2+}) que de l'autre

Chapitre I Bibliographie sur les composés étudiés

(Si⁴⁺). Ce déplacement est quantifié par le paramètre de distorsion tétraédrique, noté u . Dans une structure idéale de type zinc blende, u vaut 0.25 ; pour les composés XSiP₂, u s'écarte de cette valeur en raison des interactions spécifiques entre cations et anions [8].

La relation entre u et les distances de liaison est donnée par :

$$u = \frac{(d_{X-P})^2 - (d_{Si-P})^2}{a^2} + \frac{1}{4} \quad (\text{I-5})$$

Les distances de liaison sont influencées par les paramètres de maille a et c de la structure chalcopyrite ainsi que par le paramètre u . Sachant que $\alpha = d_{X-P} - d_{Si-P}$, ou α désigne l'écart entre les distances de liaison, on peut exprimer les expressions suivantes :

$$d_{X-P} = \sqrt{a^2 u^2 + \frac{a^2}{16} + \frac{c^2}{64}} \quad (\text{I-6})$$

$$d_{Si-P} = \sqrt{a^2 \left(\frac{1}{2} - u\right)^2 + \frac{a^2}{16} + \frac{c^2}{64}} \quad (\text{I-7})$$

L'écart entre ces deux longueurs de liaison est caractérisé par un paramètre α , analogue à celui décrit pour les composés CuXTe₂.

Les composés XSiP₂ cristallisent dans le groupe d'espace $\Gamma 42d$ (structure chalcopyrite) et possèdent 8 atomes par maille unitaire. Contrairement à la structure zinc blende (groupe d'espace $F\bar{4}3m$), qui est centro-symétrique, la structure chalcopyrite est non centro-symétrique (anisotrope). Cette absence de centro-symétrie confère à ces matériaux des propriétés optiques et électroniques particulières, telles que la biréfringence et une réponse non linéaire.

Ainsi, la structure de nos composés XSiP₂ ($X = \text{Cd, Mg, Zn}$) est décrite dans le groupe d'espace $I-4 2d$ [10] avec les positions atomiques suivantes :

Chapitre I Bibliographie sur les composés étudiés

Elément	Site de Wyckof	Symétrie du Site	Position atomique
Si	4a	-4..	0 0 0
X	4b	-4..	0 0 1/2
P	8d	.2.	u 1/4 1/8

I.4.1 Chalcopyrites pures

On désigne par chalcopyrites pures l'ensemble des composés qui cristallisent selon la structure chalcopyrite, à température ambiante. Toutefois, plusieurs chercheurs observent que, dans certaines conditions expérimentales, ces composés adoptent la forme de la sphalérite (ou zinc Blende). Il est important de noter que les arrangements structuraux de la chalcopyrite et de la sphalérite dérivent tous deux de la structure du diamant, qu'ils modifient par la substitution d'atomes distincts. Par conséquent, la transition de la structure diamant à celle de la sphalérite, on procède par la différenciation entre anions et cations, tandis que la transformation de la sphalérite en chalcopyrite s'effectue grâce à la distinction entre les différents cations.

I.4.2 Chalcopyrites dopées

Les chalcopyrites, issues de leurs équivalents binaires (voir Fig. I.1), permettent l'ajout d'un élément supplémentaire M dans les composés ternaires A B C, tout en considérant la règle des quatre électrons par site cristallin. Lorsqu'il s'agit d'une substitution isovalente (M et B ayant la même charge), le composé quaternaire $A^{II}(B_{1-x}^{IV}M_x^{IV})C_2$ qui en résulte conserve une structure de chalcopyrite. En revanche, si la substitution entraîne une non-isovalence (charge différente), elle s'accompagne généralement de la formation de lacunes structurales pour préserver l'équilibre électronique. Ce mécanisme donne alors naissance à des composés déficitaires de type $A^{II}_{1-2x}M^{IV}_x B^{IV}C^V_2$ appelés chalcopyrites à défauts [9].

I.5 Propriétés des éléments choisis

I.5.1 Le Magnésium

Découvert en 1808, le magnésium, symbolisé par Mg et possédant le numéro atomique 12, fait partie des métaux alcalino-terreux. Sa configuration électronique externe est similaire à celle des autres éléments du groupe II de la table périodique, ce qui se traduit par une structure

Chapitre I Bibliographie sur les composés étudiés

crystalline comparable. Il constitue le quatrième élément le plus abondant sur Terre, après le fer, l'oxygène et le silicium. Les principales caractéristiques physiques du magnésium sont détaillées dans la référence citée [11].

I.5.2 Le Zinc

L'utilisation du zinc, sous forme métallique dans les alliages ou sous forme minérale, remonte à plusieurs millénaires. La découverte d'artefacts en laiton (un alliage de cuivre et de zinc) datant du III^e millénaire av. J.-C. en atteste. Toutefois, la dénomination « zinc », dérivée du terme allemand « Zinke » signifiant « pointe », ne fut introduite qu'au XVI^e siècle par Paracelse, évoquant la morphologie aciculaire du métal solidifié. Pour ses principales propriétés, elles sont indiquées dans la référence [12].

I.5.3 Le Cadmium

Depuis l'Antiquité, un minerai nommé kadmeia est extrait de mines près de Thèbes (Grèce). En 1817, le chimiste allemand Friedrich Stromeyer analyse ce carbonate de zinc et découvre un nouvel élément qu'il nomme d'après le minerai, aujourd'hui connu sous le nom de calamine, ses caractéristiques physico-chimiques sont portées dans la référence [14].

I.5.4 Le Silicium

Le Silicium, identifié par le symbole Si et portant le numéro atomique 14, est un métalloïde. Découvert en 1824 par Jons Jakob Berzelius et al. Cet élément est tétravalent. Ses principales caractéristiques sont citées dans la source [15].

I.5.5 Le Phosphore

Le phosphore (symbole P, numéro atomique 15) tire son nom du grec ancien « phōsphōros », signifiant « porteur de lumière », en référence à la chimiluminescence caractéristique du phosphore blanc au contact de l'oxygène. Il est situé dans le 15^e groupe du tableau périodique (groupe IUPAC 15 ou groupe de l'azote), appartenant ainsi à la famille des pnictogènes. Il est à

Chapitre I Bibliographie sur les composés étudiés

noter, que sa structure cristalline dépend de sa variété allotropique dépend de la couleur qui sont indiquée. [16].

I.6 Application des chalcopyrites /Importance des chalcopyrites

I.6.1 De la nature à la technologie

Le minéral chalcopyrite (CuFeS_2) constitue la plus importante ressource en cuivre à l'échelle mondiale. L'étude fondamentale de son arrangement atomique a ouvert la voie au développement de composés synthétiques de type chalcopyrite, dont les propriétés ont pu être optimisées. Selon Todorov et al. [17]., les avancées récentes dans les techniques de synthèse, notamment le dépôt par voie liquide directe, ont ouvert la voie à de nouvelles applications technologiques

I.6.2 Applications technologiques

a) Technologies photovoltaïques

Les cellules photovoltaïques basées sur la chalcopyrite, telles que celles intégrant des éléments comme le cuivre (Cu), l'indium (In), le gallium (Ga), ainsi que le diséléniure (Se_2) et le disulfure (S_2), constituent une illustration notable. $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{SSe})_2$ ou CIGSSe) ayant une couche tampon sans cadmium, atteignant un rendement record de **23,35 %** grâce à une double couche tampon $\text{Zn}(\text{O,S,OH})_2/\text{Zn}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}$, remplaçant le CdS toxique. Cette innovation augmente la tension en circuit ouvert (+15 mV), le courant de court-circuit ainsi que le facteur de remplissage, grâce à une bande interdite plus large (3,37 eV) et une réduction de la recombinaison dans la région de déplétion. Validée par l'AIST (Advanced Industrial Science and Technology), cette cellule (1 cm^2) combine efficacité élevée et durabilité, facilitant son adoption dans des marchés réglementés. Bien que prometteuse, des études sur la reproductibilité industrielle et les mécanismes d'interface restent nécessaires pour optimiser cette technologie vers des applications à grande échelle [16].

b) Dispositifs optoélectroniques

Zhang et al. (1998) ont établi que la physique des défauts dans les chalcopyrites permet leur intégration dans divers dispositifs optoélectroniques[19]. Les domaines d'application de ces matériaux couvrent notamment la réalisation de détecteurs pour l'infrarouge, de diodes électroluminescentes et de transistors à effet de champ. L'optimisation des chalcopyrites illustre

Chapitre I Bibliographie sur les composés étudiés

la synergie entre recherche fondamentale et développement technologique. Siebentritt et al en (2012) [20]., soulignent que les défis actuels nécessitent une approche intégrée, considérant simultanément la structure cristalline, les méthodes de fabrication et les contraintes environnementales. Les travaux de Todorov et al. [15] sur les méthodes de dépôt innovantes, démontrent l'importance de cette approche intégrée pour le développement de procédés industriels viables.

c) Optique non linéaire et chalcopyrites : historique et avancées

Cette partie met en évidence comment une approche purement théorique conduit naturellement à l'optique non linéaire. Toutefois, cette discipline n'aurait que peu d'intérêt sans le développement de moyens expérimentaux capables d'explorer ce domaine, ce qui a été rendu possible grâce à l'invention du laser. En 1960, Théodore Maiman réalisa la première émission laser en utilisant un cristal de rubis. Rapidement, les progrès techniques permirent de diversifier les lasers en termes de taille, matériaux et applications industrielles (par exemple, le perçage en 1965 et le code-barres en 1974) .

La première interaction non linéaire au sein d'un cristal de structure chalcopyrite fut démontrée par Goryunova et son équipe dans l'année 1969, en examinant la génération de seconde harmonique par réflexion sur divers composés ternaires [18]. Néanmoins, les rayonnements du laser à rubis ainsi que de son harmonique étaient fortement absorbés les semi-conducteurs étudiés, ce qui limita les informations exploitables dans les plages de transparence. L'intérêt pour cette famille de matériaux s'intensifia entre 1970 et 1971, la possibilité de réaliser un accord de phase dans ces cristaux a été démontré dans trois laboratoires distincts sur trois cristaux différents : AgGaS_2 à Bagneux (France) [19], ZnGeP_2 à Holmdel (États-Unis) [20], et CdGeAs_2 à l'Université de Stanford (États-Unis) [22]. Entre 1971 et 1972, les propriétés optiques, linéaires et non linéaires, de plus d'une dizaine de cristaux de structure chalcopyrite ont fait l'objet d'investigations approfondies par l'équipe de Boyd [24, 25].

Ces travaux ont conduit à une compréhension plus profonde des gammes d'accord de phase pour les principaux matériaux de cette catégorie. La première modélisation théorique des constantes diélectriques linéaires et des susceptibilités non linéaires du second ordre applicables aux composés ternaires, accompagnée d'une interprétation de la structure des chalcopyrites II-IV-V₂, fut établie par Chemla et ses collaborateurs [23]. En 1972, des mélanges de fréquences ajustables en continu sur de larges plages ont été réalisés, atteignant des niveaux de conversion

Chapitre I Bibliographie sur les composés étudiés

paramétrique inédits dans l'infrarouge moyen avec des cristaux de structure chalcopyrite [24]. Levine et al. développa une théorie expliquant les processus du second ordre, spécifique aux composés I-III-VI₂ contenant un métal noble [25], tandis que Scholl et al. effectuèrent des calculs précis des susceptibilités du second ordre basés sur les orbitales moléculaires et les multipôles dans l'état fondamental [26]. Un exemple remarquable est le biséléniure d'argent et de gallium (AgGaSe₂), considéré comme l'un des cristaux les plus performants pour les mélanges de fréquences dans l'infrarouge moyen, grâce à ses faibles pertes résiduelles et sa large plage de transparence [27]; Son coefficient non linéaire a été mesuré de manière relative et absolue, notamment lors de la conversion harmonique du rayonnement d'un laser à gaz carbonique [28].

Ces dernières années, des percées scientifiques ont revitalisé l'intérêt pour une technologie plus flexible, les oscillateurs paramétriques optiques (OPO). Ces dispositifs offrent la possibilité d'ajuster précisément les fréquences émises, y compris celles inaccessibles avec des diodes lasers, ce qui les rend extrêmement utiles pour identifier les polluants atmosphériques et les gaz à effet de serre. Par exemple, l'oxyde d'azote a une absorption à 4,453 μm et le radical hydroxyle à 0,282 μm , des longueurs d'onde autrefois difficiles à atteindre [32]. Les chalcopyrites constituent d'excellents candidats pour les OPO. Dans le domaine de la défense et sécurité, les chalcopyrites CdGeAs₂ et AgGaSe₂ sont critiques pour les systèmes LIDAR (Light Detection and Ranging) et la spectroscopie THz, utilisés dans la détection d'explosifs ou de gaz toxiques, spectroscopie THz : Les impulsions THz générées par AgGaS₂ identifient des matériaux explosifs (ex. TNT) via leurs signatures spectrales uniques [33].

Le rayonnement THz (voir Figure I.4) est généralement défini comme la plage de fréquences de 1 à 10 THz (300 à 30 μm), et il se superpose partiellement à la zone de longueur d'onde submillimétrique (sub-mm) de 0,1 à 3 THz (3 mm – 100 μm) [4]. On envisage une étendue encore plus vaste de 0,1–10 THz, qui est considérée comme une bande THz superposée à la bande de longueur d'onde sub-mm. C'est pourquoi ces deux concepts sont fréquemment considérés comme identiques. Ici, on considère la gamme THz comme étant celle allant de 0,1 à 10 THz. La technologie térahertz opère dans le domaine spectral qui constitue l'interface entre l'électronique radiofréquence et l'optique photonique. La zone THz du spectre électromagnétique s'avère être l'une des plus difficiles à capturer [34].

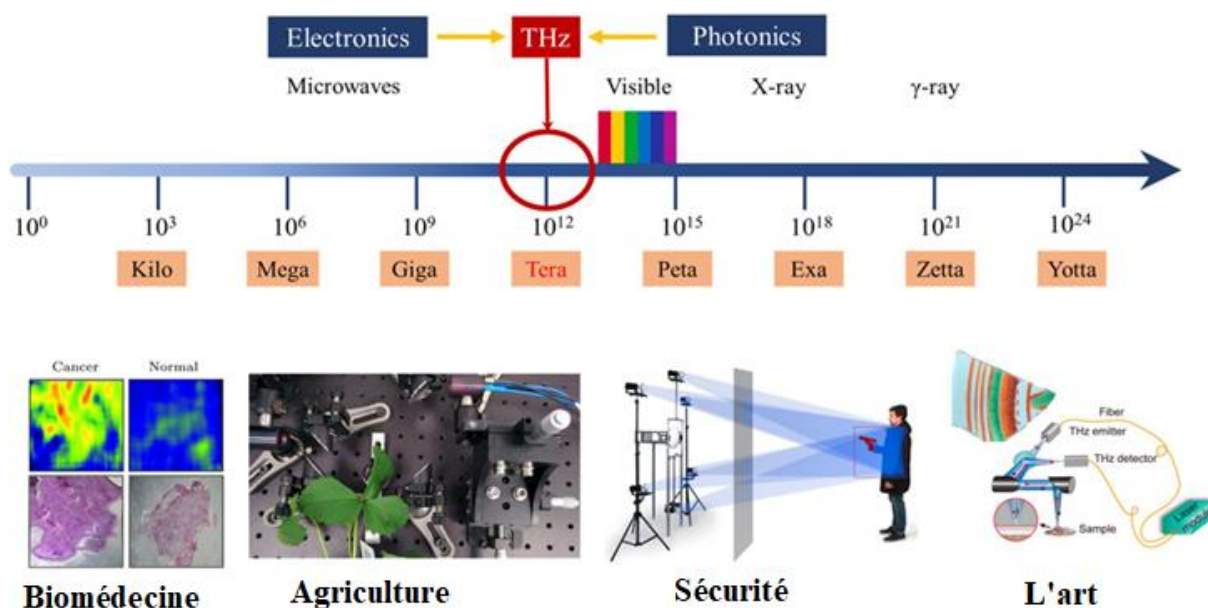


Figure I.4. Applications typiques de la Spectroscopie térahertz (THz)

Le rayonnement THz, grâce à ses nombreuses caractéristiques, présente un potentiel considérable pour diverses applications en biomédecine, en agriculture et production alimentaire, en inspection de sécurité ainsi que dans d'autres secteurs. Toutefois, en raison des limitations associées aux technologies de production et de détection des ondes THz, ces dernières n'ont pas suscité un grand intérêt ni fait l'objet d'études significatives avant les années 1990, phénomène connu sous le nom de « THz Gap ». Grâce à l'évolution de l'optoélectronique ultrarapide et des technologies de semi-conducteurs miniatures, la spectroscopie térahertz a connu une avancée rapide. De plus en plus d'attention est accordée à la recherche et aux applications liées[35].

d) Perspectives d'avenir

Les recherches récentes Scheer et al., suggèrent une évolution vers l'intégration multifonctionnelle des chalcopyrites [32]. Les perspectives de développement concernent principalement l'amélioration de l'efficacité de conversion des cellules photovoltaïques, leur association avec des solutions de stockage d'énergie, ainsi que l'exploration de leurs potentialités pour l'électronique quantique.1.7

Chapitre I Bibliographie sur les composés étudiés

I.7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté une étude bibliographique des composés chalcopyrites, en mettant en lumière leur formation et leur déviation par rapport à la structure zinc-blende, ainsi que leurs différentes structures cristallines. Nous avons également exposé les composés XCdSiP_2 ($X=\text{Mg, Cd, Zn}$) qui font l'objet de notre travail de thèse, en détaillant leurs applications dans divers domaines scientifiques, industriels et innovants. Cette étude souligne l'intérêt et l'importance de ces composés, non seulement pour leur impact majeur dans des secteurs clés de notre époque, mais aussi pour les perspectives de recherche et d'innovation qu'ils offrent.

Références

- [1] C. L. Burdick and J. H. Ellis, The crystal structure of chalcopyrite determined by X-rays, *J Am Chem Soc* 39, 2518 (1917).
- [2] M. Nakamura, K. Yamaguchi, Y. Kimoto, Y. Yasaki, T. Kato, and H. Sugimoto, Cd-Free Cu(In,Ga)(Se,S)₂ thin-film solar cell with record efficiency of 23.35%, *IEEE J Photovolt* 9, 1863 (2019).
- [3] J. Shay, *Ternary+Multternary Compounds* (Pergamon Press, 1975).
- [4] A. Shaukat and R. D. Singh, Tetragonal distortion for AIBIIICVI₂ chalcopyrite compounds, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 39, 1269 (1978).
- [5] G. D. Boyd, E. Buehler, F. G. Storz, and J. H. Wernick, Linear and Nonlinear Optical Properties of Ternary AII BIV C₂V Chalcopyrite Semiconductors, *IEEE J Quantum Electron* 8, 419 (1972).
- [6] J. E. Jaffe and A. Zunger, Theory of the band-gap anomaly in ABC₂ chalcopyrite semiconductors, *Phys Rev B* 29, 1882 (1984).
- [7] L. Shi, J. Hu, Y. Qin, Y. Duan, L. Wu, X. Yang, and G. Tang, First-principles study of structural, elastic and lattice dynamical properties of chalcopyrite BeSiV₂ and MgSiV₂ (V = P, As, Sb), *J Alloys Compd* 611, 210 (2014).
- [8] V. L. Shaposhnikov, A. V. Krivosheeva, V. E. Borisenko, J. L. Lazzari, and F. A. D'Avitaya, Ab initio modeling of the structural, electronic, and optical properties of AII BIV C₂V semiconductors, *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys* 85, (2012).
- [9] H. Benjedou, DOCTORAT Etude des propriétés structurales et électroniques des ternaires AgGaTe₂ et AgInTe₂ et leurs alliages, (2018).
- [10] P. Villars and K. Cenzual, editors , *CdSiP₂ Crystal Structure*.
- [11] *Magnésium - L'Élémentarium*, <https://elementarium.fr/element-fiche/magnesium/>.
- [12] *Zinc - L'Élémentarium*, <https://elementarium.fr/element-fiche/zinc/>.
- [13] *Cadmium - L'Élémentarium*, <https://elementarium.fr/element-fiche/cadmium/>.
- [14] M. Green, E. Dunlop, J. Hohl-Ebinger, M. Yoshita, N. Kopidakis, and X. Hao, Solar cell efficiency tables (version 57), *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 29, 3 (2021).
- [15] T. K. Todorov, K. B. Reuter, and D. B. Mitzi, High-efficiency solar cell with earth-abundant liquid-processed absorber, *Advanced Materials* 22, 156 (2010).
- [16] C. Rincón and R. Márquez, Defect physics of the CuInSe₂ chalcopyrite semiconductor, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 60, 1865 (1999).
- [17] S. Siebentritt and S. Schorr, Kesterites—a challenging material for solar cells, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 20, 512 (2012).

Chapitre I Bibliographie sur les composés étudiés

- [18] I. Goryunova, N. A., Ryvkin, S. M., Fishman, I. M., Shpenkov, G. P., & YAROSHETSKY, Generation of a second harmonic in ternary semiconducting compounds, SOV PHYS SEMICONDUCTORS 2, 1272 (1969).
- [19] D. S. Chemla, P. J. Kupecek, D. S. Robertson, and R. C. Smith, Silver thiogallate, a new material with potential for infrared devices, Opt Commun 3, 29 (1971).
- [20] G. D. Boyd, E. Buehler, and F. G. Storz, Linear and nonlinear optical properties of ZnGeP₂ and CdSe, Appl Phys Lett 18, 301 (1971).
- [21] G. D. Boyd, W. B. Gandrud, and E. Buehler, PHASE-MATCHED UP CONVERSION OF 10.6- μ RADIATION IN ZnGeP₂, Appl Phys Lett 18, 446 (1971).
- [22] G. D. Boyd, H. M. Kasper, J. H. Mcfee, and F. G. Storz, Linear and nonlinear optical properties of some ternary selenides, IEEE J Quantum Electron 8, 900 (1972).
- [23] D. S. Chemla, Dielectric Theory of Tetrahedral Solids: Application to Ternary Compounds with Chalcopyrite Structure, Phys Rev Lett 26, 1441 (1971).
- [24] H. Kildal and J. C. Mikkelsen, Efficient doubling and CW difference frequency mixing in the infrared using the chalcopyrite CdGeAs₂, Opt Commun 10, 306 (1974).
- [25] B. F. Levine, d-Electron Effects on Bond Susceptibilities and Ionicities, Phys Rev B 7, 2591 (1973).
- [26] F. W. Scholl and C. L. Tang, Nonlinear Optical Properties of II-IV-V₂ Semiconductors, Phys Rev B 8, 4607 (1973).
- [27] H. Kildal and J. C. Mikkelsen, The nonlinear optical coefficient, phasematching, and optical damage in the chalcopyrite AgGaSe₂, Opt Commun 9, 315 (1973).
- [28] R. L. Byer, M. M. Choy, R. L. Herbst, D. S. Chemla, and R. S. Feigelson, Second harmonic generation and infrared mixing in AgGaSe₂, Appl Phys Lett 24, 65 (1974).
- [29] Tarik ouahrani, CALCUL DES PROPRIET' ES' STRUCTURALES, THERMIQUES ET OPTIQUES DES COMPOSES' CHALCOPYRITES PAR LA METHODE ' FP-(L)APW, (2011).
- [30] R. Osiander, M. J. Fitch, M. Leahy-Hoppa, Y. Dikmelik, and J. B. Spicer, Signature and signal generation aspects of explosive detection using terahertz time-domain spectroscopy, Spectral Sensing Research For Surface And Air Monitoring In Chemical, Biological And Radiological Defense And Security Applications 67 (2009).
- [31] X. Fu, Y. Liu, Q. Chen, Y. Fu, and T. J. Cui, Applications of Terahertz Spectroscopy in the Detection and Recognition of Substances, Front Phys 10, 1 (2022).
- [32] Roland. Scheer and H.-Werner. Schock, Chalcogenide Photovoltaics : Physics, Technologies, and Thin Film Devices, 424 (2011).

Chapitre II
Concepts théorique sur la DFT

II.1. Introduction

La mécanique quantique constitue une branche majeure de la physique, visant à comprendre le comportement des systèmes d'interaction électrons-électrons ainsi qu'avec les noyaux. Elle aborde les interactions entre électrons, entre noyaux, et entre électrons et noyaux. L'analyse des caractéristiques structurelles, électroniques et optiques des matériaux à l'état solide repose sur l'analyse d'un système complexe d'électrons et de noyaux interagissant. La mécanique classique étant insuffisante pour décrire ces systèmes, la mécanique quantique, basée sur l'équation de Schrödinger, devient nécessaire. Résoudre cette équation pour un système de N électrons dans un cristal reste très complexe. Pour résoudre ce problème, plusieurs approximations ont été développées, notamment l'approximation de Hartree-Fock en chimie quantique et la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour les propriétés des solides. Dans ce chapitre, nous examinerons les fondements de la DFT, les principales approximations pour résoudre l'équation de Schrödinger, et les approximations courantes pour calculer l'énergie et le potentiel d'échange-corrélation.

II.2. Équation de Schrödinger

L'analyse des propriétés physiques d'un matériau cristallin et des interactions entre ses constituants repose essentiellement sur la résolution de l'équation de Schrödinger. [1] Cette équation constitue le fondement de la mécanique quantique [2] intègre trois éléments clés spécifiques au système :

L'opérateur hamiltonien H , la fonction d'onde ψ , et l'énergie E .

L'équation de Schrödinger, dans le cas des états stationnaires, s'écrit comme suit [3] :

$$H\psi = E\psi \quad (\text{II-1})$$

Dans cette expression :

- H désigne l'opérateur hamiltonien du système.
- ψ est la fonction d'onde qui caractérise l'état du système.
- E est l'énergie totale, représentant une valeur propre de l'opérateur H

L'état d'un cristal est entièrement décrit par sa fonction d'onde, laquelle est une fonction des coordonnées de l'ensemble de ses particules constitutives [4]:

$$\psi = \psi(r_1, r_2, \dots, r_N; R_1, R_2, \dots, R_M) \quad (\text{II-2})$$

ou:

- r_i : représente le vecteur position du $i^{\text{ème}}$ électron
- R_A : désigne le vecteur position du $A^{\text{ème}}$ noyau.

L'opérateur hamiltonien décrivant un système composé de M noyaux et de N électrons s'écrit, en unités atomiques (u.a.) [5], de la manière suivante :

$$H = T_e + T_n + V_{ne} + V_{ee} + V_{nn} \quad (\text{II-3})$$

Où :

- i, j désignent les électrons
- A, B désignent les noyaux
- M_A et Z_A représentent respectivement la masse et la charge du noyau A
- R_{Ai} , r_{ij} , et R_{AB} correspondent respectivement aux distances noyau-électron, électron-électron et noyau-noyau

L'opérateur hamiltonien se décompose en une somme de termes cinétiques et potentiels [6] :

- T_e : énergie cinétique des électrons
- T_n : énergie cinétique des noyaux
- V_{ne} : énergie potentielle d'attraction entre noyaux et électrons
- V_{ee} : énergie potentielle de répulsion entre les électrons
- V_{nn} : énergie potentielle d'interaction entre les noyaux

Il est observé que l'utilisation de ce terme $\frac{1}{r_{ij}}$ signifie que les coordonnées des divers électrons et noyaux sont interconnectées et ne peuvent pas être traitées de manière indépendante. Ce phénomène est désigné sous le nom de « problème à N corps » [7], pour lequel il n'existe pas de solution analytique [8].

Pour surmonter cette difficulté, un traitement approché devient nécessaire, basé sur certaines considérations physiques qui permettent d'obtenir des solutions proches de la réalité [9]. La différence de masse significative entre les noyaux et les électrons permet de considérer leurs mouvements comme découplés. Ce postulat constitue le fondement de l'approximation de Born-Oppenheimer [10], une simplification essentielle pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

II.3. Théorème de Bloch

Au sein d'un réseau cristallin périodique, le potentiel effectif auquel sont soumis les électrons possède une périodicité identique à celle du cristal lui-même [6] cette propriété s'exprime par la relation :

$$V(\vec{r} + \vec{T}) = V(\vec{r}) \quad (\text{II-4})$$

Où \vec{T} représente un vecteur de translation du réseau cristallin.

La périodicité du potentiel cristallin confère une caractéristique essentielle à la fonction d'onde des électrons, Conformément au théorème de Bloch [11] les états électroniques stationnaires dans un potentiel périodique sont décrits par des fonctions d'onde de la forme dite de Bloch [4] et s'écrivent sous la forme :

$$\psi_k(\vec{r}) = u_k(\vec{r})e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (\text{II-5})$$

Avec :

$$u_k(\vec{r} + \vec{T}) = u_k(\vec{r}) \quad (\text{II-6})$$

L'équation (II-7) montre que $u_k(\vec{r})$ est une fonction périodique, ayant la même périodicité que le réseau cristallin. \vec{k} représente le vecteur d'onde [12].

Le théorème de Bloch établit que l'état électronique dans un réseau périodique peut se représenter comme une onde plane modulée par une fonction périodique ($e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$) modulée par une fonction périodique $u_k(\vec{r})$ [13]. L'indice k montre que la fonction est liée au vecteur d'onde \vec{k} .

Cette propriété permet de simplifier considérablement l'étude des propriétés électroniques, notamment la structure en bandes d'énergie [14]. La démarche consiste d'abord à déterminer les états propres électroniques au sein de la maille unitaire, puis à étendre cette description à l'ensemble du cristal à l'aide du théorème de Bloch. [15].

II.4. Approximations fondamentales.

II.4.1. L'approximation Born-Oppenheimer (adiabatique)

Parmi les approximations fondamentales pour la résolution de l'équation de Schrödinger figure l'approximation de Born-Oppenheimer [10], souvent désignée sous le terme d'approximation adiabatique. Cette méthode repose sur l'idée que les noyaux, étant bien plus massifs que les électrons, se déplacent à une vitesse nettement inférieure. Cette hypothèse conduit à une simplification majeure de l'équation de Schrödinger : l'énergie cinétique nucléaire peut être ignorée, et l'interaction répulsive entre les noyaux se réduit à une constante. Cette dernière peut même être éliminée par un choix approprié du référentiel énergétique.

En négligeant l'énergie cinétique nucléaire ($T_n = 0$) et l'interaction noyaux-noyaux ($V_{nn} = 0$), il est possible de définir un hamiltonien purement électronique H_e et une fonction d'onde électronique correspondante ψ_e . Cet hamiltonien électronique prend la forme :

$$H_e = T_e + V_{ne} + V_{ee} \quad (\text{II-7})$$

L'équation de Schrödinger électronique s'écrit alors :

$$H_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (\text{II-8})$$

avec :

- H_e : l'opérateur hamiltonien du système électronique.
- ψ_e : la fonction d'onde électronique, dépendant des coordonnées électroniques $\{\vec{r}_i\}$ et paramétriquement des positions nucléaires $\{\vec{R}_A\}$
- E_e : l'énergie électronique totale, qui est également une fonction des coordonnées nucléaires $\{\vec{R}_A\}$

L'équation (II-9) constitue ainsi la première étape vers la résolution de l'équation de Schrödinger complète. Toutefois, la difficulté persiste pour traiter le terme V_{ee} , qui représente les interactions électrostatiques entre les différents électrons. Pour surmonter cette difficulté, plusieurs méthodes ont été proposées. Les premières approches développées, telles que les méthodes de Hartree et de Hartree-Fock, reposent sur le principe de réduire la complexité du problème à N corps en le ramenant à l'étude d'un électron unique évoluant dans un potentiel moyen créé par l'ensemble des autres électrons.

II.4.2. Les approximations de Hartree et Hartree-Fock

II.4.2.1 L'approximation de Hartree

Cette approche [16], modélise la fonction d'onde électronique totale ψ par un produit de fonctions d'onde monoélectroniques $\psi_i(\vec{r}_i)$. Dans ce formalisme, l'énergie totale du système s'exprime comme la somme des énergies individuelles de chaque électron :

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \psi_1(\vec{r}_1) \cdot \psi_2(\vec{r}_2) \cdot \dots \cdot \psi_N(\vec{r}_N) \quad (\text{II-9})$$

$$E = \sum_{i=1}^N E_i \quad (\text{II-10})$$

L'hamiltonien global H peut alors être écrit comme la somme des hamiltoniens mono-électroniques :

$$H = \sum_{i=1}^N H_i \quad (\text{II-11})$$

Ainsi, l'équation (II-9) devient un système d'équations mono-électroniques :

$$H_i \psi_i = E_i \psi_i \quad (\text{II-12})$$

Chaque hamiltonien mono-électronique (équation (II-11)) comprend :

- L'énergie cinétique T_e d'un électron considéré comme indépendant,
- Le potentiel d'interaction Coulombienne avec les autres électrons (appelé potentiel de Hartree, noté V_{ee}),
- Et le potentiel d'interaction avec les noyaux V_{ne} .

Cependant, les électrons étant des particules identiques et indiscernables, ils ne peuvent occuper simultanément le même état quantique. Le principal défaut de l'équation de Hartree (II-13) est donc qu'elle ne respecte pas le principe d'exclusion de Pauli, selon lequel la fonction d'onde globale d'un système électronique doit être antisymétrique lors de l'échange de deux électrons. Fock [17] a démontré que la méthode de Hartree ne satisfait pas à cette condition d'antisymétrie, et a introduit une amélioration qui prend en compte le principe de Pauli : il s'agit de la méthode de Hartree–Fock, présentée dans le sous- paragraphe ci-dessous.

II.4.2.2 L'approximation de Hartree–Fock

Cette approximation [17], décrit la fonction d'onde électronique par un déterminant de Slater, formé à partir d'un ensemble de N spin-orbitales mono-électroniques. Cette formulation garantit la satisfaction du principe d'exclusion de Pauli en conférant à la fonction d'onde un caractère antisymétrique lors de l'échange de deux particules :

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(x_1) & \psi_2(x_1) & \dots & \psi_N(x_1) \\ \psi_1(x_2) & \psi_2(x_2) & \dots & \psi_N(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(x_N) & \psi_2(x_N) & \dots & \psi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II-13})$$

Où :

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est le coefficient de normalisation (N étant le nombre total d'électrons).

Chaque $\psi_i(x_i)$ est une spin-orbitale, exprimée comme le produit :

$$\psi_i(x_i) = \psi_i(\vec{r}_i) \cdot \alpha_i(\sigma_i) \quad (\text{II-14})$$

Avec :

- $\psi_i(\vec{r}_i)$: la composante spatiale de la fonction d'onde.
- $\alpha_i(\sigma_i)$: la composante de spin, qui dépend de la variable de spin $\sigma_i = \pm \frac{1}{2}$

Dans cette représentation, la *i-ème colonne* du déterminant correspond au *i-ème électron* décrit par différentes spin-orbitales, tandis que la *j-ème ligne* représente une spin-orbitale donnée décrivant tous les électrons.

L'approximation de Hartree–Fock permet de définir l'énergie totale du système en tant que fonctionnelle de la fonction d'onde antisymétrique. Elle prend en compte les interactions d'échange entre les électrons (effet purement quantique dû à l'antisymétrie), mais néglige les corrélations électroniques dynamiques, c'est-à-dire l'ajustement mutuel du mouvement des électrons pour minimiser leurs répulsions. L'énergie de corrélation correspond à l'écart entre l'énergie exacte du système et sa valeur calculée dans l'approximation de Hartree-Fock. L'un des objectifs fondamentaux de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est de prendre en compte cette contribution omise, ce qui explique son adoption généralisée aujourd'hui pour les calculs en chimie quantique et en physique des solides.

II.5. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

II.5.1. Introduction

La méthode de Hartree-Fock exprime l'énergie du système comme une fonctionnelle de la fonction d'onde totale, Ψ . En revanche, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, pour *Density Functional Theory*) repose sur une reformulation fondamentale où l'énergie devient une fonctionnelle de la densité électronique, $\rho(\vec{r})$. Le fondement théorique de cette approche remonte aux travaux pionniers de Thomas [18] et Fermi [19], qui ont tenté d'évaluer l'énergie d'un atome en reliant son énergie cinétique à la densité électronique. Par la suite, Dirac [20] a introduit un terme d'échange inspiré des résultats de Hartree, mais sans inclure la corrélation électronique.

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), fondée sur les travaux fondateurs de Hohenberg et Kohn [21], puis développée par Kohn et Sham [22]. Ce n'est qu'à partir de leurs formulations, dans les années 1960, que la DFT a pu être appliquée de manière réaliste et efficace au problème à N corps, ouvrant ainsi la voie à son utilisation moderne dans l'étude des propriétés électroniques des matériaux.

II.5.2. Théorèmes de Hohenberg-Kohn

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), initialement établie par Hohenberg et Kohn, évite la détermination explicite de la fonction d'onde pour un système à N électrons [21], suit une approche différente. Elle permet, en principe, de déterminer la densité électronique exacte de l'état fondamental ainsi que toutes les grandeurs physiques qui en dépendent, notamment l'énergie de l'état fondamental. Cette théorie s'appuie sur deux théorèmes essentiels :

Premier théorème :

Hohenberg et Kohn ont démontré que pour un gaz d'électrons dans un potentiel externe V_{ext} l'énergie totale constitue une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(\vec{r})$:

$$E = E[\rho(\vec{r})] \quad \text{(II-15)}$$

Ce principe établit que la densité électronique contient toute l'information nécessaire pour caractériser complètement le système quantique, rendant superflue la connaissance de la fonction d'onde complète à N corps.

Deuxième théorème :

Ils ont également établi que le minimum de cette fonctionnelle d'énergie coïncide avec l'énergie exacte de l'état fondamental, tandis que la densité électronique qui réalise ce minimum correspond à la densité de l'état fondamental vrai. Les autres observables de l'état fondamental sont également des fonctionnelles de cette densité :

$$E(\rho_0) = \min \{E[\rho]\} \quad (\text{II-16})$$

Où ρ_0 désigne la densité électronique de l'état fondamental.

La fonctionnelle d'énergie totale s'exprime par la relation :

$$E[\rho] = F_{\text{HK}}[\rho] + \int V_{\text{ext}}(\vec{r})\rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (\text{II-17})$$

Avec :

$$F_{\text{HK}}[\rho(\vec{r})] = \langle \psi | T + V | \psi \rangle \quad (\text{II-18})$$

Avec $T[\rho]$: l'énergie cinétique du système, et $V_{ee}[\rho]$: l'énergie d'interaction entre les électrons, toutes deux indépendantes du potentiel extérieur.

Cette fonctionnelle universelle $F_{\text{HK}}[\rho]$ est valable pour tous les systèmes (atome, molécule, solide). Cependant, son expression analytique exacte demeure inconnue. Pour pallier cette limitation, des approximations doivent être introduites, ce qui a conduit au formalisme de Kohn et Sham. Ce dernier fournit le cadre pratique permettant l'application opérationnelle des théorèmes de Hohenberg-Kohn.

II.5.3. Les équations de Kohn et Sham

L'objectif fondamental de la théorie de la fonctionnelle de la densité est de remplacer un système réel de particules en interaction par un système auxiliaire fictif composé de particules indépendantes, tout en conservant la même densité électronique que le système réel. Kohn et Sham [8] ont introduit une méthode permettant de décrire l'énergie totale d'un système électronique en utilisant la densité électronique $\rho(\vec{r})$. Le formalisme de Kohn-Sham exprime la fonctionnelle d'énergie totale selon la décomposition suivante :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + V_{\text{ext}}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II-19})$$

Où :

$T_s[\rho]$: Énergie cinétique du système de référence d'électrons sans interactions.

$E_H[\rho]$: Terme de Hartree, représentant l'interaction électrostatique classique entre les distributions de charge électronique.

$E_{xc}[\rho]$: Fonctionnelle d'échange-corrélation, contenant toutes les contributions quantiques au-delà de l'approximation des électrons indépendants.

$V_{\text{ext}}[\rho]$: Contribution du potentiel externe appliqué au système.

L'énergie de Hartree prend la forme explicite :

$$E_H[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' \quad (\text{II-20})$$

Kohn et Sham ont montré que les orbitales mono-électroniques satisfont l'équation de Schrödinger suivante :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{KS}}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad \text{pour } i = 1, \dots, N \quad (\text{II-21})$$

La densité électronique totale est obtenue en sommant les densités des orbitales occupées :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II-22})$$

Le potentiel effectif de Kohn-Sham $V_{\text{KS}}(\vec{r})$ est défini par :

$$V_{\text{KS}}[\rho(\vec{r})] = V_{\text{ext}}[\rho(\vec{r})] + V_H[\rho(\vec{r})] + V_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II-23})$$

Avec :

$V_H(\vec{r})$: potentiel de Hartree donné par :

$$V_H(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' \quad (\text{II-24})$$

$V_{xc}(\vec{r})$: représente le potentiel d'échange-corrélation obtenu comme la dérivée fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation :

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad \text{(II-25)}$$

La difficulté majeure dans l'approche de Kohn-Sham réside dans l'estimation exacte de l'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho]$, car elle regroupe à la fois :

- La correction quantique liée à l'échange (effet Pauli),
- La corrélation électronique dynamique.

$E_{xc}[\rho]$ est le seul terme inconnu de façon exacte, ce qui oblige à introduire des approximations adaptées à chaque situation (comme LDA, GGA, etc.).

II.5.3.1. La fonctionnelle d'échange-corrélation

La théorie DFT ne spécifiant pas la forme exacte de la fonctionnelle d'échange-corrélation, les approximations développées pour la représenter doivent posséder une universalité suffisante pour s'appliquer à diverses classes de systèmes.

Les interactions électroniques peuvent être décomposées en trois contributions principales [23] :

1. **L'effet d'échange** : (ou corrélation de Fermi) : provenant de l'exigence d'antisymétrie de la fonction d'onde pour un système de fermions identiques. Cet effet, qui interdit à deux électrons de même spin d'occuper la même position, est une conséquence directe du principe d'exclusion de Pauli et est indépendant de la charge des particules. L'approximation de Hartree-Fock capture naturellement cette contribution via l'antisymétrie du déterminant de Slater.

2 - **La corrélation de Coulomb** : résultant de la répulsion électrostatique entre électrons due à leur charge. Contrairement à l'échange, cette corrélation est indépendante du spin électronique. Non prise en compte dans l'approximation de Hartree-Fock, elle se traduit physiquement par une séparation spatiale accrue des électrons, minimisant ainsi leur énergie d'interaction coulombienne.

3 – **La correction de self-interaction** : dans le formalisme de Kohn-Sham, la description des électrons comme particules indépendantes introduit artificiellement une interaction d'un électron avec sa propre densité de charge. Cette correction élimine cette contribution non

physique, garantissant un décompte exact des interactions entre paires électroniques et supprimant les termes énergétiques fictifs. Le formalisme de Kohn-Sham requiert également que la fonctionnelle d'échange-corrélation compense la différence d'énergie cinétique. Bien que les systèmes réel et fictif présentent la même densité électronique, leurs énergies cinétiques diffèrent en raison de la nature indépendante des orbitales de Kohn-Sham. Parmi les approximations développées pour la fonctionnelle d'échange-corrélation, on trouve notamment les approches LDA, GGA, WC-GGA et EV-GGA.

II.5.5. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

Bien que l'approximation de la densité locale (LDA) suppose un potentiel d'échange-corrélation purement local, dépendant uniquement de $\rho(\vec{r})$ en chaque point [24], les systèmes réels présentent généralement des densités électroniques spatialement inhomogènes. L'approximation du gradient généralisé (GGA) a été développée pour remédier à cette limitation en incorporant explicitement la dépendance au gradient de la densité $\nabla\rho(\vec{r})$, qui caractérise les variations spatiales de la densité électronique. Cette approche permet de trouver un compromis entre les effets locaux et les contributions non locales liées aux inhomogénéités de densité [25]. L'énergie d'échange-corrélation dans le formalisme GGA s'exprime par :

$$E_x^{\text{GGA}}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_x[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] d^3\vec{r} \quad (\text{II-26})$$

Où $\varepsilon_x[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|]$ représente la contribution d'échange-corrélation par électron pour une densité électronique inhomogène. De nombreuses paramétrisations de la GGA ont été développées, parmi lesquelles les plus couramment adoptées sont :

- Perdew et al. (1991) [26],
- Perdew et al. (1996), appelée PBE (*Perdew–Burke–Ernzerhof*) [24],
- Perdew et Wang [27] ,
- Perdew (version simplifiée) [28] .

Dans notre étude, nous avons adopté la formulation proposée par Wu et Kohn (WC) [21], qui se distingue par sa transparence conceptuelle et l'absence de paramètres ajustables, ce qui la rend particulièrement adaptée aux études des propriétés structurales.

II.5.6. L'approximation WC-GGA

L'approximation WC-GGA a été développée par Z. Wu et R.E. Cohen [29] comme une amélioration de la GGA pour la description des propriétés structurales des matériaux solides. Cette formulation repose sur une modification de la fonctionnelle d'échange de la PBE [24], tout en respectant les principes fondamentaux de la GGA.

La fonctionnelle WC-GGA présente plusieurs avantages :

- Elle est simple à implémenter,
- Elle est efficace en termes de calcul,
- Elle ne contient aucun paramètre ajusté empiriquement,
- Elle fournit de meilleures prédictions des paramètres structuraux (longueurs de liaison, volumes, etc.) que la PBE classique dans de nombreux cas.

Grâce à ces caractéristiques, la WC-GGA est devenue une alternative fiable à la PBE dans les calculs *ab initio* des structures cristallines, notamment pour les solides covalents, ioniques et semi-conducteurs.

II.5.7. La solution des équations de Kohn-Sham

Les implémentations de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) se distinguent principalement par les formulations spécifiques adoptées pour la densité électronique, le potentiel d'échange-corrélation et les orbitales de Kohn-Sham. Ces formes sont choisies de manière à réduire le coût computationnel, minimiser les efforts numériques, tout en maintenant une précision suffisante dans les calculs des propriétés électroniques et structurales [9]. Une fois la fonctionnelle d'échange-corrélation spécifiée, il reste à résoudre les équations de Kohn-Sham, dont les orbitales sont développées selon une base choisie :

$$\Psi_i(\vec{r}) = \sum_j c_{ij} \phi_j(\vec{r}) \quad (\text{II-27})$$

où :

- c_{ij} désignent les coefficients de combinaison linéaire,
- $\phi_j(\vec{r})$ représentent les fonctions de base (ondes planes, orbitales atomiques, etc. [30]).

La résolution de l'équation (II-33) consiste à déterminer les coefficients c_{ij} qui minimisent l'énergie totale du système. En pratique, cela revient à résoudre une équation séculaire de manière itérative via un schéma auto-cohérent (Self-Consistent Field - SCF) [31].

Cette équation est formulée comme suit :

$$H\vec{c}_i = \varepsilon_i S\vec{c}_i \quad (\text{II-28})$$

Où :

- H : est la matrice hamiltonienne effective
- S : désigne la matrice de recouvrement (nécessaire pour une base non orthogonale)
- ε_i sont les énergies propres associées aux orbitales Ψ_i .

La résolution itérative de cette équation est effectuée pour chaque vecteur d'onde \vec{k} dans le domaine irréductible de la zone de Brillouin, en exploitant les symétries cristallines. [32]. Une fois les coefficients déterminés, les valeurs propres ε_i permettent de recalculer la densité électronique et, par itération, d'atteindre l'auto-cohérence. La formule finale de l'énergie totale, telle que formulée dans la méthode de Kohn-Sham [22], est :

$$E[\rho] = E_{\text{nn}}[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + \sum_{i \in \text{occupié}} \varepsilon_i - \int \rho(\vec{r}) \left[V_{xc}(\vec{r}) + \frac{1}{2} V_H(\vec{r}) \right] d^3\vec{r} \quad (\text{II-29})$$

Où :

- $\sum_i^{occ} \varepsilon_i$: somme des énergies des orbitales occupées
- $E_{xc}[\rho]$: l'énergie d'échange-corrélation,
- $v_{xc}(\vec{r})$: le potentiel d'échange-corrélation,
- $E_H[\rho]$: l'énergie de Hartree (interaction électrostatique classique).

Ainsi, le formalisme de Kohn-Sham en DFT fournit un cadre théorique permettant de déterminer les propriétés électroniques des matériaux avec une exactitude satisfaisante, tout en restant numériquement traitable grâce à l'emploi de fonctionnelles approchées et d'algorithmes de résolution optimisés

II.5.8. La méthode de calcul auto-cohérente de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

La résolution des équations de Kohn-Sham suit un processus auto-cohérent (self-consistante) [31], qui est représentée dans la Figure (II-1). Cette approche repose sur une itération successive jusqu'à l'obtention d'une densité électronique stable respectant un critère de convergence prédéfini. Le calcul commence par une densité $\rho_{\text{in}}^{(i)}(\vec{r})$, généralement supposée ou interpolée, à partir de laquelle on construit le potentiel effectif de Kohn-Sham $V_{\text{KS}}(\vec{r})$:

$$V_{\text{KS}}(\vec{r}) = V_{\text{ext}}(\vec{r}) + V_{\text{H}}[\rho(\vec{r})] + V_{\text{xc}}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II-30})$$

Ce potentiel est ensuite utilisé pour résoudre les équations de Kohn-Sham, donnant accès aux orbitales électroniques $\Psi_i(\vec{r})$ et aux valeurs propres ε_i . Ces orbitales permettent de recalculer une nouvelle densité électronique $\rho_{\text{out}}^{(i)}(\vec{r})$ via :

$$\rho_{\text{out}}^{(i)}(\vec{r}) = \sum_i^{\text{occ}} |\Psi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II-31})$$

Cette densité est ensuite comparée à la densité d'entrée. Si la différence entre les deux est inférieure à un seuil de convergence fixé, le calcul est terminé. Sinon, une nouvelle densité d'entrée est générée par mixage linéaire [33] :

$$\rho_{\text{in}}^{(i+1)} = (1 - \alpha)\rho_{\text{in}}^{(i)} + \alpha\rho_{\text{out}}^{(i)} \quad (\text{II-32})$$

Où :

- α est le paramètre de mixage
- i représente l'indice de l'itération.

Ce cycle d'itération est répété jusqu'à convergence. Le schéma global de cette procédure est présenté dans la Figure (II.1) ci-dessous.

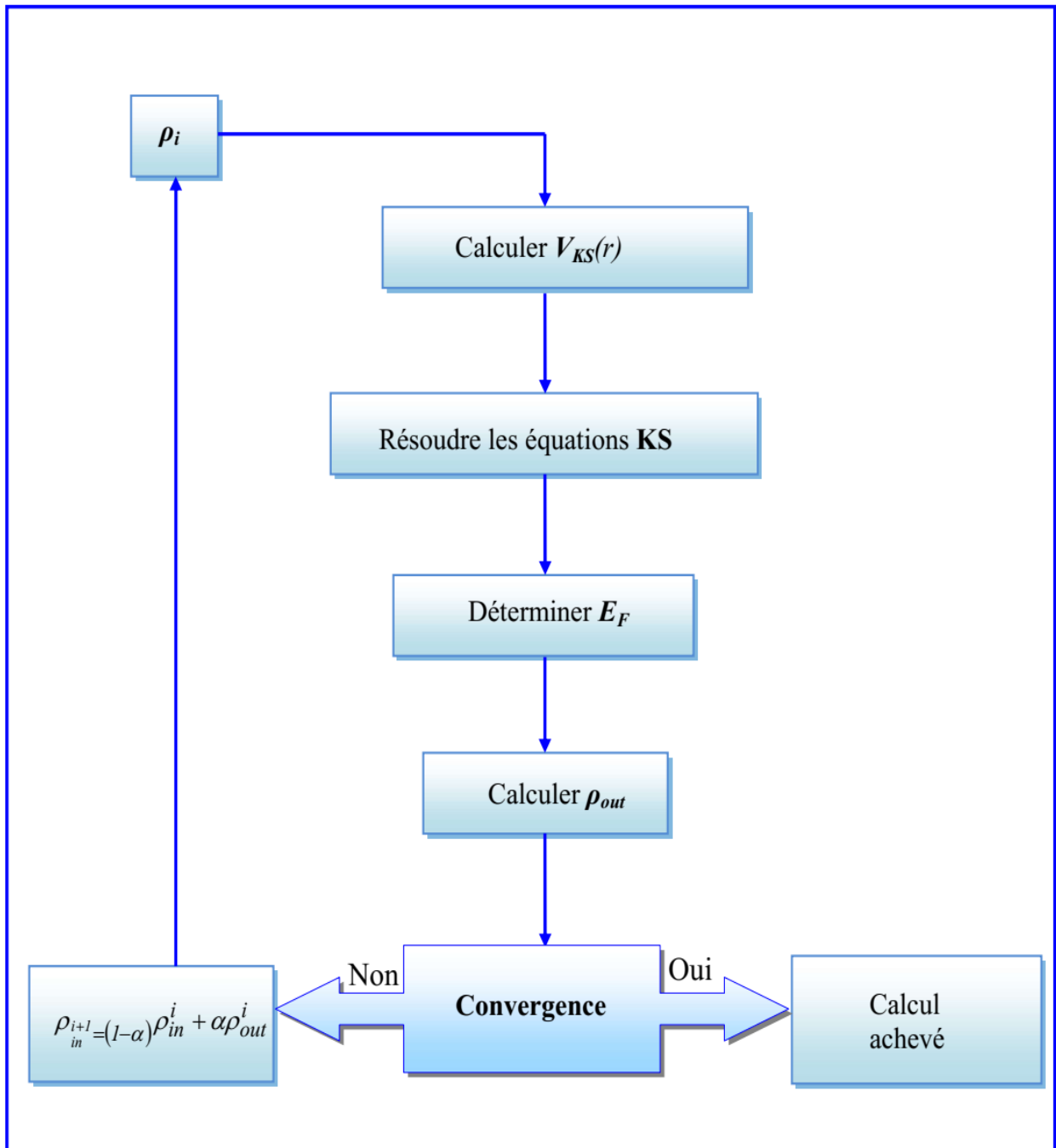


Figure II.1 : Représentation schématique de l'algorithme auto-cohérent en théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Références

- [1] E. Schrödinger, An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules, Physical Review 28, 1049 (1926).
- [2] D. J. Griffiths and D. F. Schroeter, Introduction to Quantum Mechanics, Introduction to Quantum Mechanics (2018).
- [3] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloë, Mécanique quantique, (1973).
- [4] Solid State Physics. Von N. W. Ashcroft und N. D. Mermin; Holt, Rinehart and Winston, New York 1976, XXII, 826 Seiten, \$19,95, Physik in Unserer Zeit 9, 33 (1978).
- [5] A. Szabo and N. Ostlund, Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory, (1996).
- [6] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics Solution Manual, 8th Edition, Wiley 704 (2004).
- [7] A. Fetter and J. Walecka, Quantum theory of many-particle systems, (2012).
- [8] J.-L. Calais, Density-functional theory of atoms and molecules. R.G. Parr and W. Yang, Oxford University Press, New York, Oxford, 1989., Int J Quantum Chem 47, 101 (1993).
- [9] R. M. Martin, Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods, (2004).
- [10] M. Born and R. Oppenheimer, Zur Quantentheorie der Molekeln, Ann Phys 389, 457 (1927).
- [11] F. Bloch, Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern, Zeitschrift Für Physik 52, 555 (1929).
- [12] Michael P. Marder, Condensed Matter Physics, 2nd Edition, Condens Matter Phys 451 (2000).
- [13] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and A. Jorio, Group theory, Group Theory 1 (2008).
- [14] W. Harrison, Electronic structure and the properties of solids: the physics of the chemical bond, (2012).
- [15] Y. Peter and M. Cardona, Fundamentals of semiconductors: physics and materials properties, (2010).
- [16] D. R. Hartree, The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field Part I Theory and Methods, Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society 24, 89 (1928).
- [17] V. Fock, Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems, Zeitschrift Für Physik 61, 126 (1930).
- [18] L. T.-P. of the C. P. Society and U. 1930, A transformation of a formula of Sommerfeld, Cambridge.OrgLH ThomasMathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 1930•cambridge.Org 26, 376 (1930).
- [19] E. Fermi, Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente, Zeitschrift Für Physik 48, 73 (1928).

- [20] P. A. M. Dirac, Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom, Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society 26, 376 (1930).
- [21] P. Hohenberg, W. K.-Phys. Rev, and undefined 1964, Density functional theory (DFT), Nomad.Fhi.Mpg.De (n.d.).
- [22] W. Kohn and L. J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, Physical Review 140, A1133 (1965).
- [23] J. P. Perdew and A. Zunger, Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, APS 23, 5048 (1981).
- [24] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, Phys Rev Lett 77, 3865 (1996).
- [25] A. D. Becke, Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, Phys Rev A (Coll Park) 38, 3098 (1988).
- [26] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais, Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation, Phys Rev B 46, 6671 (1992).
- [27] J. P. Perdew and W. Yue, Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation, Phys Rev B 33, 8800 (1986).
- [28] H. Perdew, J. P., Ziesche, P., & Eschrig, J. P. Perdew in 'Electronic Structure of Solids,' Academie Verlag, Berlin 11, (1991).
- [29] Z. Wu, R. C.-P. R. B. M. and Materials, and undefined 2006, More accurate generalized gradient approximation for solids, APSZ Wu, RE CohenPhysical Review B—Condensed Matter and Materials Physics, 2006•APS 73, (2006).
- [30] D. J. Singh and L. Nordstrom, Planewaves, pseudopotentials and the LAPW method: Second edition, Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method: Second Edition 1 (2006).
- [31] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos, Iterative minimization techniques for *ab initio* total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients, Rev Mod Phys 64, 1045 (1992).
- [32] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, Phys Rev B 13, 5188 (1976).
- [33] P. Pulay, Convergence acceleration of iterative sequences. the case of scf iteration, Chem Phys Lett 73, 393 (1980).

Chapitre III

La Méthode des Ondes Planes Augmentées et
Linéarisées (FP-LAPW)

III.1. La Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (FP-LAPW)

III.1.1. Introduction

Cette partie passe en revue les différentes approches théoriques pour le calcul des structures de bandes, que l'on peut classer comme suit : les méthodes empiriques, fondées exclusivement sur des paramètres ajustés à partir de données expérimentales. Les méthodes semi-empiriques, utilisent des résultats expérimentaux avec des fondements théoriques. Les méthodes de premier principe (ab initio), ne reposent que sur des principes physiques fondamentaux.

III.1.2. Evolution des méthodes DFT : Approches classiques aux techniques linéarisées

Dans cette catégorie, les méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont connu un essor exceptionnel, précisément pour la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps. Trois grandes familles peuvent être distinguées :

1- Les approches reposant sur la combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [1,2] constituant un outil particulièrement pertinent pour l'étude des bandes *d* caractéristiques des métaux de transition.

2- Les techniques basées sur les ondes planes orthogonalisées (OPW) [1,2], donnent d'excellents résultats pour les bandes de conduction ayant un caractère s-p dans les métaux simples

3- Les approches utilisant les ondes planes augmentées (APW) [3,4] ainsi que celles basées sur la fonction de Green selon Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [5,6], conviennent à une large gamme de matériaux.

Afin d'améliorer l'efficacité de calcul de ces méthodes, Andersen et al. [7] a introduit deux approches linéarisées :

- Les Ondes Planes Augmentées Linéarisées (LAPW)
- Les Orbitales de type Muffin-Tin Linéarisées (LMTO)
- En effet, ces techniques ont permis de réduire significativement les temps de calcul, tout en maintenant une exactitude.

La méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave), mise au point par Andersen [8], représente une amélioration directe de la méthode APW (Augmented Plane Wave) initialement

proposée par Slater. Elle se base sur une linéarisation des fonctions de base et l'introduction d'une méthode avancée pour résoudre l'équation de Poisson. Cette amélioration garantit la continuité du potentiel électronique à l'interface entre les sphères Muffin-Tin (MT) et l'espace interstitiel.

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

La méthode FP-LAPW (Ondes Planes Augmentées Linéarisées à Potentiel Total) [8–10] est une implémentation avancée de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Cette approche de premier principe vient couronner l'évolution initiée par la méthode APW de Slater [4,5] et sa version linéarisée (LAPW) [11,12], dont elle incarne la synthèse la plus aboutie.

III.2.1. Méthode des ondes planes augmentées (APW)

On initie par la description de la méthode des ondes planes augmentées (Augmented Plane Wave – APW-) proposée par Slater [3,4].

Cette méthode consiste à décrire le potentiel cristallin et les fonctions d'onde selon l'approximation Muffin-tin, où la cellule unité est divisée en deux types de régions comme suit :

- **Région 1** : À l'intérieur des sphères « muffin-tin » (région proche du noyau atomique), le potentiel est traité comme étant à symétrie sphérique. Par conséquent, les fonctions d'onde y sont identiques à celles d'un atome isolé, c'est-à-dire des fonctions radiales solutions de l'équation de Schrödinger.
- **Région 2** : La région interstitielle (espace entre les sphères MT) se caractérise par un potentiel constant et des fonctions d'onde sous forme d'ondes planes, y présentant des variations lisses. Les deux régions développées dans la méthode APW sont illustrées sur la Figure III-1.

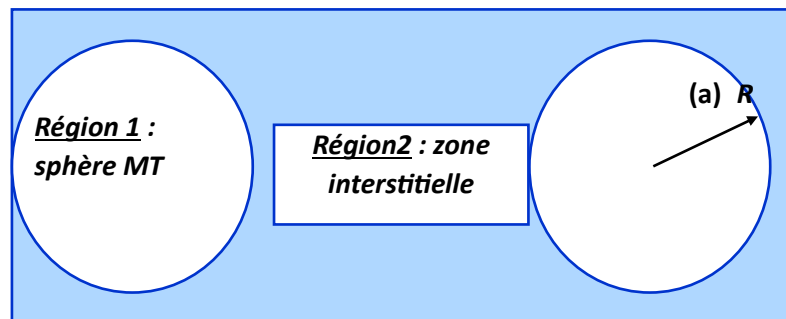


Figure III.1 : Illustration des diverses zones du cristal

La fonction d'onde représentant ces deux zones est exprimée de la manière suivante :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+k)r} & r > R_{MT}(\text{région2}) \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_{MT}(\text{région1}) \end{cases} \quad \text{(III-1)}$$

Où :

R_{MT} : est le rayon de la sphère MT

Ω : représente le volume de la maille unitaire

C_G, A_{lm} : sont les coefficients du développement

Y_{lm} : sont les harmoniques sphériques

$U_l(r)$: sont les fonctions radiales déterminées par la solution régulière de l'équation de Schrödinger qui s'écrit sous la forme :

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

Où :

E_l : est l'énergie de linéarisation

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

Bien que les fonctions radiales (eq. III-2) soient caractérisées par leur orthogonalité avec les états propres du cœur, cette propriété est perdue à la frontière de la sphère [13], comme l'illustre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad \text{(III-3)}$$

Où

U_1, U_2 : représentent les solutions radiales correspondantes énergies E_1 et E_2 , respectivement.

Chapitre III La Méthode des Ondes Planes Augmentées et Linéarisées (FP-LAPW)

Le calcul du recouvrement est effectué à l'aide de la relation (III-3), suivie d'une intégration par parties afin de simplifier l'expression obtenue. La forme de la fonction d'onde, telle que décrite par l'expression (III-1), indique que la fonction $\phi(r)$ peut présenter une discontinuité aux frontières des sphères MT. La résolution de ce problème nécessite de définir les coefficients A_{lm} à partir des coefficients C_G associés aux ondes planes de la région interstitielle. Cette procédure mène, après calculs, à l'expression ci-dessous :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_{MT})} \sum_G C_G j_l(|K + G|R_{MT}) Y_{lm}(K + G) \quad \text{(III-4)}$$

Avec:

R_{MT} : est le rayon de la sphère MT ; l'origine est considérée au centre.

K : le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin

G : le vecteur du réseau réciproque

J_l : est la fonction sphérique de Bessel donnée comme suit :

$$J_l(x) = \sqrt{\frac{\pi}{2x}} j_{l+\frac{1}{2}}(x) \quad \text{(III-5)}$$

Les coefficients A_{lm} sont dérivés des coefficients des ondes planes C_G . Les paramètres E_l assumant le rôle de coefficients variationnels et les fonctions d'onde, identifiées par l'indice G , qui constituent les ondes planes augmentées (APW), sont deux piliers de la méthode APW. Ces dernières présentent une double représentation : une fonction radiale dans la région sphérique et une onde plane dans la région interstitielle. Parmi les défis de la méthode APW, on note :

- 1- Lorsque E_l est considéré comme un paramètre fixe plutôt que variationnel, les APW's servent uniquement de bases, ce qui nécessite la résolution de l'équation séculaire (II-34). Les ondes planes augmentées, présentent deux limitations fondamentales : leur non-orthogonalité, qui génère un chevauchement anormal (S), et leur manque de flexibilité variationnelle dû au choix fixe des E_l . Cette dernière contrainte est particulièrement

problématique, puisqu'elle rend impossible l'obtention des bandes d'énergie par une diagonalisation unique.

- 2- Une seconde difficulté est liée au comportement asymptotique de la fonction $U_l(R_{MT})$ dans l'expression (III-4). Pour certaines valeurs des paramètres E_l , cette fonction s'annule à la frontière des sphères MT, créant une discontinuité problématique entre les ondes planes et les fonctions radiales au voisinage de l'asymptote. Cette situation devient particulièrement critique lorsque les bandes d'énergie approchent de ces asymptotes, compliquant significativement les calculs numériques. Pour remédier à ce problème, diverses modifications ont été apportées à la méthode APW, la plus notable étant celle introduite par Andersen et Koelling [8,14].

En effet, Koelling [8] a proposé une autre approche où les deux fonctions radiales utilisées atteignent une valeur nulle à la frontière de la sphère MT. Les fonctions issues de la résolution de l'équation radiale avec les conditions aux limites correspondantes sont raccordées aux ondes planes de façon à assurer la continuité à la fois des fonctions radiales et de leurs dérivées premières. Andersen [8] a proposé une approche dans laquelle les fonctions radiales $U_l(r)$ et leurs dérivées \dot{U}_l sont rendues continues en les faisant coïncider pour une valeur fixe E_l . Cette modification résout les limitations de la méthode APW et conduit au développement de la méthode LAPW.

III.2.2. Les fonctions de base de la méthode LAPW

Dans un second temps, la méthode LAPW, introduite par Andersen [7], est présentée. Dans cette approche, les fonctions de base à l'intérieur des sphères MT non chevauchantes (où le potentiel présente une symétrie sphérique) sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l(r)$ par rapport à l'énergie [9]. Ces fonctions $U_l(r)$ sont définies de manière similaire à la méthode APW avec E_l fixe selon l'équation (III-2), et la fonction dérivée $\dot{U}_l(r)$ doit satisfaire cette équation :

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

L'ajout des dérivées radiales \dot{U}_l permet d'assurer la continuité non seulement à la surface des sphères MT, mais aussi pour les ondes planes dans la zone interstitielle. Il en résulte la formulation suivante pour les fonctions d'onde :

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

Où :

A_{lm} : Coefficients associés à la fonction $U_l(r)$

B_{lm} : Coefficients associés à la fonction $\dot{U}_l(r)$

Dans la méthode LAPW, les fonctions d'onde sont décrites par des ondes planes dans la région interstitielle, à l'instar de la méthode APW [4]. En revanche, à l'intérieur des sphères MT, on utilise des ondes planes linéairement augmentées (LAPW), plus performantes que les APW. Leur supériorité réside dans le fait que, lorsque l'énergie E_l s'écarte légèrement de l'énergie de bande ε , une combinaison linéaire de LAPW reproduit la fonction radiale avec une meilleure fidélité. Par conséquent, les fonctions radiales peuvent être développées autour de E_l de la manière suivante

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

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

Dans cette méthode, l'erreur introduite dans le calcul est de l'ordre de $(\varepsilon - E_l)^2$ sur la fonction d'onde et de l'ordre de $(\varepsilon - E_l)^4$ sur l'énergie de bande [9].

Nous sommes capables d'obtenir toutes les bandes de valence sur une vaste plage d'énergie avec une seule valeur d' E_l [10]. En cas d'impossibilité, la fenêtre énergétique est scindée en deux segments. Plusieurs déductions sont faites à partir de cette approche [7,9], Cette approche permet d'identifier les fonctions radiales ainsi que leurs dérivées. L'implémentation de la méthode LAPW nécessite le calcul des coefficients A_{lm} et B_{lm} afin de satisfaire les conditions

de continuité de la fonction d'onde et de sa dérivée à la frontière des sphères MT. Cette condition résout le problème asymptotique rencontré avec la méthode APW et permet le calcul des énergies de bandes par une seule diagonalisation. La base à deux fonctions dans les sphères MT (contre une pour l'APW) offre une meilleure précision, avec un paramètre E_l fixe. Les erreurs dans la fonction d'onde étant de l'ordre de $(\varepsilon - E_l)^2$ [9], une sélection de E_l proche du centre de la bande est cruciale ; un raffinement par minimisation de l'énergie totale est proposé dans [15]. Ces stratégies d'optimisation peuvent néanmoins échouer pour certains éléments, tels que les métaux alcalins, en raison de la présence d'états de cœur.

L'orthogonalité entre les fonctions augmentées U_l et les états de cœur confinés dans les sphères n'est rigoureusement vérifiée que lorsque ceux-ci présentent des nombres azimutaux l différents [9]. Dans le cadre de la méthode LAPW, les conséquences de cette orthogonalité imparfaite sont étroitement liées au choix du paramètre E_l [14]. Un chevauchement entre les fonctions de base LAPW et les états de cœur conduit à l'apparition d'états fictifs, appelés bandes fantômes [16], caractérisés par une dispersion faible et une localisation principale à l'intérieur des sphères [17]. Pour éliminer ces bandes fantômes, une solution consiste à introduire un développement en orbitales locales [18], en fixant E_l à la valeur de l'énergie de l'état de cœur correspondant.

III.2.4. Détermination de fonction de base de la méthode LAPW

III.2.4.1. Introduction

Comme indiqué précédemment, les fonctions de base de la méthode LAPW [8] se composent d'ondes planes dans la région interstitielle et de fonctions radiales à l'intérieur des sphères MT, ces dernières étant rigoureusement définies par la continuité de leur fonction et de leur dérivée à la frontière [9].

La synthèse des fonctions de base consiste essentiellement à identifier [11] :

- 1- les fonctions radiales U_l et leurs dérivées \dot{U}_l
- 2- les coefficients A_{lm} et B_{lm}

La détermination du moment angulaire de coupure maximal l_{\max} pour les sphères, à partir du paramètre G_{\max} des ondes planes, découle directement de la condition aux limites [12].

Deux catégories de fonctions radiales peuvent être identifiées : les fonctions non relativistes et les fonctions relativistes, présentées dans les sections suivantes [13].

III.2.4.2. Les fonctions radiales non relativistes

Pour les calculs non relativistes, les fonctions radiales $U_l(r)$ sont solutions de l'équation de Schrödinger radiale, associée à un potentiel sphérique et une énergie de linéarisation E_l donnée. [14].

$$\left\{ \frac{-d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{III-9})$$

Où :

$V(r)$: partie sphérique du potentiel dans la sphère MT correspondant à $l = 0$.

La condition aux limites à satisfaire est $r U_l(0) = 0$.

L'expression de la dérivée par rapport à l'énergie E_l est donnée par :

$$\left\{ \frac{-d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{III-10})$$

Il est nécessaire de résoudre ces équations différentielles sur une grille radiale en appliquant la méthode classique du prédicteur-correcteur. [15]. Cependant, l'équation (III-9) est linéaire, ce qui rend la norme de $U_l(r)$ indéterminée, et $U_l + c U_l$ constitue également une solution, où c est une constante arbitraire. En fait, il est utile d'appliquer la normalisation suivante [9] :

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l^2(r) dr = 1 \quad (\text{III-11})$$

L'orthogonalisation de U_l et de sa dérivé \dot{U}_l est donné par :

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l(r) \dot{U}_l(r) dr = 0 \quad (\text{III-12})$$

Avec ce choix, la norme de $\dot{U}_l(r)$, soit $\left(\left\| \dot{U}_l \right\| \right)$, indique l'ordre de grandeur de l'énergie de linéarisation E_l .

Notamment, les erreurs concernant l'énergie de linéarisation sont tolérables lorsque l'équation (III-13) est satisfaite (ε représente l'énergie de bande).

$$\left\| \dot{U} \right\| |E_l - \varepsilon| \leq 1 \quad \text{(III-13)}$$

Dans le cas où un tel choix s'avère impossible, plusieurs alternatives peuvent être envisagées [16] :

1- L'intervalle d'énergie est divisé en plusieurs fenêtres, et chacune est traitée individuellement avec une énergie de linéarisation spécifique à chaque état.

2- La méthode des orbitales locales offre une flexibilité accrue par rapport à l'approche linéaire standard, en permettant un développement quadratique

3- La taille des sphères est diminuée. Par conséquent, la norme de la dérivée \dot{U}_l est également réduite.

Parmi ces différentes possibilités, les deux premières sont les plus fréquemment adoptées [17]. La dernière option, bien que généralement applicable, conduit à une augmentation significative de la taille de la base, ce qui dépasse souvent les limites imposées par les codes de calcul conventionnels.

III.2.4.3. Les fonctions radiales relativistes

Pour les éléments lourds avec un nombre atomique élevé, l'énergie cinétique devient une grandeur significative, nécessitant la prise en compte de l'effet relativiste. Cet effet concerne uniquement les fonctions radiales à l'intérieur des sphères MT. Son traitement nécessite de substituer aux équations (III-9) et (III-10) les équations de Dirac et leurs dérivées énergétiques, avec conservation des termes relativistes pour les éléments matriciels du hamiltonien. La méthode de Koelling et Harman [20] permet de résoudre ces équations en négligeant le couplage spin-orbite (voir aussi Roskey [4], Wood et Boring[18]Tekeda [19], Macdonald et al. [13]).

La solution de l'équation de Dirac est écrite comme suit :

$$\psi_{\kappa\mu} = \begin{bmatrix} g_{\kappa}\chi_{\kappa\mu} \\ -if_{\kappa}\sigma_r\chi_{\kappa\mu} \end{bmatrix} \quad (\text{III-14})$$

Où :

k : représente le nombre quantique relativiste

$\chi_{\kappa\mu}$: sont les deux composantes spin-orbite

Koelling et Harmon [20] utilisent une nouvelle fonction :

$$\varphi_{\kappa} \equiv \frac{1}{2Mc} g'_{\kappa} \quad (\text{III-15})$$

A l'énergie E , en négligent le terme spin-orbite, la solution est réécrite avec les nombres quantiques lm :

$$\Phi_{lms} = \begin{bmatrix} g_l Y_{lm} \chi_s \\ \frac{i}{2Mc} \sigma_r \left(-g'_l + \frac{1}{r} g_l \sigma \cdot L \right) Y_{lm} \chi_s \end{bmatrix} \quad (\text{III-16})$$

χ_s est la composante spin-orbite non relativiste.

En posant, que $P_l = r g_l$ et $Q_l = r c \varphi_l$, alors l'équation séculaire relativiste devient :

$$P'_l = 2M Q_l + \frac{1}{r} P_l \quad (\text{III-17})$$

$$Q'_l = \frac{-1}{r} Q_l + \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E) \right] P_l \quad (\text{III-18})$$

Tout comme l'équation de Schrödinger non relativiste, ces équations peuvent être résolues numériquement à l'aide de méthodes telles celle du prédicteur-correcteur, avec les conditions aux limites suivantes :

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{Q}{P} = c \frac{[l(l+1)+1-(2Z/c)^2]^{1/2}-1}{2Z/c} \quad (\text{III-19})$$

Le terme de spin-orbite $[-\frac{v'}{4M^2c^2}(k+1)P]$ doit être introduit dans l'équation (III-18). La dérivation par rapport à l'énergie conduit à des équations analogues à celles obtenues dans le cas non relativiste, à savoir :

$$\dot{P}'_l = 2(\dot{M}Q_l + M\dot{Q}_l) + \frac{1}{r}\dot{P}_l \quad (\text{III-20})$$

$$\dot{Q}'_l = \frac{-1}{r}\dot{Q}_l + \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E) \right] \dot{P}_l - \left[\frac{l(l+1)\dot{M}}{2M^2r^2} + 1 \right] P_l \quad (\text{III-21})$$

Les composantes g_l et f_l peuvent être obtenues à partir des définitions de P_l , Q_l et φ_l .

Ces deux composantes contribuent à la fois au calcul de la densité de charge et à l'évaluation des éléments de matrice. Dans l'équation (III-11), la quantité U^2 est alors remplacée par le terme $g^2 + f^2$.

III.2.4.4. Le potentiel électrostatique

Le potentiel total des équations de Kohn-Sham se compose de deux contributions principales : le potentiel d'échange-corrélation $V_{xc}(r)$ et le potentiel coulombien $V_c(r)$. Ce dernier résulte de la superposition du potentiel de Hartree $V_H(r)$ - déterminé par la résolution de l'équation de Poisson à partir de la densité électronique et du potentiel nucléaire

$$\nabla^2 V_c(r) = 4\pi\rho(r) \quad (\text{III-22})$$

Dans la méthode FP-LAPW, la résolution de cette équation s'effectue séparément dans les deux régions - interstitielle et muffin-tin - avec une condition de continuité pour le potentiel et son gradient aux frontières.

La résolution détaillée de cette équation, incluant le développement multipolaire et l'utilisation des fonctions de Bessel, est décrite dans la littérature [21–26].

III.3. Le concept de la méthode FP-LAPW

Dans l'approche FP-LAPW, le potentiel et la densité de charge sont décrits séparément dans chaque région : décomposés en harmoniques du réseau au sein des sphères atomiques, et en séries de Fourier dans la zone interstitielle. Cette représentation duale garantit la continuité du potentiel à la surface des sphères MT et conduit au développement suivant [27]:

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r \in S \\ \sum_k V_k e^{ikr} & r \in I \end{cases} \quad (\text{III-23})$$

Étant donné que la variable r est défini à l'intérieur de la cellule unité, la densité de charge peut, de manière analogue, s'exprimer sous la forme suivante:

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r \in S \\ \sum_K \rho_K e^{iKr} & r \in I \end{cases} \quad (\text{III-24})$$

III.4. Le code de calculs Wien2k

Dans notre recherche, nous avons utilisé le code de calcul Wien2k_2011, qui est une version de la méthode FP-LAPW. Développé par Blaha, Schwartz et Luiz [28], ce code a été appliqué avec succès dans plusieurs domaines : les gradients de champ électrique [29,30], les systèmes supraconducteurs à haute température, l'étude des minéraux, les surfaces des métaux de transition [31], les oxydes non ferromagnétiques [32], ainsi que jusqu'aux systèmes moléculaires [33]. Le code Wien2k est constitué d'un ensemble de programmes autonomes qui sont connectés par le SCRIPT C-SHEL. La Figure III-3 illustre l'ordre et la fonction des divers programmes de Wien2k. Les étapes successives nécessaires pour effectuer un calcul [initialisation et cycle auto-cohérent (scf)] sont respectivement les suivantes :

NN : est un logiciel conçu pour vérifier que les sphères ne se chevauchent pas.

LSTART : Ce programme génère les densités atomiques initiales et détermine le traitement des différentes orbitales, y compris les états de cœur (qu'ils soient décrits par des orbitales locales ou non), dans le calcul des structures de bandes.

SYMMETRY : Le logiciel met en œuvre les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel associé à chaque site atomique, construit le développement en harmoniques du réseau via l'expansion LM, et génère les matrices de rotation locale

KGEM : Il établit une grille de points \mathbf{k} régulièrement espacés à l'intérieur de la zone de Brillouin.

DSTART : Il génère la densité électronique initiale du cycle d'auto-cohérence (SCF) en superposant les densités atomiques calculées par le module **LSTART**. Un cycle auto-cohérent est ensuite lancé et itéré jusqu'à atteindre le critère de convergence

Chapitre III La Méthode des Ondes Planes Augmentées et Linéarisées (FP-LAPW)

requis.

Ce processus comprend les étapes suivantes :

LAPW0 : génère le potentiel à partir de la densité électronique calculée par **DSTART**.

LAPW1 : calcule les bandes de valence ainsi que les valeurs propres et vecteurs propres correspondants.

LAPW2 : Calcule les densités de valence pour les vecteurs propres.

LCORE : Evalue les états du cœur et leurs densités associées.

MIXER : Combine les densités d'entrée et de sortie afin d'améliorer la convergence du cycle auto-cohérent.

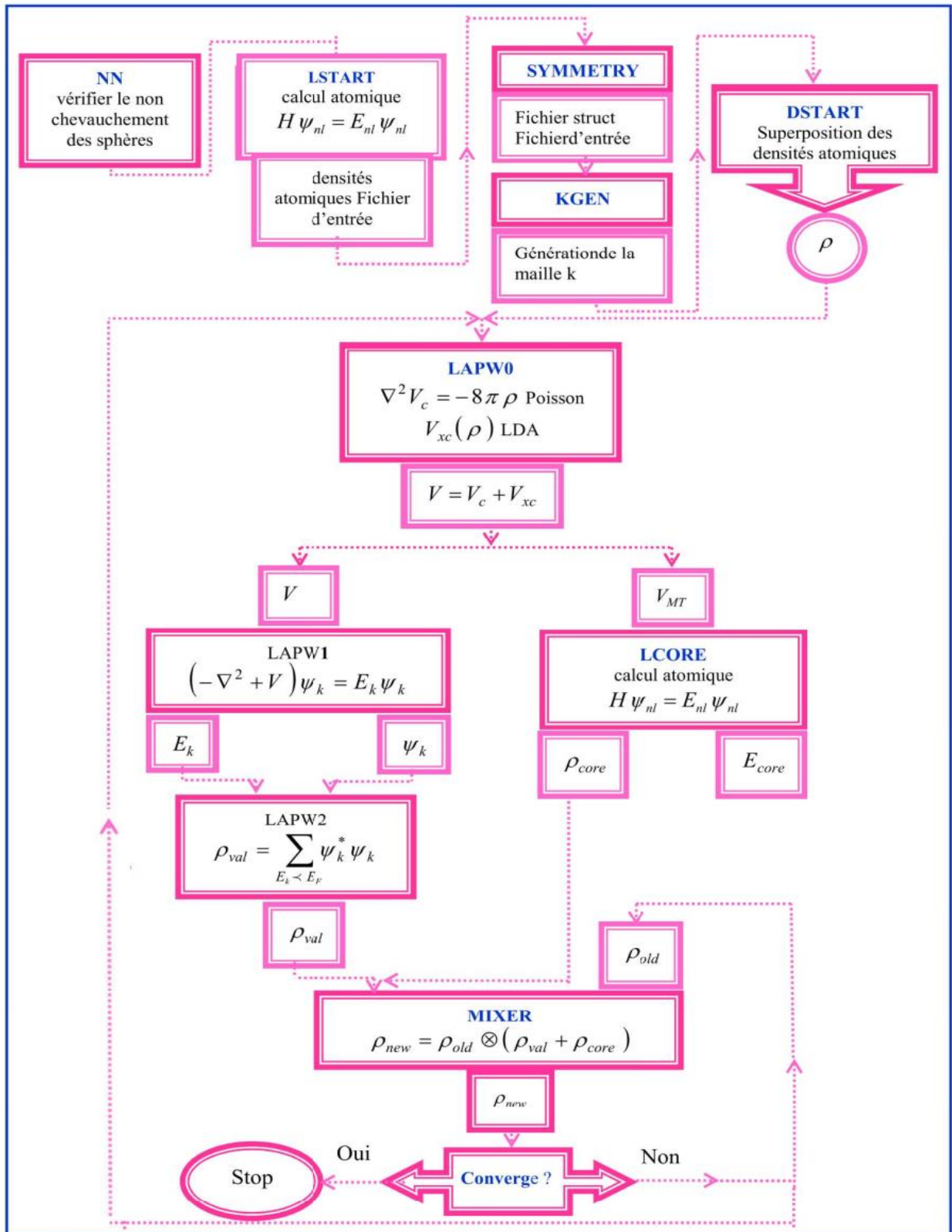


Figure II.2 Algorithme du code Wien2k.

Références

- [1] C. Herring, A New Method for Calculating Wave Functions in Crystals, *Physical Review* 57, 1169 (1940).
- [2] J. C. Slater, *Quantum Theory of Molecules Solids*, 3, (1967).
- [3] J. C. Slater, Wave Functions in a Periodic Potential, *Physical Review* 51, 846 (1937).
- [4] F. Rosicky, P. Weinberger, and F. Mark, Relativistic scattered-wave theory by means of the elimination method, *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics* 9, 2971 (1976).
- [5] J. Korringa, On the calculation of the energy of a Bloch wave in a metal, *Physica* 13, 392 (1947).
- [6] F. S. Ham and B. Segall, Energy Bands in Periodic Lattices—Green's Function Method, *Physical Review* 124, 1786 (1961).
- [7] O. K. Andersen, Linear methods in band theory, *Phys Rev B* 12, 3060 (1975).
- [8] D. D. Koelling and G. O. Arbman, Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method: application to copper, *Journal of Physics F: Metal Physics* 5, 2041 (1975).
- [9] D. Singh, *Planes Waves, Pseudopotentials and the LAPW* (Kluwer Academic, Boston, 1994).
- [10] M. Weinert, E. Wimmer, and A. J. Freeman, Total-energy all-electron density functional method for bulk solids and surfaces, *Phys Rev B* 26, 4571 (1982).
- [11] D. J. Singh and L. Nordstrom, *Planewaves, pseudopotentials and the LAPW method: Second edition*, *Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method: Second Edition* 1 (2006).
- [12] E. Sjöstedt, L. Nordström, and D. J. Singh, An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method, *Solid State Commun* 114, 15 (2000).
- [13] A. H. MacDonald, W. E. Pickett, and D. D. Koelling, A linearised relativistic augmented-plane-wave method utilising approximate pure spin basis functions, *Journal of Physics C: Solid State Physics* 13, 2675 (1980).
- [14] T. Loucks and J. C. Slater, *Augmented Plane Wave Method: A Guide to Performing Electronic Structure Calculations*, *Phys Today* 20, 92 (1967).
- [15] B. V. Noumerov, A Method of Extrapolation of Perturbations, *Mon Not R Astron Soc* 84, 592 (1924).
- [16] L. Nordström, G. K. H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, and E. Sjöstedt, Efficient linearization of the augmented plane-wave method, *Phys Rev B* 64, 195134 (2001).
- [17] D. Singh, Ground-state properties of lanthanum: Treatment of extended-core states, *Phys Rev B* 43, 6388 (1991).
- [18] J. H. Wood and A. M. Boring, Improved Pauli Hamiltonian for local-potential problems, *Phys Rev B* 18, 2701 (1978).

- [19] T. Takeda, Linear methods for fully relativistic energy-band calculations, *Journal of Physics F: Metal Physics* 9, 815 (1979).
- [20] D. D. Koelling and B. N. Harmon, A technique for relativistic spin-polarised calculations, *Journal of Physics C: Solid State Physics* 10, 3107 (1977).
- [21] John David Jackson, *Classical Electrodynamics*, 3rd Edition (Wiley, 1998).
- [22] M. Weinert, Solution of Poisson's equation: Beyond Ewald-type methods, *J Math Phys* 22, 2433 (1981).
- [23] P. Blaha, K. Schwarz, and P. H. Dederichs, First-principles calculation of the electric-field gradient in hcp metals, *Phys Rev B* 37, 2792 (1988).
- [24] Milton Abramowitz and Irene A. Stegun, *Handbook of Mathematical Functions With Formulas, Graphs, and Mathematical Tables* (Dover Publications, 1964).
- [25] J. M. Soler and A. R. Williams, Simple formula for the atomic forces in the augmented-plane-wave method, *Phys Rev B* 40, 1560 (1989).
- [26] P. M. Morse and H. Feshbach, *Methods of Theoretical Physics* (Technology Press, 1946).
- [27] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, and A. J. Freeman, Full-potential self-consistent linearized-augmented-plane-wave method for calculating the electronic structure of molecules and surfaces O₂ molecule, *Phys Rev B* 24, 875 (1981).
- [28] P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, *WIEN97 User's Guide*.
- [29] P. Blaha and K. Schwarz, Electric field gradient in Cu₂O from band structure calculations, *Hyperfine Interact* 52, 153 (1989).
- [30] P. Dufek, P. Blaha, and K. Schwarz, Determination of the Nuclear Quadrupole Moment of ⁷⁵Fe, *Phys Rev Lett* 75, 3545 (1995).
- [31] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, Charge distribution and electric-field gradients in YBa₂Cu₃O_{7-x}, *Phys Rev B* 42, 2051 (1990).
- [32] B. Winkler, P. Blaha, and K. Schwarz, Ab initio calculation of electric-field-gradient tensors of forsterite, *American Mineralogist* 81, 545 (1996).
- [33] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, and M. Scheffler, Frustrated H-Induced Instability of Mo(110), *Phys Rev Lett* 74, 1387 (1995).

Chapitre IV

Résultats et discussion

IV.1 Introduction

Ce chapitre présente une analyse détaillée des résultats relatifs aux propriétés structurales, électroniques et optiques des composés chalcopyrites $XSiP_2$. ($X = Mg, Zn, Cd$) sous l'effet de la pression. L'étude vise particulièrement à évaluer la stabilité des différentes phases considérées, à savoir la chalcopyrite ($E1_1$), la NaCl (B1) et la wurtzite (B4). Ces composés, déjà connus pour leurs applications technologiques variées, révèlent sous pression des comportements complexes qui méritent une attention particulière.

Nous discuterons d'abord les variations des paramètres structuraux et des énergies totales, permettant d'identifier les pressions critiques de transition de phase et d'établir un ordre de stabilité entre les structures. Ensuite, l'analyse sera étendue aux propriétés électroniques et optiques, afin de mettre en évidence l'impact de la pression et du changement structural sur les largeurs de bande interdite et les réponses optiques.

Ainsi, ce chapitre combine calculs *ab initio* et interprétation physique afin d'apporter une compréhension détaillée des mécanismes de transition ainsi que des propriétés émergentes de ces composées.

IV.2 Détails de calcul

Cette section décrit la procédure employée pour identifier les propriétés des composés $XSiP_2$. L'analyse utilise l'approche « FP-LAPW » telle qu'elle est mise en œuvre dans le code WIEN2K [1,2], qui est reconnu pour son efficacité et sa fiabilité [3]. Dans le cadre de la DFT, la fonction d'échange-corrélation est abordée en utilisant l'approximation de gradient généralisée (GGA) de Wu-Cohen (WC). [4]. WC-GGA offre une précision accrue pour les propriétés structurales par rapport à d'autres fonctions GGA. Elle anticipe avec une plus grande précision les paramètres réticulaires à l'équilibre et le module de compressibilité pour une large gamme des matériaux. [5]. Par ailleurs de la méthode WC-GGA, la méthodologie Becke-Johnson modifiée (mBJ) proposée par Tran-Blaha [6,7] a été utilisée pour calculer la structure de bande électronique des composés ci-dessus. Le potentiel mBJ reproduit efficacement la structure en pallier et la discontinuité de la dérivée du potentiel d'échange exact. Ce résultat est significatif car il n'utilise que des quantités semi-locales. Par conséquent, le potentiel mBJ semilocal et indépendant de l'orbite capture les caractéristiques essentielles des potentiels dépendants de l'orbite (tels que les fonctionnels hybrides) et fournit des prédictions plus précises

Chapitre IV Résultats et discussion

des bandes d'énergie. Par conséquent, les bandes interdites calculées des matériaux correspondent bien aux données expérimentales.

Cette précision est la raison pour laquelle le potentiel mBJ a été choisi pour ces calculs. La corrélation électronique a été prise en compte dans cette approche puissante pour améliorer les résultats associés aux bandes interdites des semi-conducteurs. Dans la technique FP-LAPW, la cellule unitaire est divisée en sphères Muffin-Tin distinctes, centrées sur les sites atomiques et ne se chevauchant pas, ainsi qu'en une région interstitielle. Dans ces sphères Muffin Tin, le développement en harmoniques sphériques offre une description unifiée et cohérente des densités de charge électronique, des fonctions d'onde et des potentiels électroniques associés. En associant des ondes planes dans les zones interstitielles avec des fonctions de type atomique à l'intérieur des sphères Muffin-Tin, FP-LAPW fournit une description flexible et très précise des électrons de cœur et de valence, ce qui la rend très appropriée pour une large gamme de matériaux.

Les rayons de muffin-tin (R_{MT}) ont été choisis pour améliorer la convergence énergétique. Pour les atomes de Mg, Cd, Zn, Si et P, les rayons muffin-tin (R_{MT}) désignés sont respectivement de 2.3, 2.5, 2.24, 1.94 et 1.97 unités atomiques (u.a.). À l'intérieur de ces sphères atomiques, les fonctions d'onde ont été étendues à $l_{max} = 10$, dans la région interstitielle, une base d'ondes planes est utilisée, avec une énergie de coupure déterminée par le produit $R_{MT} \times K_{max} = 8$ où R_{MT} désigne le plus petit rayon des sphères atomiques et le paramètre K_{max} représente la norme du plus grand vecteur d'onde inclus dans l'expansion des ondes planes. Parallèlement, le vecteur de coupure pour la densité de charge G_{max} a été fixée à une valeur de $12 \text{ (Ry)}^{1/2}$ en densité de charge. La série de Fourier a ensuite été appliquée pour obtenir les résultats de calcul souhaités. L'intégration dans la zone de Brillouin a été réalisée selon la méthode des tétraèdres, avec un maillage de 40 points-k dans sa partie irréductible. La convergence des calculs auto-cohérents a été considérée comme atteinte lorsque la variation de l'énergie totale entre deux itérations successives est devenue inférieure à 10^{-5} Ry.

IV. 3 Propriétés Structurales des composés à étudier

IV.3.1 Stabilité des phases structurales

Pour mieux comprendre les transitions de phases structurelles observées dans le $XSiP_2$ ($X = \text{Mg, Zn, Cd}$), nous avons considéré différentes phases possibles comme la chalcopyrite ($E1_1$),

Chapitre IV Résultats et discussion

NaCl (B1,) et la wurtzite (B4). La visualisation des différentes phases est présentée dans la figure IV.1 (sous forme de prototypes)

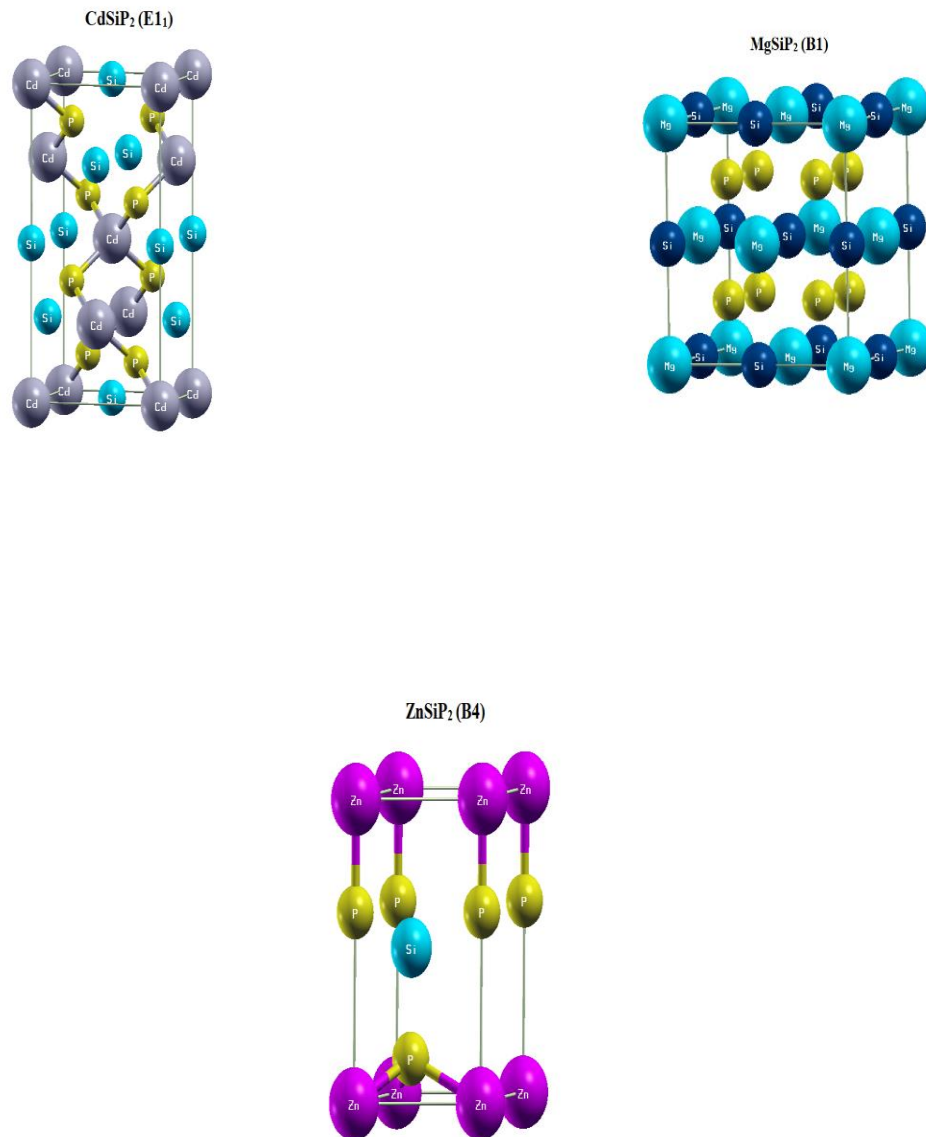


Figure IV.1 Structures cristallines de CdSiP₂ en phase chalcopyrite (E1₁), MgSiP₂ en phase NaCl (B1) et ZnSiP₂ en phase wurtzite (B4) comme prototypes.

Chapitre IV Résultats et discussion

Il est à noter, le calcul des propriétés structurales se déroule en trois grandes étapes à savoir :

a. Génération de la structure (Struct-Gen) :

La première étape consiste à créer le fichier de structure de référence. Ce dernier rassemble l'ensemble des données microscopiques de la chalcopyrite, incluant le nombre d'atomes, le type de structure cristallographique, le groupe d'espace, les paramètres de maille, les positions atomiques et les rayons muffin-tin de chaque espèce chimique.

b. Initialisation :

Une série de routines procède ensuite à la validation de paramètres critiques pour l'initialisation du calcul. Cette étape vérifie l'alignement atomique, la cohérence des symétries, la séparation énergétique cœur-valence, la valeur $R_{MT} \cdot K_{MAX}$, le choix du nombre de points k , le potentiel d'échange-corrélation et génère la densité électronique initiale (DSTART).

c. Optimisation :

Cette phase comprend quatre sous-étapes :

*Optimisation du volume (c/a constant) :

On fait varier le volume (V) de la maille primitive (compression/dilatation) et on étudie l'évolution de l'énergie totale E_{tot} , afin de déterminer le volume d'équilibre.

*Optimisation du rapport c/a (V constant) :

À volume fixe, on modifie le rapport c/a et on ajuste la courbe énergie vs. c/a à une fonction quadratique pour en extraire la valeur optimale.

*Optimisation du paramètre interne u :

On utilise la commande « min position » pour obtenir le paramètre u correspondant à la position atomique d'équilibre.

*Optimisation finale du volume :

L'énergie est recalculée en fonction du volume afin d'affiner le paramètre réticulaire à l'équilibre et de déterminer le module de compressibilité ainsi que sa dérivée première. Les points $E_{tot}(V)$

Chapitre IV Résultats et discussion

calculés sont ajustés à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan. [8] qui s'exprime par l'équation suivante :

$$E(V) = \frac{B_0 V}{B'_0} \left[\frac{\left(\frac{V_0}{V}\right)^{B'_0}}{B'_0 - 1} - 1 \right] + cste \quad (\text{IV-1})$$

Où :

V_0 : est le volume d'équilibre.

B_0 : est le module de compressibilité à l'équilibre.

B'_0 : est la dérivée première de B_0 par rapport à la pression.

Le paramètre de maille à l'équilibre correspond au volume V_0 au minimum de la courbe $E_{\text{tot}}(V)$.

Le module de compressibilité B_0 est défini par la relation :

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

La figure IV.2 montre les courbes $E(V)$ des matériaux étudiés pour les structures considérées. La stabilité d'une phase est évaluée à partir de la position de son minimum d'énergie sur la courbe énergie-volume ($E-V$), en accord avec le principe de stabilité thermodynamique. D'après la figure 2, la structure chalcopirite est plus stable pour ces composés que les autres structures. Ce résultat est en accord avec ceux disponibles dans la littérature [9–11]. Des recherches antérieures ont démontré que les composés semi-conducteurs de structure chalcopirite subissent des transformations induites par la pression, passant d'une coordination tétraédrique sous faible pression à des phases cubiques plus compactes avec une coordination octaédrique [12–15].

Chapitre IV Résultats et discussion

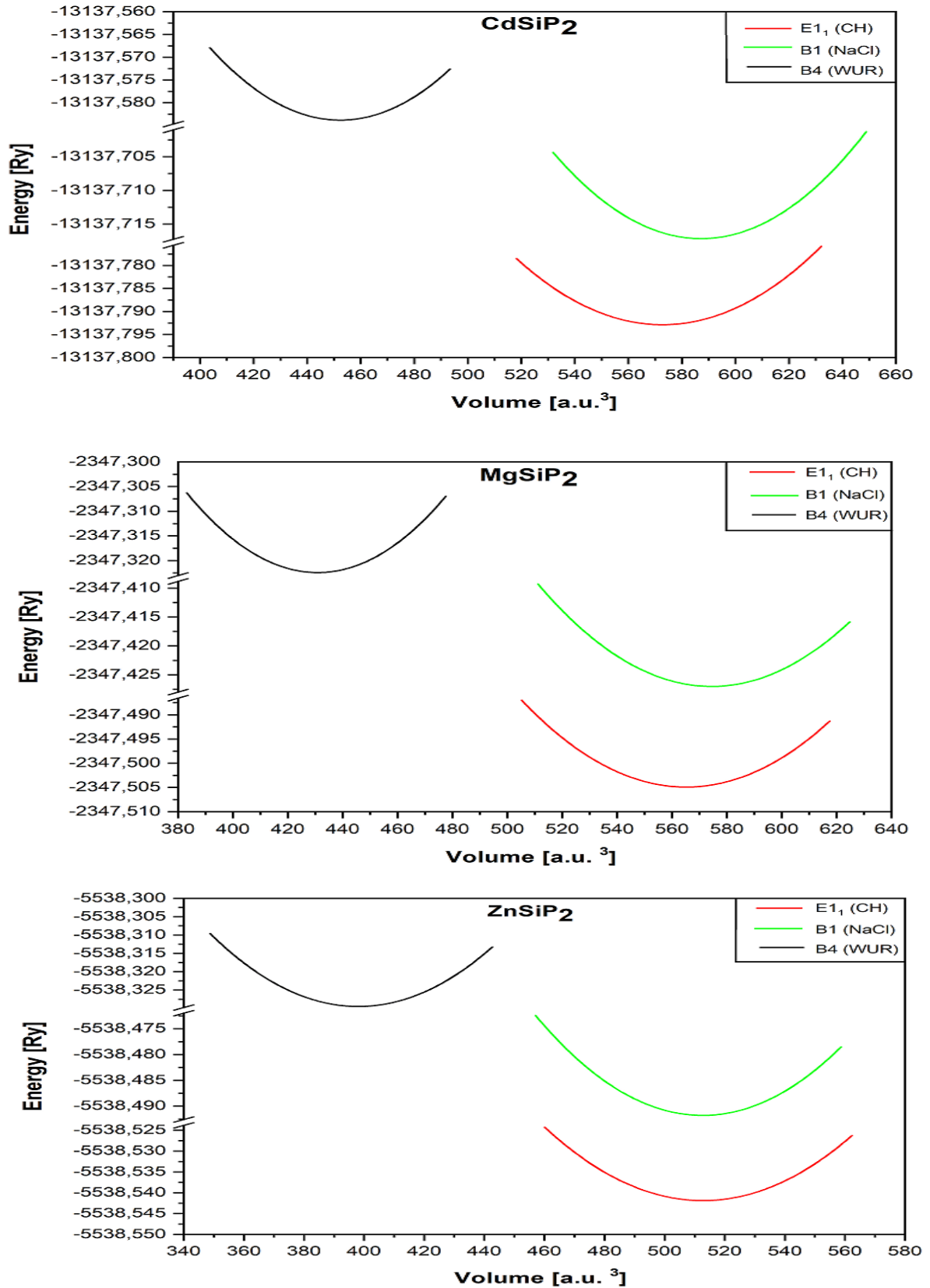


Figure IV.2: Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les phases chalcopyrite

Chapitre IV Résultats et discussion

(CH), chlorure de sodium (NaCl) et wurtzite (WUR) pour les composés CdSiP₂, MgSiP₂ et ZnSiP₂.

Au cours de ce changement de phase, lorsque les cations sont répartis de manière aléatoire entre les sites octaédriques, un désordre caractérisé par la structure NaCl émerge dans la majorité de ces composés. En raison de la taille plus grande de la structure de coordination tétraédrique par rapport à celle octaédrique, la compression provoque un rapprochement des atomes entre eux., ce qui conduit à l'obtention d'une coordination octaédrique. Bien qu'il soit possible d'induire la structure wurtzite à des pressions plus élevées, cette configuration manque de stabilité à température ambiante. L'application de l'équation d'état de Murnaghan pour ajuster les énergies totales calculées permet de déterminer les paramètres structuraux optimisés [8].

La méthode WC-GGA est employée pour déterminer les constantes de réseau à l'équilibre (a et c), le rapport c/a, le module de compressibilité (B) ainsi que sa dérivée par rapport à la pression (B') pour chaque composé dans les structures étudiées. Ces résultats sont ensuite comparés aux données expérimentales et théoriques pertinentes, regroupées dans le tableau VI.1. Pour toutes les phases considérées, Un bon accord a été trouvé entre les valeurs prédites des constantes de réseau (a, c) et celles obtenues par l'expérience et la théorie disponibles dans la littérature.

Les résultats sont obtenus pour la première fois pour la phase wurtzite, et nous espérons qu'ils motiveront les scientifiques à entreprendre des recherches dans ce domaine. Concernant la structure chalcopyrite, la constante de réseau déterminée (a) est supérieure de 0,38% et 0,052% aux mesures expérimentales [16,17] pour MgSiP₂ et CdSiP₂, respectivement, alors qu'elle est inférieure à 0,68% pour la valeur expérimentale pour ZnSiP₂ [18]. La constante de réseau calculée (c) est inférieure de 0,74%, 0,82% et 0,41% aux valeurs mesurées pour MgSiP₂, CdSiP₂ et ZnSiP₂, respectivement. La légère sous-estimation (surestimation) de nos constantes de réseau calculées par rapport aux constantes mesurées est due à l'utilisation du WC-GGA, qui est connu pour donner des constantes de réseau proches de l'expérience [19]. En ce qui concerne le module de compressibilité (B), nos valeurs calculées sont plus élevées que les valeurs rapportées pour les trois composés ; cependant, pour CdSiP₂, la valeur expérimentale du module de compressibilité est plus élevée que les valeurs théoriques [20].

Chapitre IV Résultats et discussion

Tableau IV.1 Constantes de réseau calculées a, c, rapport c/a, paramètre interne u, module de compressibilité B et sa première dérivée de pression B' pour les composés MgSiP₂, CdSiP₂, ZnSiP₂ dans les structures de (CH), de (NaCl) et de (Wur) comparés aux résultats théoriques et expérimentaux précédents lorsqu'ils étaient disponibles

Composés	a(Å)	c(Å)	c/a	u	B(GPa)	B'
Chalcopyrite (E1₁)						
MgSiP₂	5.74	10.04	1.75	0.293	79.93	4.28
	5.748 ^a		1.78 ^a			
	5.768 ^b	10.202 ^b	1.76 ^b		75.161 ^b	4.272 ^b
	5.733 ^c	10.242 ^c				
	5.852 ^d	10.422 ^d	1.781 ^d	0.297 ^d		
	5.798 ^e	10.437 ^e	1.80 ^e		75.715 ^e	
	5.439 ^f	9.681 ^f		0.292	73.29 ^f	3.82 ^f
	Exp Exp	5.718 ^g 5.72 ^h	10.115 ^g 10.120 ^h	1.768 ^g 1.769 ^h		
CdSiP₂	5.69	10.35	1.82	0.293	83.99	4.68
	5.726 ⁱ	10.53 ⁱ	1.839 ⁱ		75.77 ⁱ	3.46 ⁱ
	5.619 ^j	10.333 ^j	1.839 ^j		97 ^j	3.15 ^j
	5.75 ^k	10.58 ^k	1.84 ^k	0.294 ^k	75.55 ^k	4.60 ^k
	Exp	5.687 ^m	10.436 ^m		82.36 ^l 97±15 ⁿ	
ZnSiP₂	5.37	10.41	1.94	0.266	94.43	4.37
	5.40 ^o	10.50 ^o	1.94 ^o	0.268 ^o	86.29 ^o	4.16 ^o
	5.429 ^k	10.532 ^k	1.94 ^k	0.271 ^k	84.28 ^k	4.42 ^k
	5.398 ^p	10.435 ^p	1.933 ^p	0.267 ^p	79.30 ^p	4.77 ^p
	5.40 ^q	10.438 ^q				
	Exp	5.407 ^r	10.453 ^r	1.93 ^r		
	Exp	5.399 ^s	10.437 ^s	1.933 ^s	0.269 ^s	
NaCl (B1)						
MgSiP₂	6.13	-	-		77.66	3.76
	6.36 ^k				72.20 ^k	3.80 ^k
	6.32 ^e				82.24 ^e	
CdSiP₂	6.43	-	-		85.01	4.49
	6.50 ^k				80.51 ^k	4.21 ^k
	6.57 ^e				84.07 ^e	
ZnSiP₂	6.15	-	-		94.27	4.69
	6.21 ^k				82.28 ^k	4.54 ^k
	6.21 ^e				90.62 ^e	
	6.20 ^o				83 ^o	4.45 ^o
Wurtzite (B4)						
MgSiP₂	3.93	6.28	1.60	0.383	69.83	4.37
CdSiP₂	3.99	6.26	1.57	0.389	74.80	4.26
ZnSiP₂	3.78	6.04	1.60	0.370	89.89	4.29

^aRef [21], ^b Ref [22], ^c Ref [23], ^d Ref [24], ^e Ref [10], ^f Ref [21], ^gRef [16], ^h Ref [25], ⁱ Ref [26], ^j Ref [27], ^k Ref [9], ^l Ref [28], ^mRef [17], ⁿRef [20], ^oRef [29], ^pRef [30], ^qRef [31], ^rRef [18], ^sRef [32]

Chapitre IV Résultats et discussion

Le tableau IV.1 montre également que notre paramètre interne u calculé est proche des résultats théoriques rapportés. Dans la structure cubique B1, la valeur de la constante de réseau (a) est légèrement plus basse que celles obtenues par des calculs théoriques. [9,10,29]. Les valeurs mesurées pour le module de compressibilité des trois composés sont supérieures aux valeurs théoriques précédemment établies. [9] et sont assez proches de celles de la Référence [10].

Nos calculs théoriques sont effectués à une température $T=0$ et une pression $P=0$, en supposant une structure cristalline idéale. En revanche, les mesures expérimentales sont effectuées à différentes températures et pressions sur des matériaux réels contenant des défauts et des impuretés. Ces conditions entraînent des divergences entre nos calculs théoriques et les mesures expérimentales en ce qui concerne les constantes de réseau et le module d'élasticité. Par rapport à d'autres prédictions théoriques, la différence peut être due à un modèle de calcul différent et aux approches utilisées dans chaque étude. Le tableau 1 met en évidence une observation importante : les structures chalcopirite et NaCl de ces composés présentent une valeur de module apparent quasi identique. Cela suggère que la phase à haute pression partage une compressibilité similaire avec la phase tétragonale à l'ambiante.

IV3.2. Transition de phase structurale

Cette partie examine l'éventualité d'une transition de phase structurale au sein des composés $XSiP_2$. Sous l'effet de paramètres thermodynamiques et compositionnels spécifiques, le matériau se distingue par une organisation atomique aux propriétés intrinsèques définies, que nous appelons phase. Lorsque la pression est appliquée, la distance entre les atomes diminue, les forces interatomiques sont altérées, et l'énergie libre de Gibbs de la configuration atomique se modifie. À un certain niveau de pression, il devient avantageux pour le matériau de réorganiser sa structure atomique afin de minimiser l'énergie libre de Gibbs. On dit alors qu'une transition de phase induite par la pression. La pression modifie les structures électroniques en induisant des changements dans les largeurs de bande interdite et les dispersions de bandes – des effets qui résultent de l'évolution des distances interatomiques, des forces de liaison et des symétries cristallines. Ces transformations électroniques affectent la stabilité relative des différentes phases. La pression de transition de la phase chalcopirite vers les phases NaCl et wurtzite est déterminée à partir de l'égalité des énergies libres de Gibbs (G) entre les phases, selon la relation fondamentale :

Chapitre IV Résultats et discussion

$$G = E + PV - TS \quad (\text{IV.3})$$

Dans cette expression, E désigne l'énergie interne totale du système, P la pression appliquée, V le volume, S l'entropie vibrationnelle, et T la température absolue. La relation mentionnée dans l'équation (1) se simplifie en enthalpie ($H = E + PV$) car les calculs DFT sont effectués au zéro absolu ($(T = 0\text{K})$) [33]. La structure stable à une pression spécifique est identifiée comme celle ayant la valeur d'enthalpie la plus basse. La pression de transition pour les phases étudiées est alors déterminée en égalisant les enthalpies des deux phases à l'aide de la relation enthalpique mentionnée précédemment.

Les figures IV.3 et IV.4 montrent comment l'enthalpie varie en fonction de la pression pour diverses structures des composés $X\text{SiP}_2$. Le croisement des courbes dans les figures indique une transition structurale d'une phase à l'autre. Le tableau 2 résume les données de la pression de transition obtenues à partir de nos calculs et correspondant aux transitions de phase. Le tableau IV. 2 révèle clairement que notre pression de transition calculée (pour CH-B1) pour ZnSiP_2 est en accord avec les mesures expérimentales [11]. En revanche, par rapport aux résultats théoriques, elle est légèrement supérieure à celle obtenue dans l'étude rapportée dans la référence [9] et demeure légèrement inférieure à la valeur indiquée dans la référence [29]. Pour la même transition, Ouahrani et al ont déterminé une valeur de pression de transition [9] pour le MgSiP_2 (CdSiP_2) est supérieure (inférieure) à celle calculée dans la présente étude. La différence observée dans les valeurs de pression de transition entre nos prédictions et celles obtenues par d'autres travaux théoriques [9,29] peut être attribuée aux modèles et paramètres utilisés dans les calculs, aux différentes fonctions d'échange-corrélation, ainsi qu'aux approches utilisées pour définir la pression dans chaque méthode.

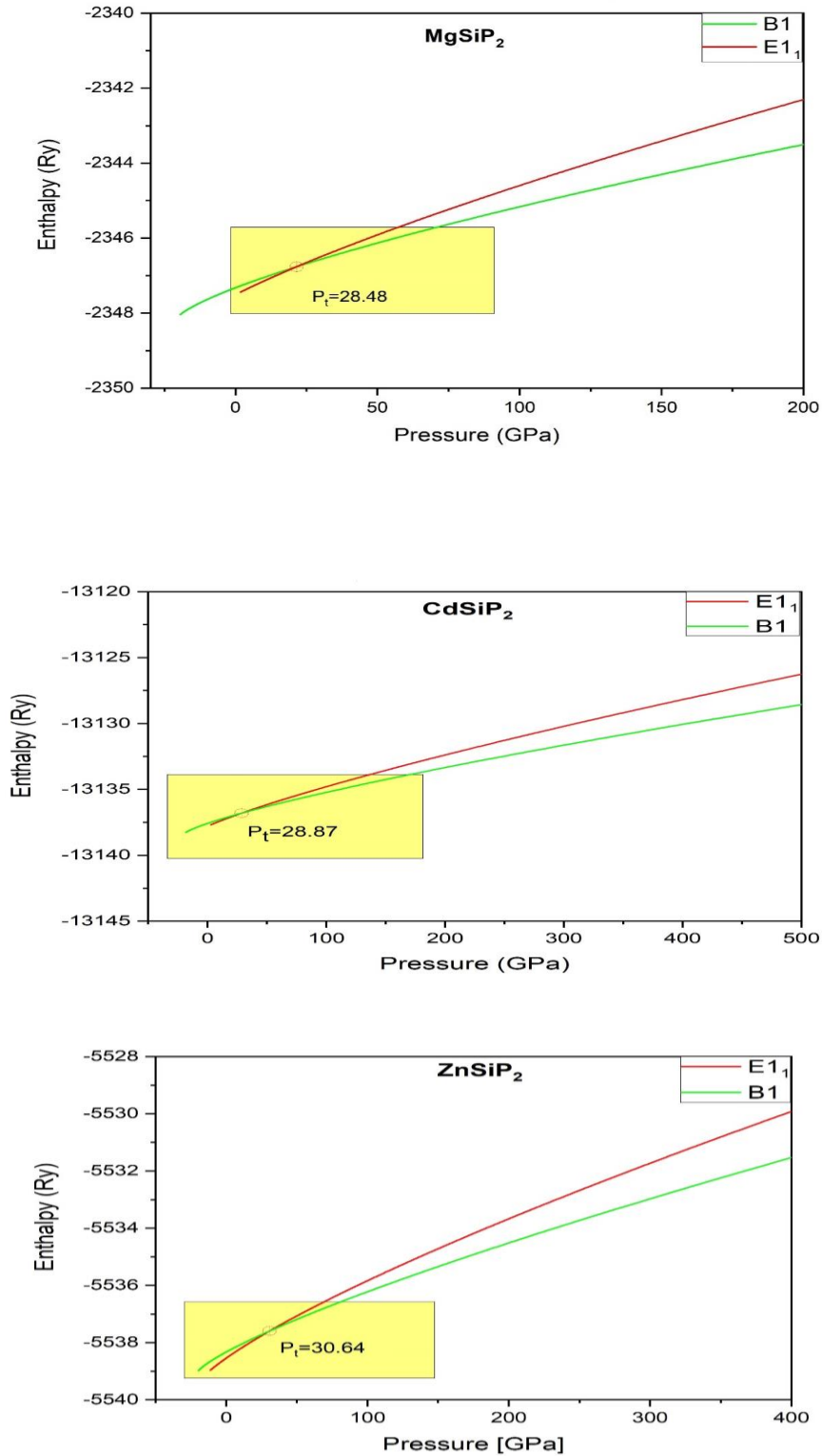


Figure IV.3: Enthalpie calculée en fonction de la pression pour les phases chalcopryrite (E1₁) et sel gemme (B1) pour les composés MgSiP₂, CdSiP₂ et ZnSiP₂

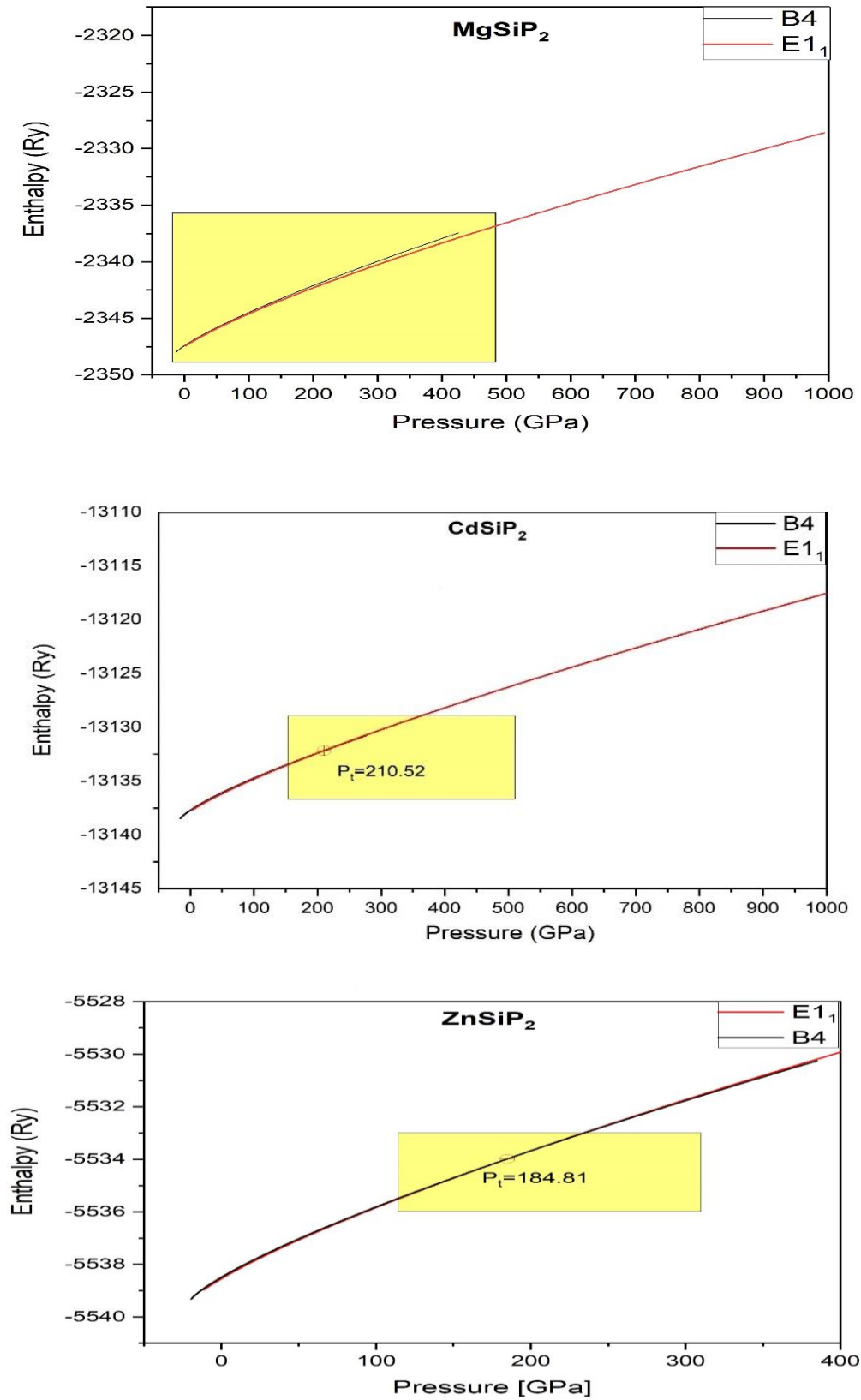


Figure IV.4: Enthalpie calculée en fonction de la pression pour les phases chalcopyrite (E₁) et Wurtzite (B4) pour les composés MgSiP₂, CdSiP₂ et ZnSiP₂

Chapitre IV Résultats et discussion

Tableau IV. 2 : Pressions de transition calculées Pt (GPa) des composés MgSiP₂, CdSiP₂, ZnSiP₂.

Composés	Transition	Notre travaille	Théorique	Expérimentale
MgSiP₂	CH→B1	28.48	24.35 [9]	
	CH→B4	-		
CdSiP₂	CH→B1	28.87	33.91 [9]	
	CH→B4	210.52		
ZnSiP₂	CH→B1	30.64	23.23 [9] 35 [24]	
	CH→B4	184.81		

Cependant, dans le tableau IV. 2, nous avons présenté les pressions de transition correspondant à la transformation chalcopryrite-wurtzite, et il s'agit purement de prédictions de notre part, qui peuvent faire l'objet d'une expérimentation plus poussée. Nos données peuvent être utilisées comme source. Pour le MgSiP₂, le croisement des courbes ne se produit pas pour la transition chalcopryrite-wurtzite attendue, nous en concluons donc que cette transition est impossible. En outre, il est établi que dans la transformation de la chalcopryrite-NaCl, la pression à laquelle se produit la transition dans ABX₂ est influencée par l'ionicité de la liaison entre A et X. [9,34] Une augmentation du caractère ionique du composé se traduit par une élévation de la pression nécessaire pour induire la transition de phase [14,34,35].

On peut donc affirmer que les pressions de transition relativement élevées pour ces composés indiquent une grande ionicité pour les liaisons Mg-P, Cd-P, et Zn-P. Des altérations substantielles se produisent dans les matériaux sous pression, conduisant à des phénomènes tels que la transformation de semi-conducteurs en métaux [36]. Cet effet de transformation est attribué à la capacité de la pression à modifier les liaisons chimiques et à redistribuer entièrement les densités électroniques.

IV.4. Propriétés électroniques

IV.4.1 Structure de Bande

Cette partie consacrée aux propriétés électroniques expose les résultats du calcul des structures de bandes le long des points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin pour les composés chalcopyrites $XSiP_2$. ($X=Mg, Cd, Zn$). Ces calculs ont été réalisés en employant les approximations WC-GGA et mBJ, en se servant des paramètres de maille théoriques établis précédemment lors de l'analyse des propriétés structurales.

La détermination des structures de bandes dans le code Wien2k suit un processus séquentiel composé de quatre étapes principales :

* **Génération du fichier de structure** : cette étape est détaillée dans le chapitre III.

* **Phase d'initialisation** : également décrite dans le chapitre III.

* **Exécution du cycle SCF** : le cycle auto-cohérent (Self-Consistent Field) est lancé via la commande (run_scf), permettant d'obtenir l'énergie totale calculée du système.

* **Construction des structures de bandes** : cette dernière étape utilise la commande (Tasks) pour générer les diagrammes de bandes électroniques

Cette approche méthodologique permet une analyse systématique des propriétés électroniques des matériaux étudiés. Les figures IV.5 et IV.6 montrent les structures de bandes calculées pour ces composés dans la phase chalcopyrite, en utilisant respectivement la fonctionnelle WC-GGA et le potentiel mBJ.

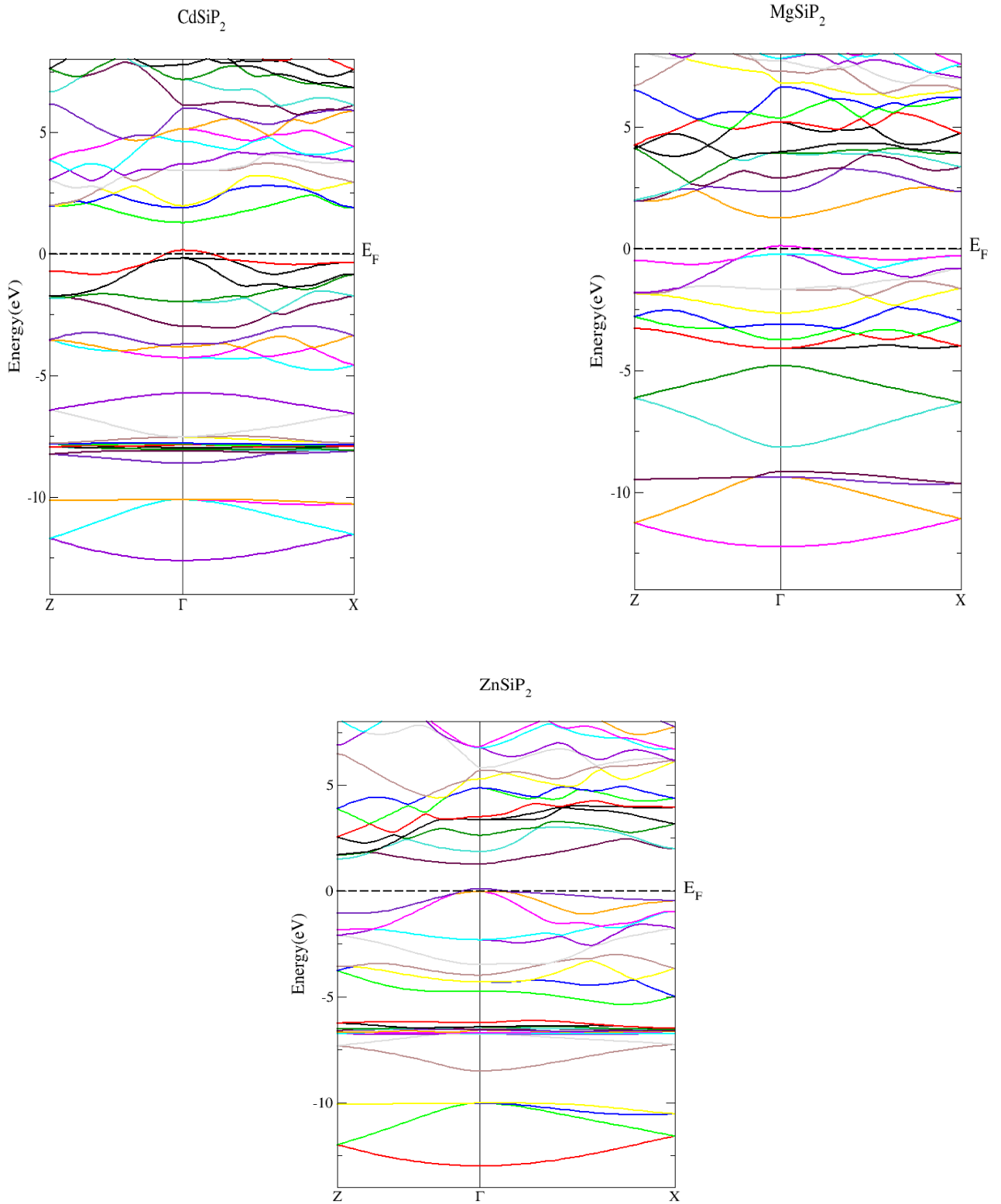


Figure VI.5 : Structures de bandes calculées de CdSiP₂, MgSiP₂ et ZnSiP₂ à l'aide du schéma GGA dans la structure chalcopyrite.

Chapitre IV Résultats et discussion

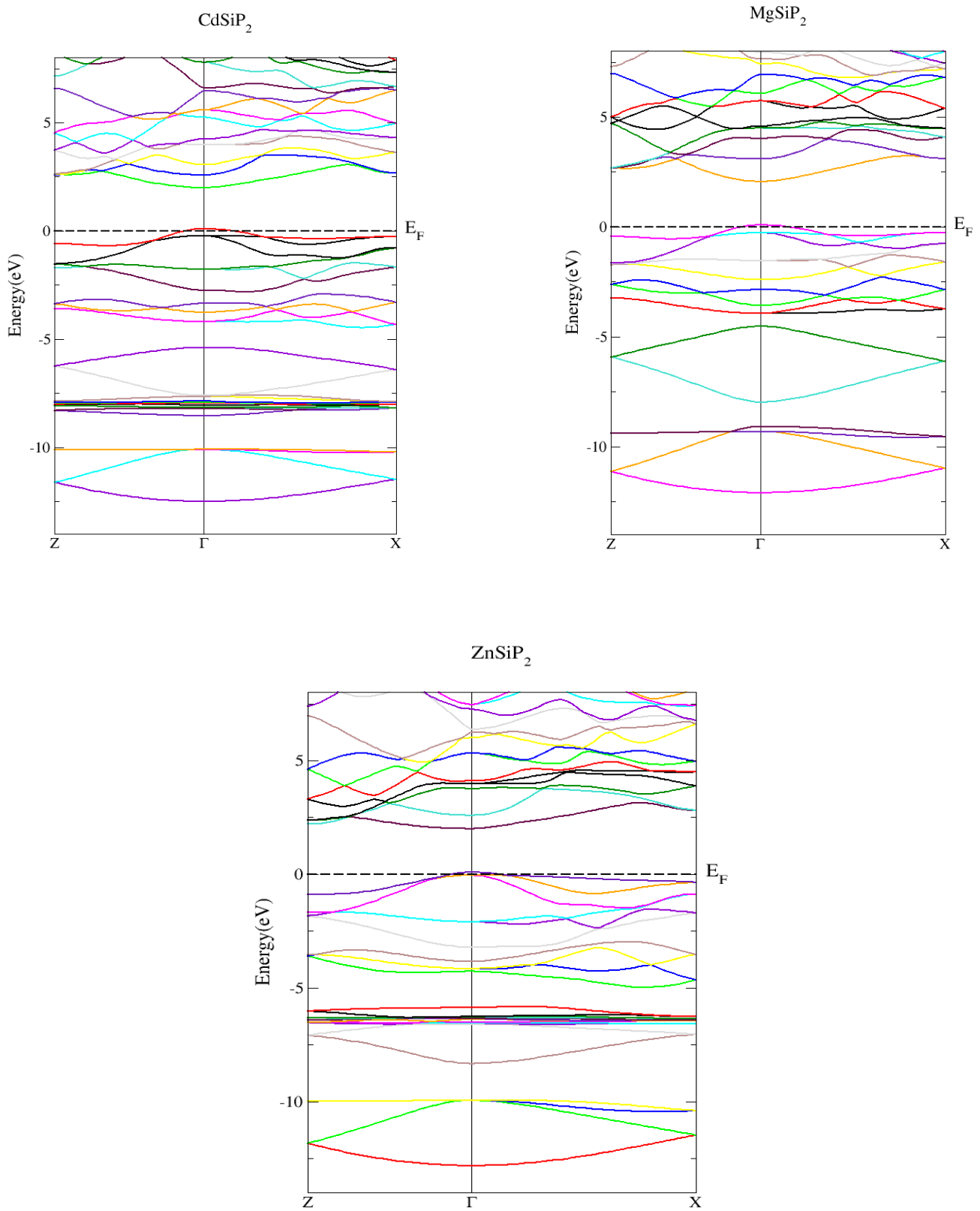


Figure IV. 6 : Structures de bandes calculées de CdSiP₂, MgSiP₂ et ZnSiP₂ à l'aide du schéma mBJ dans la structure chalcopyrite.

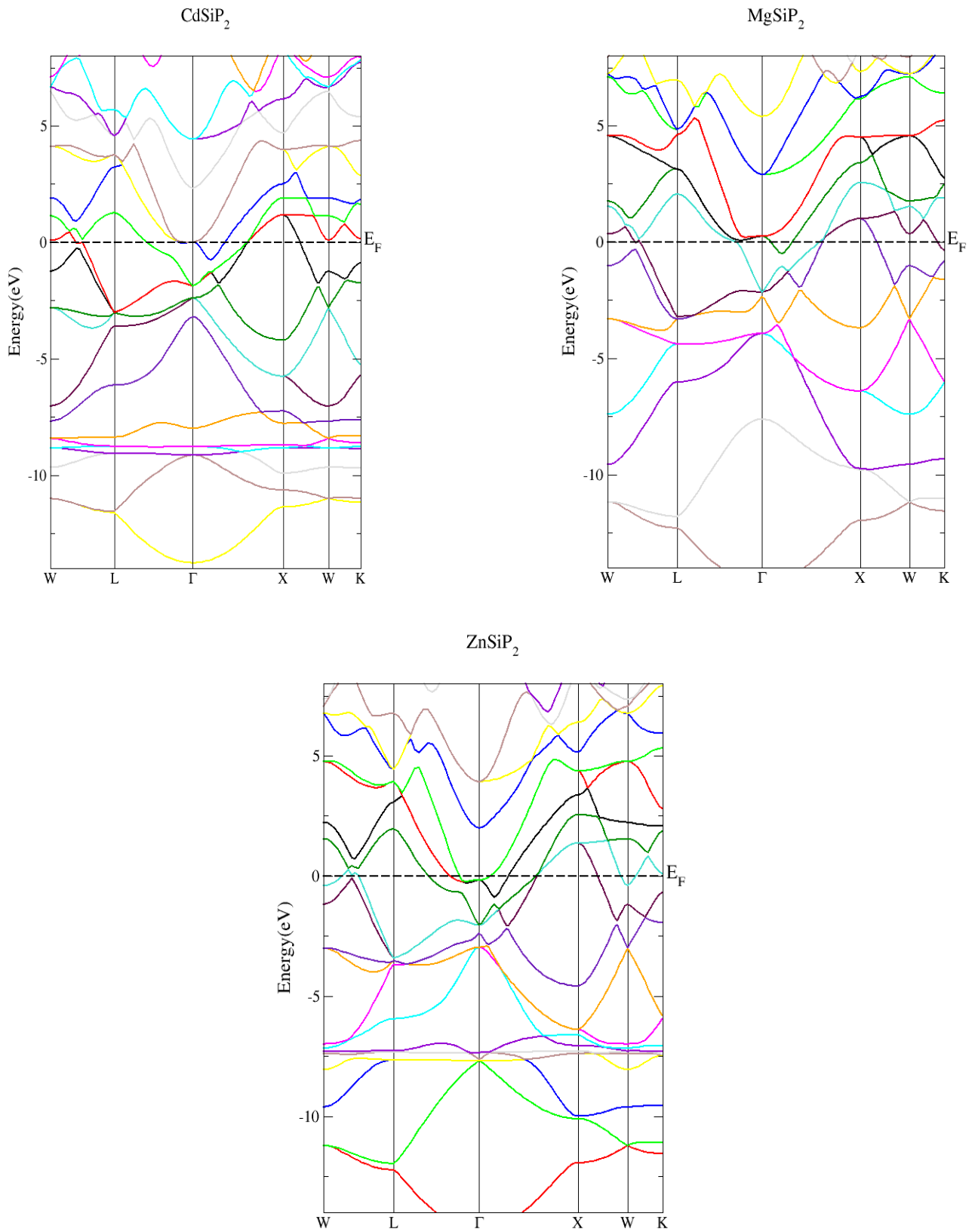


Figure IV. 7 : Structures de bandes calculées de CdSiP₂, MgSiP₂ et ZnSiP₂ à l'aide du schéma GGA dans la structure NaCl.

Chapitre IV Résultats et discussion

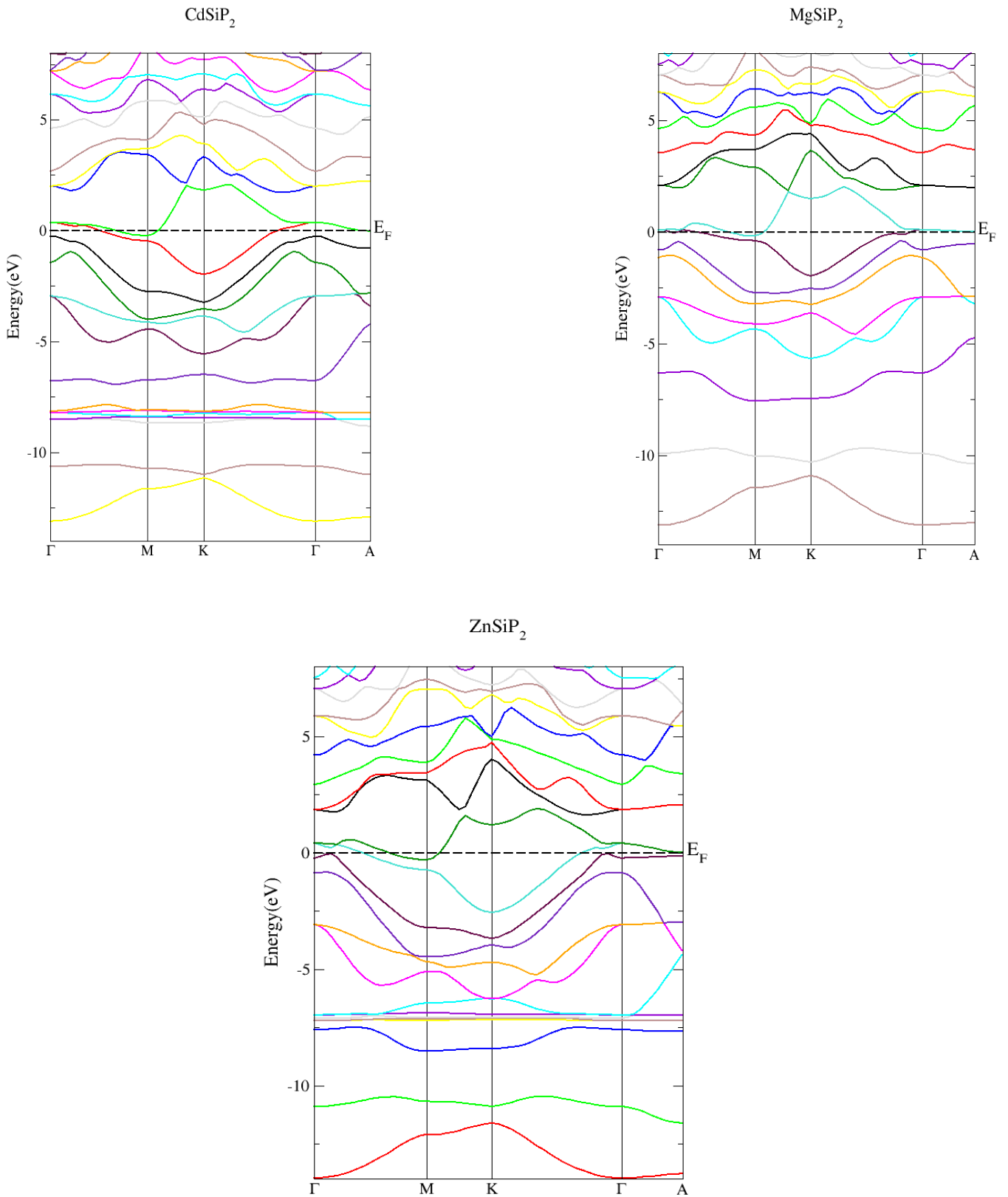


Figure IV.8: Structures de bandes calculées de CdSiP_2 , MgSiP_2 et ZnSiP_2 à l'aide du schéma GGA dans la structure Wurtzite.

Chapitre IV Résultats et discussion

Pour correspondre le niveau de Fermi, l'énergie zéro est choisie. Dans les phases NaCl et wurtzite, Pour ces matériaux, les bandes de valence et de conduction s'entrecroisent, ce qui révèle leur caractère métallique voir les figures IV.7 et IV.8. Malgré les variations de la largeur de la bande interdite induites par le schéma mBJ, les dispersions de bandes conservent une topologie analogue à celle prédite par l'approximation WC-GGA pour cette famille de composés.

Tableau IV. 3 Énergie de bande interdite calculée des composés MgSiP₂, CdSiP₂, ZnSiP₂ (les valeurs sont en eV) en phase chalcopirite ainsi que les données expérimentales et théoriques disponibles.

E _g (eV)				
Composés	WC-GGA	mBJ	exp	Autre calculs
MgSiP ₂	1.148	1.984	2.3 ^a , 2.24 ^b , 2.26 ^c	2.12 ^d , 1.15 ^e , 1.543 ^f , 2.21 ^g , 2.08 ⁱ , 1.83 ^k , 1.347 ^l , 1.37 ^h ,
CdSiP ₂	1.144	1.902	2.4 ^b , 2.15 ^m , 2.2-2.45 ⁿ	1.42 ^h , 2.05 ⁱ , 1.91 ^k , 2.10 ^d , 1.27 ^e , 1.66 ^o , 1.19 ^p
ZnSiP ₂	1.587	1.921	2.1 ^a , 2.07 ⁿ , 2.01 ^q	2.04 ^r , 1.383 ^s , 2.07 ^d , 1.92 ^k , 1.881 ^t , 1.38 ^h , 1.98 ⁱ , 1.19 ^e ,

^a Ref [37], ^b Ref [38], ^c Ref [39], ^d Ref [9] mBJ, ^e Ref [40]LDA, ^f Ref [22]GGA,

^g Ref [22]mBJ, ^h Ref [23]GGA, ⁱRef [23]mBJ, ^k Ref [23]GW₀, ^lRef [21] GGA, ^m Ref [41],

ⁿ Ref [17], ^o Ref [42]^{GGA}, ^p Ref [43]LDA, ^q Ref [44], ^r Ref [31]mBJ, ^s Ref [30]LDA,

^t Ref [45]LDA

La figure IV. 5 montre que, dans la structure chalcopirite, ces composés sont identifiés comme des semi-conducteurs à bande interdite directe au point Γ , ce qui concorde avec les résultats de recherches antérieures sur ces matériaux [9,23,29,30]. Les résultats des bandes interdites pour

Les composés ayant une structure chalcopyrite sont listés dans le tableau IV. 3, accompagnés des calculs théoriques et des données expérimentales précédemment publiés pour permettre une analyse comparative. Le tableau IV.3 indique que les largeurs de bande interdite calculées avec la fonctionnelle WC-GGA sont systématiquement sous-estimées par rapport aux données expérimentales, ce qui correspond à un comportement caractéristique des approximations DFT standards. Pour résoudre ce problème, l'approximation mBJ a été appliquée pour ajuster convenablement la bande interdite, ce qui a permis d'obtenir des valeurs qui correspondent étroitement aux observations expérimentales. Un accord satisfaisant est noté, et nos résultats mBJ sont cohérents avec ceux rapportés par Shaposhnikov et al. [23] en appliquant l'approximation hybride GW0, reconnue pour produire des bandes interdites qui correspondent à celles observées expérimentalement.

IV.4.2 Densité d'état

La densité d'états électroniques (DOS) constitue une grandeur fondamentale pour la compréhension des propriétés des matériaux. Elle se définit comme le nombre d'états électroniques disponibles par unité d'énergie dans un solide. Cette grandeur fournit des informations précieuses sur la nature des bandes électroniques ainsi que sur les différents types de liaisons atomiques présents dans les matériaux. Une variété de propriétés physiques peut être déterminées en connaissant cette densité d'états.

L'analyse de la nature des dispersions électroniques nécessite le calcul des densités d'états totales (TDOS) et des densités d'états partielles (PDOS) pour les composés CdSiP₂, MgSiP₂ et ZnSiP₂. Les résultats obtenus sont présentés dans les figures (IV.9), (IV.10), (IV.11), où l'approximation mBJ a été utilisée. La représentation se limite à la gamme énergétique couverte par les dispersions de bandes calculées.

L'origine des différentes caractéristiques observées dans la structure de bandes peut être identifiée via les calculs de densité d'états (DOS). Dans le cas de la structure chalcopyrite, la figure IV.9 révèle que la bande de valence se compose de trois régions distinctes : la première varie de -12.32 à -9.11 eV, de -12.76 à -9.84 eV et de -12.61 à -9.91 eV pour MgSiP₂, ZnSiP₂ et CdSiP₂, respectivement. La deuxième région se situe dans la plage d'énergie -7.71- -4.72 eV, -7.86- -4.97 eV et -8.52- -4.87 eV pour MgSiP₂, ZnSiP₂ et CdSiP₂, respectivement. Quant à la

Chapitre IV Résultats et discussion

troisième région, elle est située dans la plage d'énergie -4.28 eV-E_F , -4.65 eV-E_F et -5.08 eV-E_F pour MgSiP_2 , ZnSiP_2 et CdSiP_2 , respectivement.

Pour le MgSiP_2 , La région inférieure de la bande de valence est majoritairement formée d'états de type s du silicium et du phosphore, avec une participation mineure des orbitales s du magnésium. En revanche, pour le ZnSiP_2 et le CdSiP_2 , elle est principalement issue des états s -Si et s -P, avec une petite contribution des états p -Si.

Dans ZnSiP_2 et CdSiP_2 , la deuxième région de la bande de valence est principalement influencée par les états d -Zn et d -Cd, respectivement. Cependant, pour MgSiP_2 , une contribution significative de s -Si est observée. Dans la troisième région proche du niveau de Fermi, Les contributions dominantes émanent principalement des orbitales p du silicium et du phosphore pour l'ensemble des composés, avec une participation secondaire des états s du magnésium spécifiquement pour MgSiP_2 . Quant à la bande de conduction, elle est principalement constituée d'états s et p du silicium, avec une faible contribution des états s -Mg pour le MgSiP_2 .

Dans la structure NaCl, et pour les composés considérés, comme le montre la figure 10, la région située juste en dessous du niveau de Fermi est principalement constituée d'états s -Si et d'états p provenant d'atomes Si et P, avec une faible contribution d'états s -Mg pour le MgSiP_2 . La région située loin en dessous du niveau de Fermi provient essentiellement d'états s -Si et s -P pour ZnSiP_2 et CdSiP_2 , ainsi que d -Zn et d -Cd pour ZnSiP_2 et CdSiP_2 , respectivement, tandis que pour MgSiP_2 , cette région est principalement constituée d'états s -Si et s -P.

La région énergétique située immédiatement au-dessus du niveau de Fermi est principalement constituée d'états s du silicium, ainsi que d'orbitales p provenant à la fois du silicium et du phosphore. Dans cette région, on trouve des contributions d'états p -Si et p -P pour tous les composés., cependant pour MgSiP_2 les états s -Mg contribuent dans cette région. Dans la structure wurtzite, les TDOS et PDOS des composés étudiés présentent des caractéristiques identiques à celles trouvées pour la structure NaCl, voir la Figure IV.11. Les contributions des différentes orbitales sont similaires ; la différence se situe au niveau du nombre d'états.

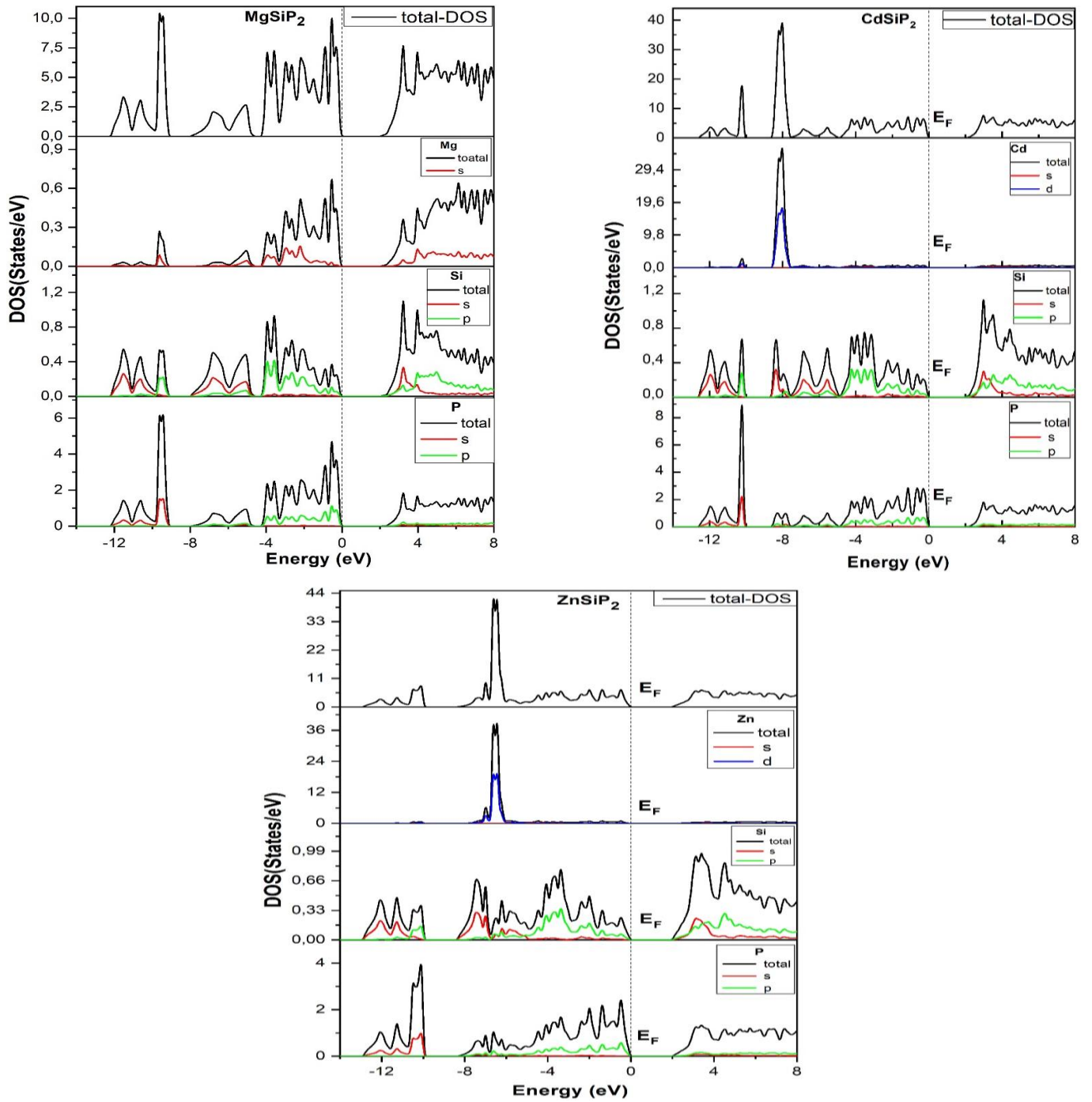


Figure IV. 9 : Densité d'états calculée de CdSiP_2 , MgSiP_2 et ZnSiP_2 à l'aide du schéma mBJ dans la structure CH.

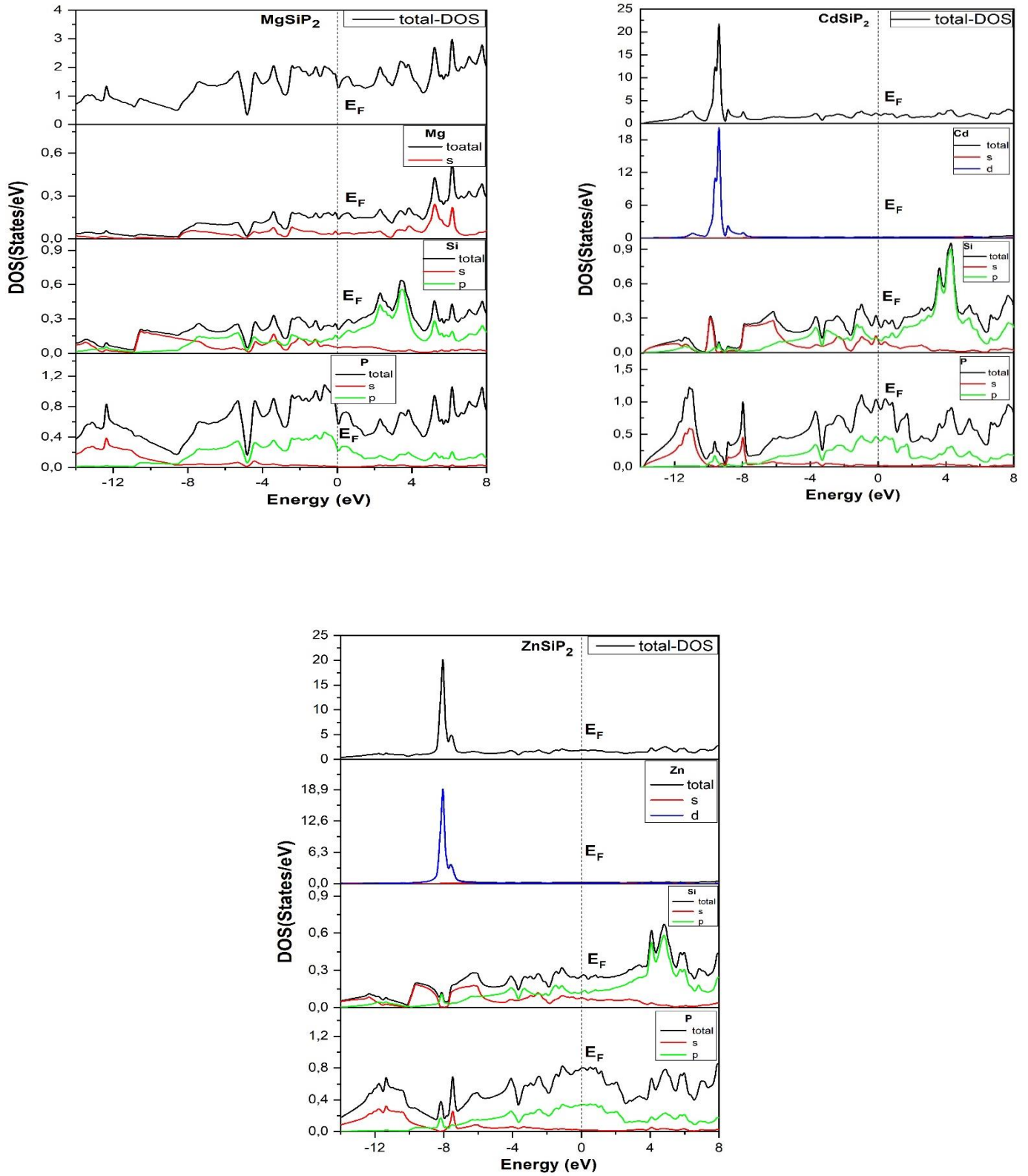


Figure IV. 10 : Densité d'états calculée de CdSiP₂, MgSiP₂ et ZnSiP₂ à l'aide du schéma GGA dans la structure NaCl

Chapitre IV Résultats et discussion

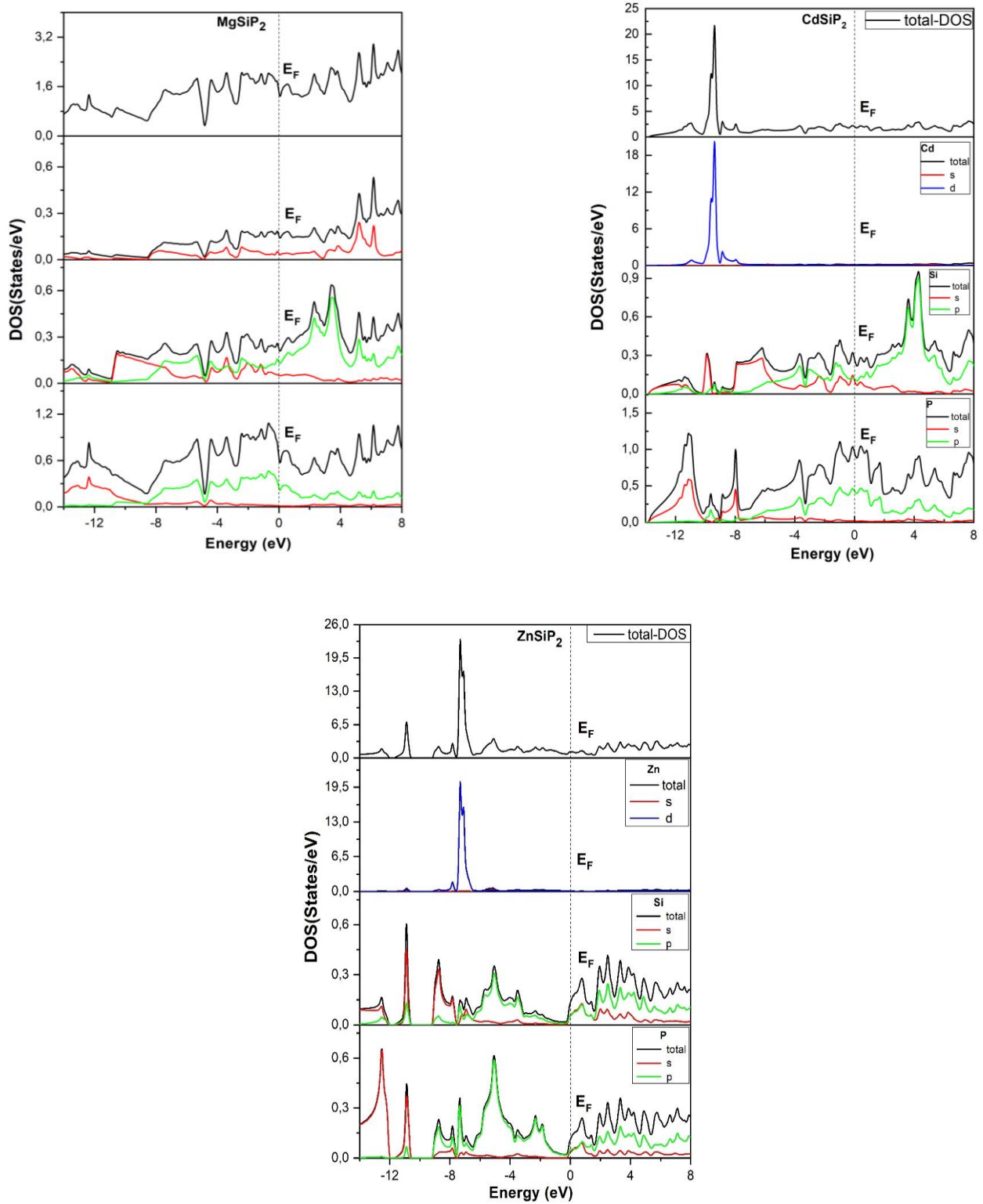


Figure IV. 11 : Densité d'états calculée de CdSiP₂, MgSiP₂ et ZnSiP₂ à l'aide du schéma GGA dans la structure Wurtzite.

IV.5. Propriétés optiques

IV.5.1. Rappel Théorique

L'interaction entre la lumière et la matière revêt un intérêt pratique considérable, car elle constitue une voie d'accès privilégiée vers diverses grandeurs physiques fondamentales, notamment les phénomènes d'absorption, de transmission, de réflexion, de diffusion et d'émission lumineuse. Ces propriétés optiques présentent une dépendance énergétique caractéristique.

L'étude des propriétés optiques des matériaux solides constitue un outil de recherche particulièrement efficace pour approfondir la compréhension de leurs caractéristiques électroniques.

La description théorique des caractéristiques optiques de la matière s'appuie sur l'emploi de la fonction diélectrique complexe, qui établit relation de proportionnalité relie le champ électrique $E(\omega)$ à la densité de déplacement électrique $D(\omega)$, selon l'expression mathématique suivante [46] :

$$D(\omega) = \epsilon(\omega)E(\omega) \quad \text{(IV.4)}$$

La fonction diélectrique constitue un paramètre fondamental pour la caractérisation de la réponse optique des matériaux en fonction de la fréquence du rayonnement incident. Les propriétés optiques macroscopiques en découlent directement et sont décrites par la fonction diélectrique complexe, définie comme suit :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) \quad \text{(IV.5)}$$

Où $\epsilon(\omega)$, $\epsilon_1(\omega)$, et $\epsilon_2(\omega)$ désignent respectivement la fonction diélectrique ainsi que ses composantes réelle et imaginaire. $\epsilon_2(\omega)$ est d'abord calculée, puis $\epsilon_1(\omega)$ est déduite de $\epsilon_2(\omega)$ à l'aide de la relation de Kramers-Kronig comme indiqué dans la littérature [30] et reporté dans les relations suivantes :

$$\epsilon_2 = \frac{Ve^2}{2\pi\hbar m^2 \omega^2} \int d^3k \sum_{nn'} |\langle kn|p|kn' \rangle|^2 f(kn) \times [1 - f(kn')] \delta(E_{kn} - E_{kn'} - \hbar\omega) \quad \text{(IV.6)}$$

Chapitre IV Résultats et discussion

$$\varepsilon_1 = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon_2(\omega') \omega' d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (\text{IV.7})$$

L'énergie du photon est représentée par la relation, où l'opérateur de quantité de mouvement, noté p , est exprimé comme $p = (\hbar/i)(\partial/\partial x)$, $|kn\rangle$, E_{kn} . La quantité E_{kn} représente l'énergie propre de l'état électronique, tandis que f_{kn} correspond à la fonction de distribution de Fermi-Dirac. La détermination des composantes réelle et imaginaire de la fonction diélectrique, $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ permet ensuite le calcul d'autres grandeurs optiques fondamentales, telles que l'indice de réfraction $n(\omega)$, le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ et la réflectivité $R(\omega)$, à partir des relations standards :

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{\omega_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} + \varepsilon_1(\omega) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{IV.8})$$

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2\omega} \left[\sqrt{\omega_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{IV.9})$$

$$R(\omega) = \left[\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + i\varepsilon_2^2(\omega) - 1}}{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + i\varepsilon_2^2(\omega) + 1}} \right]^2 \quad (\text{IV.10})$$

À la fréquence zéro, l'indice de réfraction statique est donné par l'expression suivante :

$$n(0) = \sqrt{\varepsilon_1(0)} \quad (\text{IV.11})$$

Dans la plage d'énergie photonique allant jusqu'à 30 eV, les propriétés optiques sont déterminées en employant le potentiel mBJ. Les figures IV.12 à IV.15 analysent et présentent différentes caractéristiques optiques, comprenant les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique pour la structure NaCl, de même que l'indice de réfraction et le spectre de réflectivité, respectivement.

L'évaluation des propriétés optiques avec Wien2k nécessite l'exécution séquentielle des commandes suivantes :

- **Création du fichier de structure** : procédure décrite au Chapitre III.

Chapitre IV Résultats et discussion

- **Phase d'initialisation** : méthodologie présentée au Chapitre III.
- **Cycle auto-cohérent (SCF)** : mise en œuvre détaillée au Chapitre III.
- **Commande optic** : calcule les éléments de matrice dipolaires.
- **Commande joint** : détermine la composante imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique.
- **Commande kram** : évalue la partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ via les transformations de Kramers-Kronig.

La figure IV.12 illustre l'évolution de la composante réelle $\epsilon_1(\omega)$ en fonction de l'énergie pour les différents composés. Les valeurs statiques $\epsilon_1(0)$ déterminées pour MgSiP_2 , CdSiP_2 et ZnSiP_2 sont 114.502, 80.399 et 86.28, respectivement (tableau IV. 4). Comme on peut le voir, il y a quelques variations dans la région de basse énergie provenant de transitions intra-bande. $\epsilon_1(\omega)$ qui diminue fortement pour atteindre des valeurs négatives après 0.85, 1.56 et 1.04 eV pour MgSiP_2 , CdSiP_2 et ZnSiP_2 , respectivement, puis augmente et reste à zéro à des énergies plus élevées, indiquant que les composés seront transparents dans cette gamme d'énergie.

Les valeurs négatives de $\epsilon_1(\omega)$ révèlent le caractère métallique de ces composés, ce qui est en accord avec les calculs de la structure de bande.

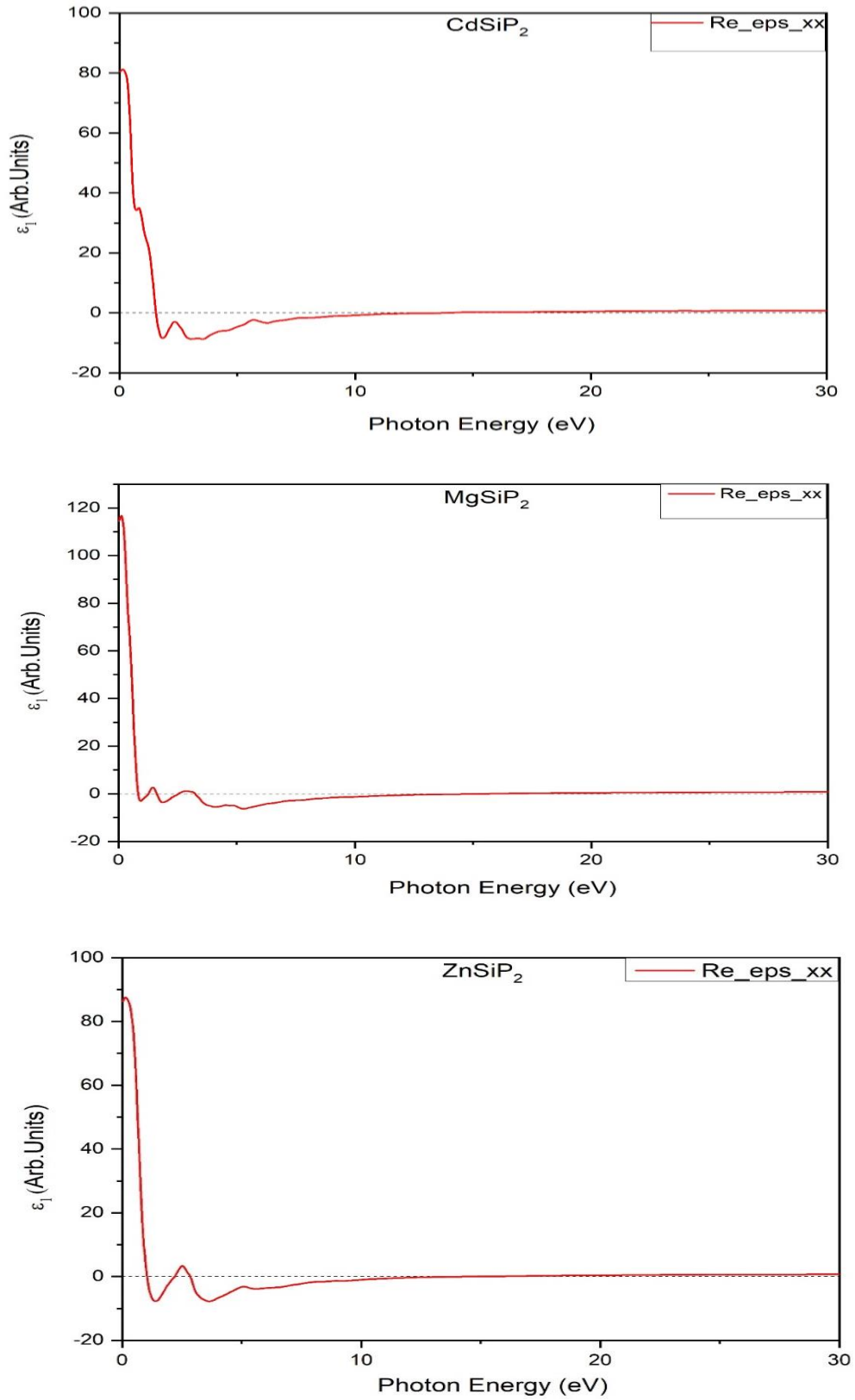


Figure IV.12 : Partie réelle de la fonction diélectrique de CdSiP₂, MgSiP₂ et ZnSiP₂ en utilisant le schéma mBJ dans la structure NaCl.

Chapitre IV Résultats et discussion

La région de basse énergie décrite dans la figure IV. 13 présente des pics de polarisation importants dans la composante imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$, ce qui indique que ces composés sont riches en métaux. Ces pics proviennent du transfert d'électrons entre les niveaux occupés et non occupés. Notamment, ces pics diminuent à des énergies plus élevées (> 10 eV), ce qui signifie une transition électronique entravée dans cette gamme d'énergie.

Nous avons observé que lorsque l'énergie approche de zéro, les grandes valeurs positives de $\varepsilon_2(\omega)$ traduisent le comportement métallique de ces composés.

La figure IV.14 représente l'évolution de l'indice de réfraction $n(\omega)$ pour les composés étudiés. L'analyse du graphe révèle que $n(\omega)$ présente des valeurs significatives dans le domaine des basses énergies pour l'ensemble des matériaux. Les indices de réfraction statiques $n(0)$ correspondent respectivement à 10.72 pour MgSiP₂, 8.97 pour CdSiP₂ et 9.29 pour ZnSiP₂.

Les valeurs maximales de $n(\omega)$ sont de 10.90, 9,07 et 9.42 pour MgSiP₂, CdSiP₂ et ZnSiP₂, respectivement, et elles sont obtenues dans le régime de faible énergie. Dans cette gamme d'énergie, $n(\omega)$ est inférieur à un.

Au vu des résultats négatifs de $\varepsilon_1(\omega)$, on pourrait en déduire que le phénomène de "super-luminescence" se produit dans ces composés.

Le spectre de réflectivité $R(\omega)$ est représenté sur la figure 15. Il s'agit d'un paramètre optique important qui caractérise l'énergie réfléchi aux interfaces. À fréquence nulle, les valeurs de réflectivité $R(0)$ sont de 0.68, 0.63 et 0.64 pour MgSiP₂, CdSiP₂ et ZnSiP₂, respectivement. Des pics de réflectivité supplémentaires se trouvent également dans la plage d'énergie de 0 à 10 eV pour tous les composés. À des énergies plus élevées, les composés sont transparents et présentent une faible réflectivité. Dans la structure wurtzite, pour décrire les propriétés optiques, deux composantes tensorielles « (parallèles et perpendiculaires à l'axe c correspondant au champ électrique) » sont nécessaires. Les valeurs statiques des différents paramètres optiques sont données dans le tableau IV.4.

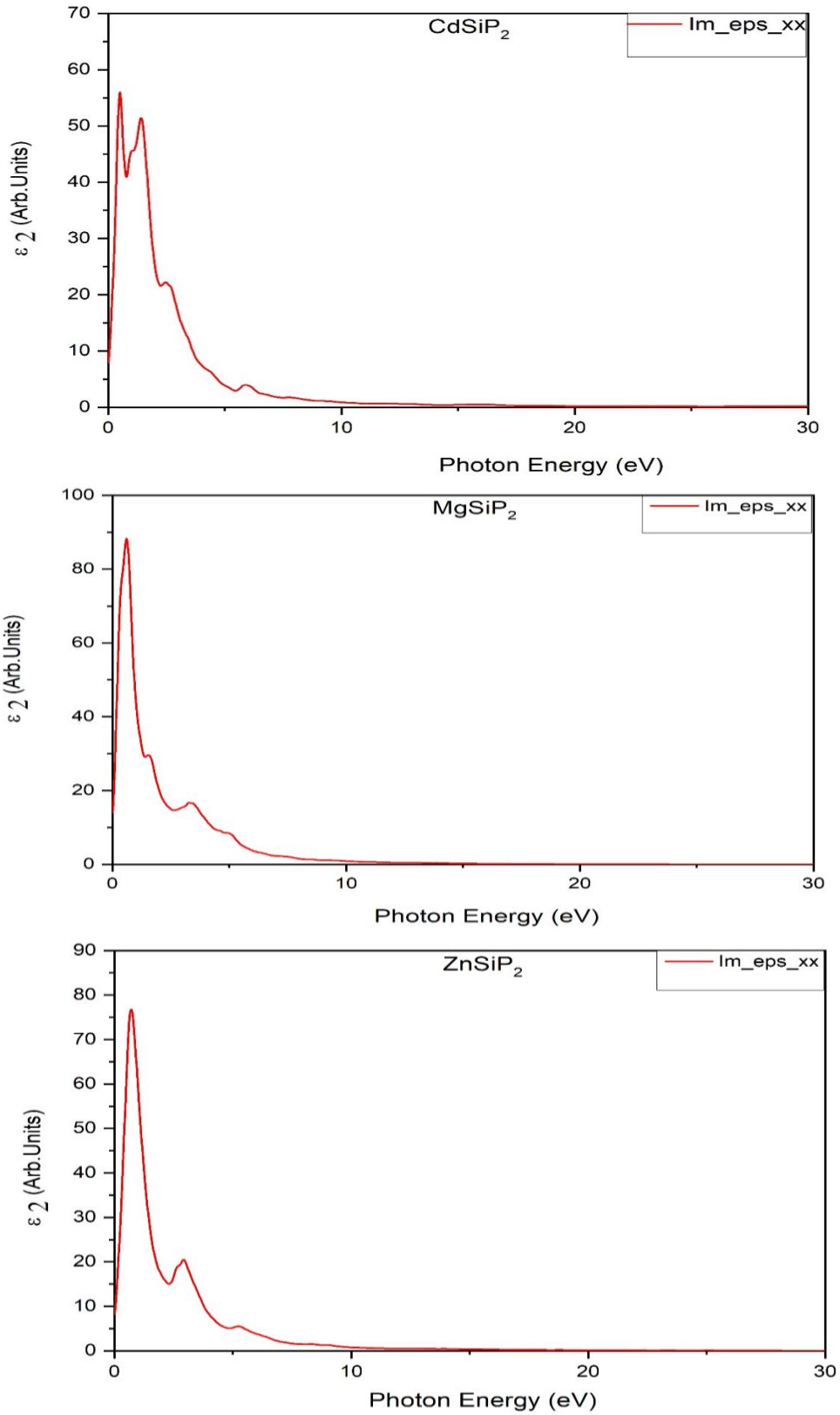


Figure IV.13 : Partie imaginaire de la fonction diélectrique de CdSiP₂, MgSiP₂ et ZnSiP₂ en utilisant le schéma mBJ dans la structure NaCl.

Chapitre IV Résultats et discussion

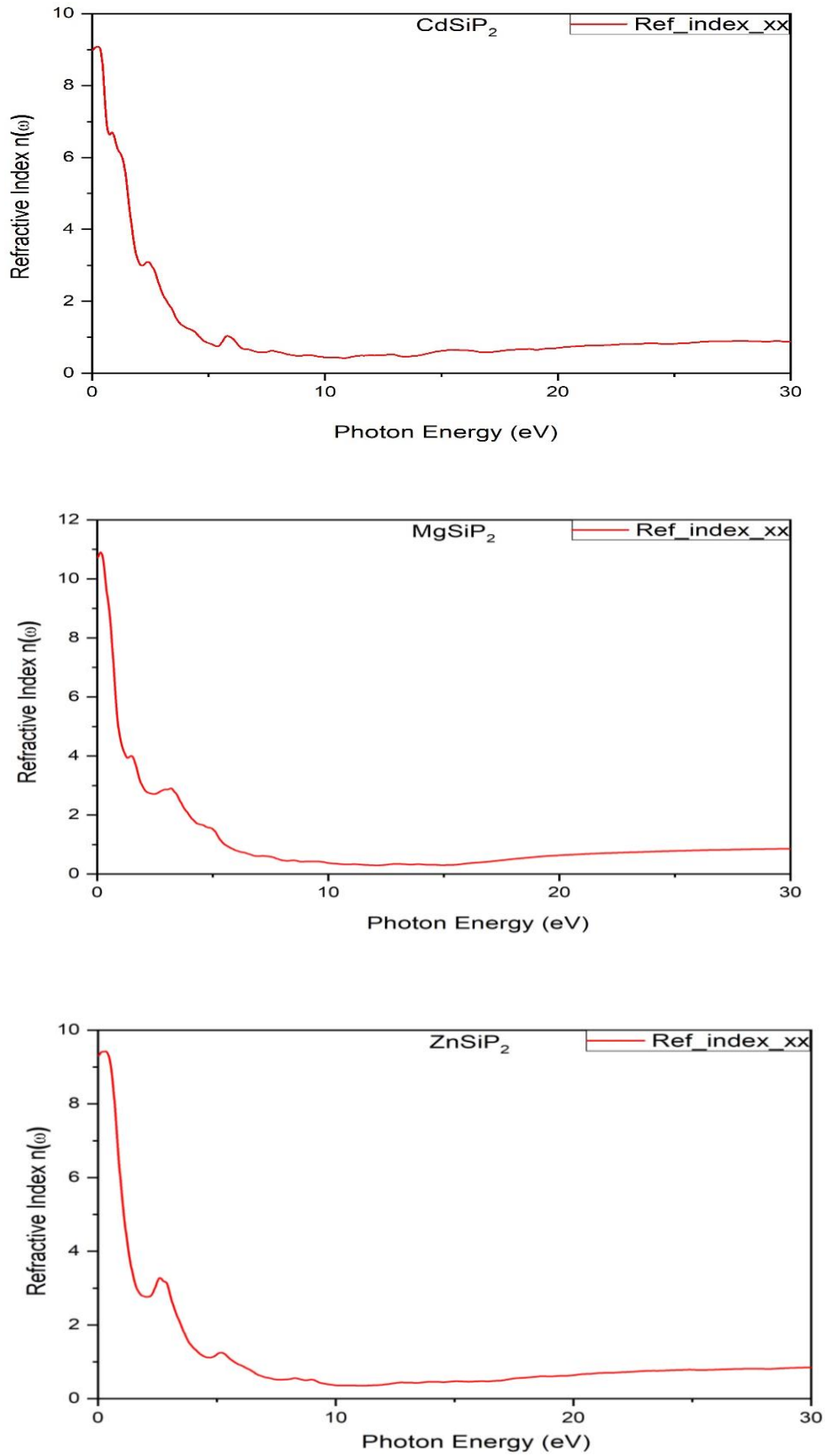


Figure IV.14 : Indice de réfraction de CdSiP₂, MgSiP₂ et ZnSiP₂ en utilisant le schéma mBJ dans la structure NaCl.

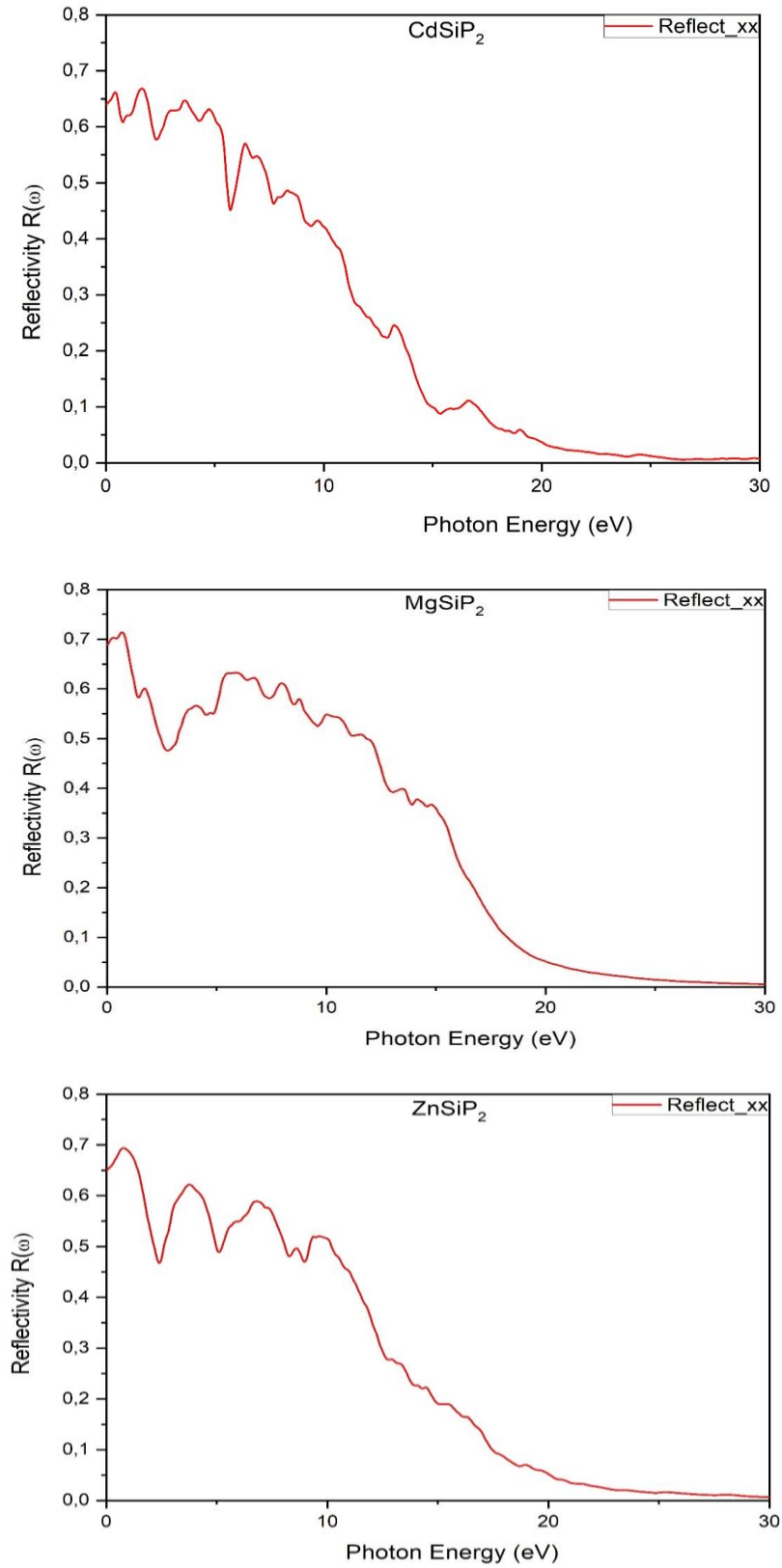


Figure IV.15 : Spectres de réflectivité de CdSiP₂, MgSiP₂ et ZnSiP₂ en utilisant le schéma mBJ dans la structure NaCl.

Chapitre IV Résultats et discussion

Tableau IV. 4 : Valeurs statiques calculées le long des directions xx et zz de la fonction diélectrique, de l'indice de réfraction et de la réflectivité pour les composés MgSiP₂, CdSiP₂, ZnSiP₂

Cristaux	$\epsilon_1(\mathbf{0})$	$\epsilon_2(\mathbf{0})$	$n(\mathbf{0})$	$R(\mathbf{0})$				
Rocksalt								
MgSiP ₂	114.502	13.926	10.720	0.688				
CdSiP ₂	80.399	7.976	8.977	0.639				
ZnSiP ₂	86.283	8.247	9.299	0.649				
	$\epsilon_{1xx}(\mathbf{0})$	$\epsilon_{1zz}(\mathbf{0})$	$\epsilon_{2xx}(\mathbf{0})$	$\epsilon_{2zz}(\mathbf{0})$	$n_{xx}(\mathbf{0})$	$n_{zz}(\mathbf{0})$	$R_{xx}(\mathbf{0})$	$R_{zz}(\mathbf{0})$
Wurtzite								
MgSiP ₂	83.910	13.631	44.342	1.988	9.455	3.701	0.670	0.332
CdSiP ₂	38.643	13.556	9.439	0.656	6.261	3.682	0.530	0.328
ZnSiP ₂	23.399	10.793	4.660	0.226	4.860	3.285	0.437	0.284
	$\epsilon_{1xx}(\mathbf{0})$	$\epsilon_{1zz}(\mathbf{0})$	$n_{xx}(\mathbf{0})$	$n_{zz}(\mathbf{0})$	$R_{xx}(\mathbf{0})$	$R_{zz}(\mathbf{0})$		
Chalcopyrite								
MgSiP ₂	7.284	7.343	2.698	2.709	0.210	0.212		
			2.952 ^a	2.826 ^a	0.244 ^a	0.227 ^a		
			10.902 ^b	11.04 ^b	3.302 ^b	3.323 ^b	0.286 ^b	0.289 ^b
CdSiP ₂	8.733	8.385	2.955	2.895	0.244	0.236		
			13.128 ^c	12.67 ^c	3.623 ^c	3.559 ^c		
					2.703 ^d			
ZnSiP ₂	8.617	8.639	2.935	2.939	0.241	0.242		
			11.243 ^e	11.378 ^e	3.353 ^e	3.373 ^e		
			10.42 ^f	11.77 ^f	3.228 ^f	3.43 ^f		
					2.857 ^d			

^a Ref [48], ^b Ref [21], ^c Ref [49], ^d Ref [50], ^e Ref [51], ^f Ref [30]

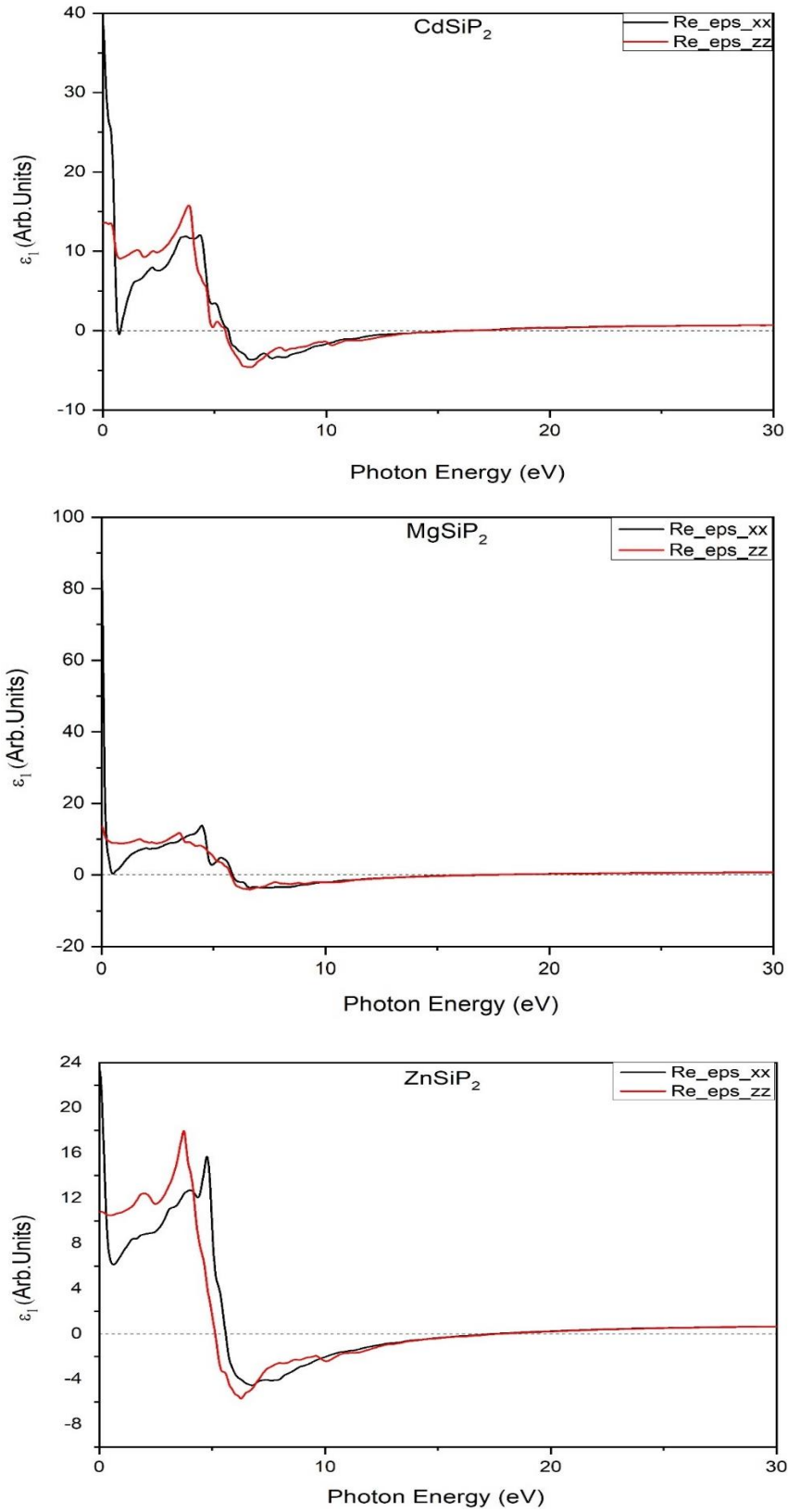


Figure IV. 16 : Variation de $\epsilon_1(\omega)$ en fonction de l'énergie pour les composés étudiés dans la structure wurtzite

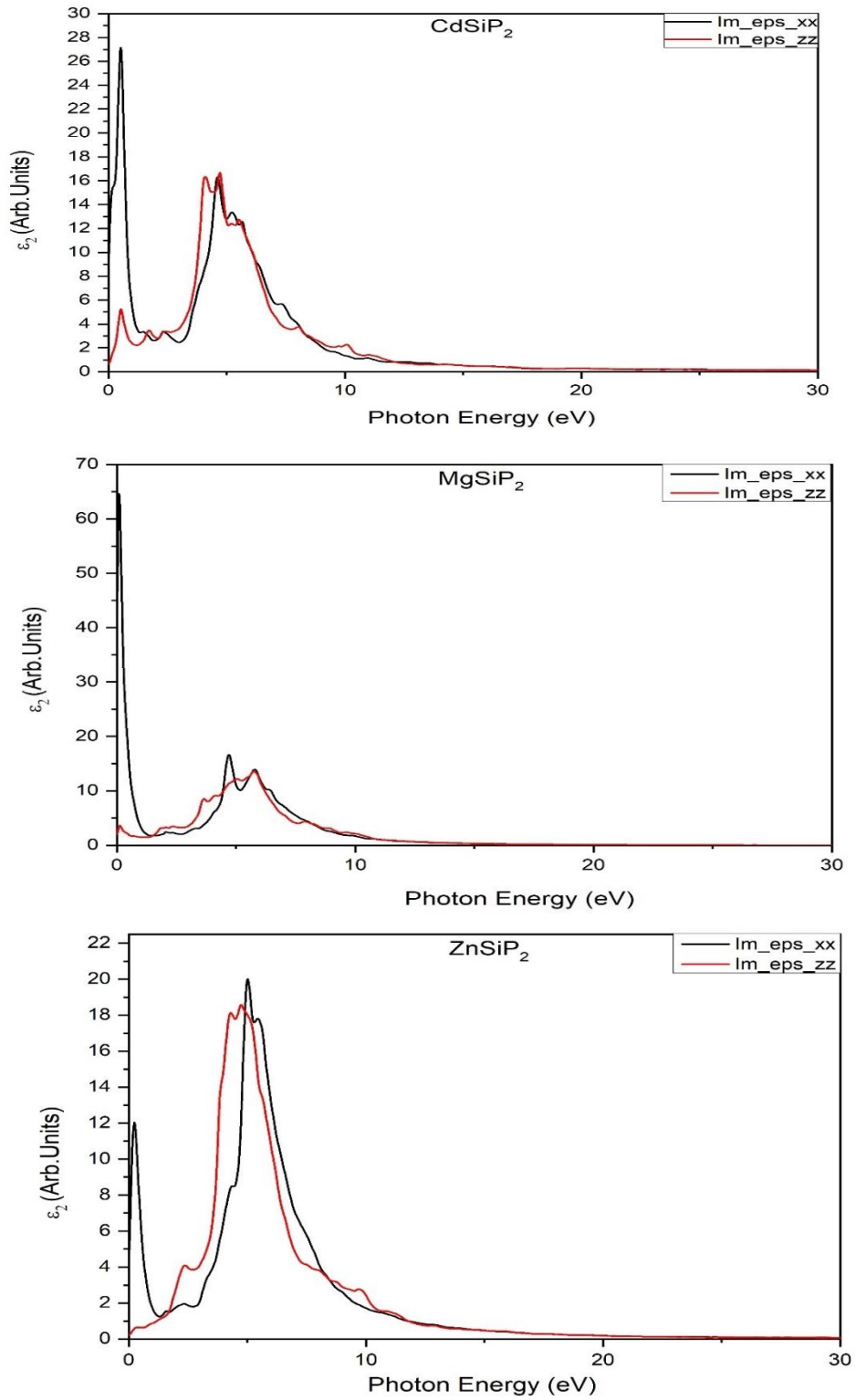


Figure IV. 17 : Variation de $\epsilon_2(\omega)$ en fonction de l'énergie pour les composés étudiés dans la structure wurtzite

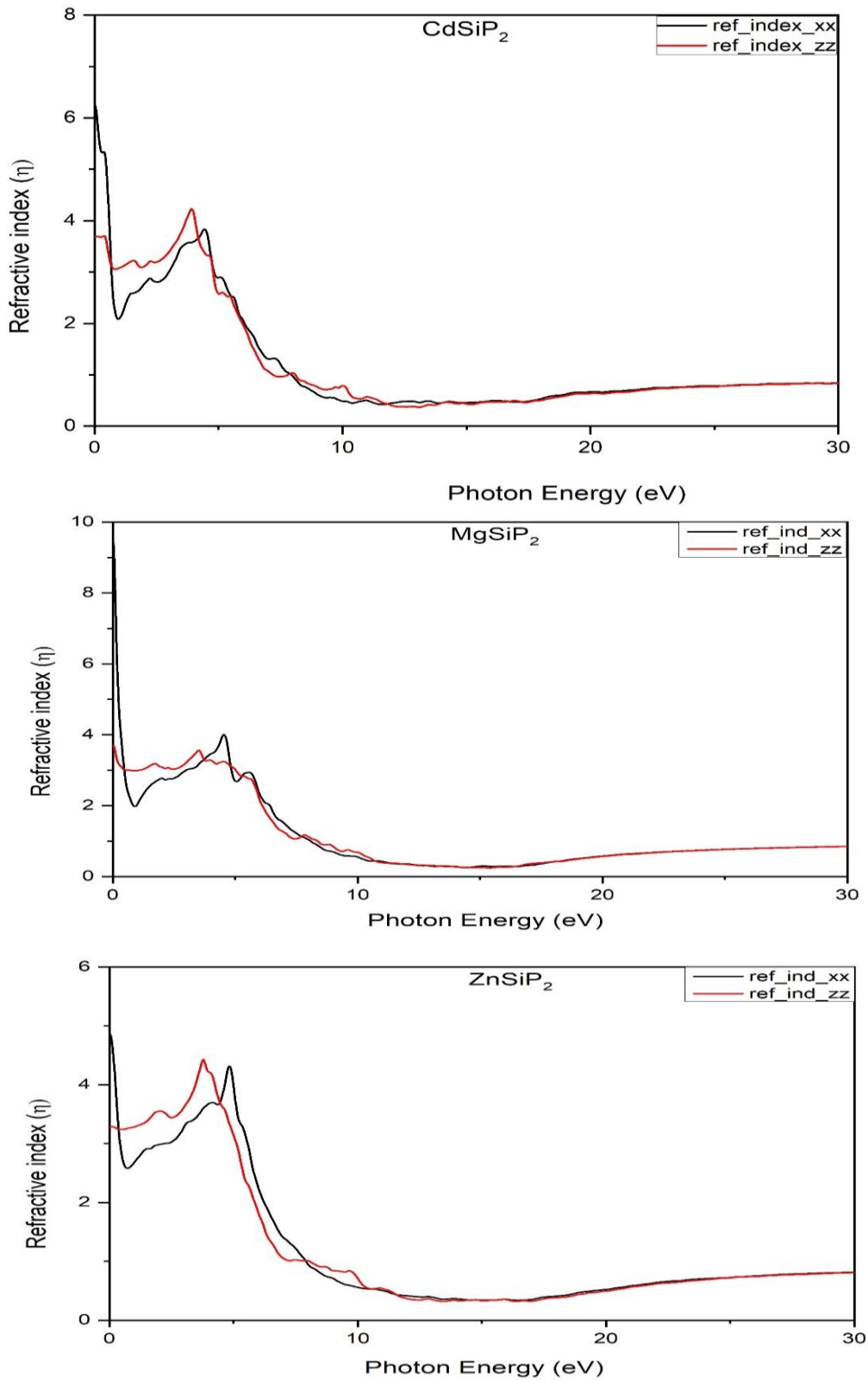


Figure IV.18 : Variation de l'indice de réfraction $n(\omega)$ des composés étudiés dans la structure wurtzite

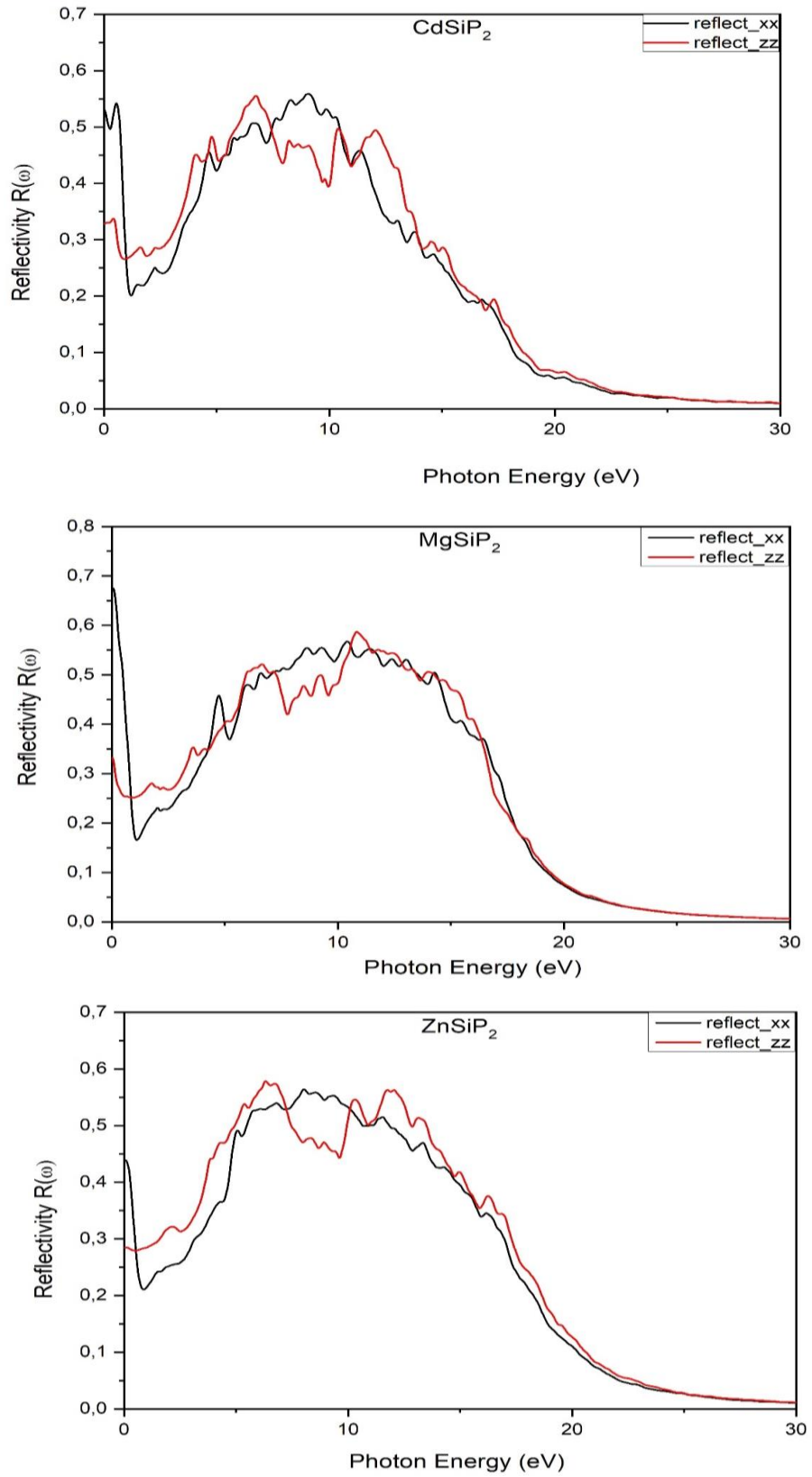


Figure IV.19 : Variation des spectres de réflectivité $R(\omega)$ des composés étudiés dans la structure wurtzite

Chapitre IV Résultats et discussion

Comme on peut le voir sur les figures IV. 16 à 19, les profils d'évolution de ces paramètres en fonction de l'énergie sont similaires à ceux correspondant à la structure NaCl. Cela n'est pas surprenant étant donné que les deux structures sont de nature métallique. Par conséquent, l'analyse des résultats est la même que celle rapportée pour la structure NaCl, la différence se situe au niveau de la valeur des paramètres optiques et du décalage d'énergie correspondant à la variation de ces quantités. $\epsilon_{1xx}(\omega)$ devient négatif à environ 5.91, 5.51 et 5.61 eV pour MgSiP_2 , CdSiP_2 et ZnSiP_2 , respectivement (0.85, 1.56 et 1.04 eV pour MgSiP_2 , CdSiP_2 et ZnSiP_2 , respectivement dans la structure NaCl). Un déplacement vers des énergies plus élevées est observé dans la phase wurtzite.

En ce qui concerne la structure chalcopyrite les spectres optiques sont tracés le long des directions cristallines xx et zz. La figure IV.20 présente les variations de la composante réelle de la fonction diélectrique, $\epsilon_1(\omega)$, en fonction de l'énergie du photon pour les composés MgSiP_2 , CdSiP_2 et ZnSiP_2 . Les composantes $\epsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique statique dans les directions x et z, respectivement, sont d'abord calculées. Elles sont résumées dans le tableau 4 avec les résultats précédemment rapportés. Nous remarquons que nos valeurs de $\epsilon_1(0)$ obtenues par mBJ sont inférieures aux valeurs théoriques disponibles. Étant donné que les bandes interdites calculées par mBJ sont nettement plus élevées que celles obtenues avec LDA ou GGA, il s'ensuit que la relation de Penn peut élucider la variation entre nos résultats et d'autres valeurs théoriques [52], Selon cette relation $\epsilon_1(0) \approx 1 + \frac{\hbar\omega_p}{E_g}$ où $\hbar\omega_p$ représente la fréquence plasmonique des électrons de valence et E_g correspond à la largeur de la bande interdite. Ainsi $\epsilon_1(0)$ est inversement proportionnelle à E_g . La figure IV. 20 montre qu'il n'existe pas de différence significative entre les deux composantes des parties réelles $\epsilon_{1xx}(\omega)$ et $\epsilon_{1zz}(\omega)$ de la fonction diélectrique pour les trois composés., ce qui nous permet de conclure que nos composés sont presque isotropes. La partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ devient négative dans la plage d'énergie (5.80-16.96 eV), (5.23-16.72 eV) et (5.40-17.80 eV) pour MgSiP_2 , CdSiP_2 et ZnSiP_2 , respectivement. Il est établi qu'un milieu présentant des valeurs négatives de $\epsilon_1(\omega)$ devient réfléchissant pour les ondes électromagnétiques, empêchant ainsi leur propagation., ce qui entraîne une forte réflexion dans ces régions spectrales (le matériau réfléchit plutôt qu'il ne transmet les ondes électromagnétiques dans ces plages). Les composés présentent donc un caractère métallique, car dans les métaux, les électrons libres réagissent aux

Chapitre IV Résultats et discussion

champs électromagnétiques d'une manière qui entraîne ce comportement diélectrique négatif, réfléchissant la lumière et empêchant sa propagation à travers le matériau.

Cette propriété présente un intérêt pour des applications optoélectroniques spécifiques. Elle peut être exploitée dans la conception de filtres optiques à transmission ou réflexion sélective, ou intégrée dans des dispositifs photovoltaïques. Dans les cellules solaires, par exemple, l'apparition de constantes diélectriques négatives dans certaines gammes spectrales peut modifier les mécanismes d'absorption photonique et de génération de porteurs, offrant ainsi une voie potentielle pour l'optimisation du rendement de conversion. Ces matériaux peuvent également être utilisés comme protecteurs contre les ondes électromagnétiques élevées. En outre, $\epsilon_1(\omega) = 0$ aux énergies 5.80, 5.23 et 5.40 eV pour MgSiP₂, CdSiP₂ et ZnSiP₂, respectivement, montrant une absence de dispersion responsable d'une absorption maximale à ces énergies.

La figure IV.21 illustre la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ pour les composés analysés. Cela est dû aux similitudes dans les structures de bandes calculées., nous observons presque les mêmes profils de $\epsilon_2(\omega)$. Nos tracés montrent que les premiers points critiques, également appelés seuils d'absorption fondamentaux, se situent aux énergies 2.01, 1.95 et 1.95 eV pour MgSiP₂, CdSiP₂ et ZnSiP₂, respectivement, ces valeurs correspondent respectivement aux seuils énergétiques des transitions optiques directes entre le sommet de la bande de valence et le bas de la bande de conduction. Ces valeurs sont à peu près équivalentes aux valeurs calculées de la bande interdite mBJ des composés étudiés. Au-delà de ces valeurs, $\epsilon_2(\omega)$ augmente fortement et atteint les principaux pics correspondant à l'absorption maximale. Les valeurs des pics maximaux de ϵ_{2xx} (ϵ_{2zz}) sont situées à 5.07 (4.96), 3.98 (4.20) et 4.91 (4.42) eV pour MgSiP₂, CdSiP₂ et ZnSiP₂, respectivement. Ces maximas spectraux résultent de diverses transitions interbandes entre les états de valence et de conduction. L'analyse de ces transitions optiques offre un aperçu de la structure électronique du matériau et de son interaction avec la lumière, ce qui est essentiel pour améliorer les performances des dispositifs optoélectroniques.

La figure IV. 22 présente les résultats concernant l'indice de réfraction $n(\omega)$ en fonction de l'énergie pour les composés étudiés. Nos valeurs calculées $n(0)$ sont illustrées dans le tableau 4. Ce tableau montre que nos résultats sont inférieurs à ceux déterminés théoriquement. Ce comportement est dû à l'utilisation de mBJ dans nos calculs, comme expliqué pour $\epsilon_1(\omega)$. Pour

Chapitre IV Résultats et discussion

CdSiP₂ et ZnSiP₂, Les valeurs sont similaires en raison des ressemblances dans les profils de structure de bande. En outre, les valeurs statiques dépassent 2, ce qui suggère l'utilisation de ces matériaux dans les instruments photonique [43]. La figure 22 indique que les valeurs maximales de l'indice de réfraction sont n_{xx} (n_{zz})=3.80 (3.92) à l'énergie 3.95 (4.01) eV pour MgSiP₂, 4.41 (4.37) à l'énergie 3.68 (3.63) eV pour ZnSiP₂ et 4.30 (4.17) à l'énergie 3.30 (3.11) eV pour CdSiP₂. Pour les trois composés, lorsque l'énergie est supérieure à environ 8 eV, l'indice de réfraction est inférieur à un, ce qui suggère la possibilité d'une super-luminescence. L'indice de réfraction diminue rapidement dans les directions xx et zz dans la région où l'absorption devient maximale.

La figure IV. 23 montre les spectres de réflectivité $R(\omega)$ pour les composés considérés. La réflectivité est élevée, environ 55 % dans les directions xx et zz dans la gamme d'énergie 4-15 eV, ce qui suggère l'utilisation de ces matériaux comme revêtements réfléchissants [53]. À des énergies plus élevées, la réflectivité devient négligeable. Les valeurs $R(0)$ qui correspondent aux mesures statiques de la réflectivité sont présentées dans le tableau 4. Les valeurs obtenues pour MgSiP₂ sont légèrement inférieures aux valeurs théoriques indiquées dans le tableau 4.

Le paramètre d'absorption est crucial pour évaluer la portion de la lumière qui est atténuée lorsqu'une onde électromagnétique traverse une unité d'épaisseur du matériau. L'étude comparative des coefficients d'absorption concernant les composés CdSiP₂, MgSiP₂ et ZnSiP₂ dans trois arrangements cristallins différents révèle des tendances structurales significatives.

La figure IV.24 illustre le comportement de $\alpha(\omega)$ dans la phase chalcopyrite, montre une anisotropie optique avec deux polarisations distinctes (absorp_xx et absorp_zz).

Les courbes sont caractérisées par des gaps optiques, correspondant aux seuils d'absorption, qui sont d'environ 2.3 eV pour CdSiP₂, 2.5 eV pour MgSiP₂, et 2.2 eV pour ZnSiP₂. Ces valeurs correspondent à des semi-conducteurs qui absorbent dans le visible et le proche ultraviolet. Tous les trois matériaux présentent un maximum d'absorption autour de 6-8 eV, avec des coefficients d'absorption très élevés atteignant $160-180 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$, ce qui est caractéristique de transitions interbandes directes.

Chapitre IV Résultats et discussion

La figure IV.25 présente la phase NaCl de nature métallique, Les spectres montrent des transitions interbandes entre différentes bandes occupées et inoccupées. Pour CdSiP₂, Les divers pics situés entre 3 et 7 eV sont liés à des transitions interbandes partant de bandes d profondes vers des états situés au-dessus du niveau de Fermi. Concernant MgSiP₂, le pic le plus intense se situe autour de 5-6 eV, il reflète des transitions avec un élargissement important dû au caractère métallique. Pour ZnSiP₂, suggère des contributions mixtes de plusieurs types de transitions. L'absorption commence aux basses énergies dans tous les cas, caractéristique typique des métaux où les transitions intrabandes et interbandes de faible énergie sont permises.

La figure IV.26 illustre le comportement de $\alpha(\omega)$ dans la phase wurtzite de CdSiP₂, MgSiP₂ et ZnSiP₂ présentant un caractère métallique avec un gap nul ($E_g = 0$), confirmé par l'absorption dès les basses énergies. Contrairement à la structure NaCl cubique, la wurtzite hexagonale montre une anisotropie optique avec deux polarisations distinctes (xx et zz).

Les trois composés présentent des coefficients d'absorption maximum élevés de $170-180 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ autour de 6-7 eV. CdSiP₂ montrant une anisotropie modérée, MgSiP₂ montre une anisotropie faible avec des courbes quasi-superposées, tandis que ZnSiP₂ présente l'anisotropie la plus marquée avec des différences importantes entre les directions. Tous montrent un pic caractéristique autour de 6.5 eV typique des transitions métalliques de basse énergie.

Comparé au NaCl métallique, la wurtzite présente une anisotropie optique due à sa symétrie hexagonale, des coefficients d'absorption plus élevés ($170-180$ vs $120-150 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$), et des pics mieux définis.

En conclusion, les transformations structurales induites par les transitions de phase modifient la propagation lumineuse au sein des matériaux, engendrant des variations significatives de leurs propriétés optiques fondamentales notamment les composantes diélectriques réelle et imaginaire, l'indice de réfraction et la réflectivité. Ces modifications optiques ouvrent des perspectives pour le développement de technologies émergentes dans les domaines de la photonique, de la plasmonique et de l'optoélectronique.

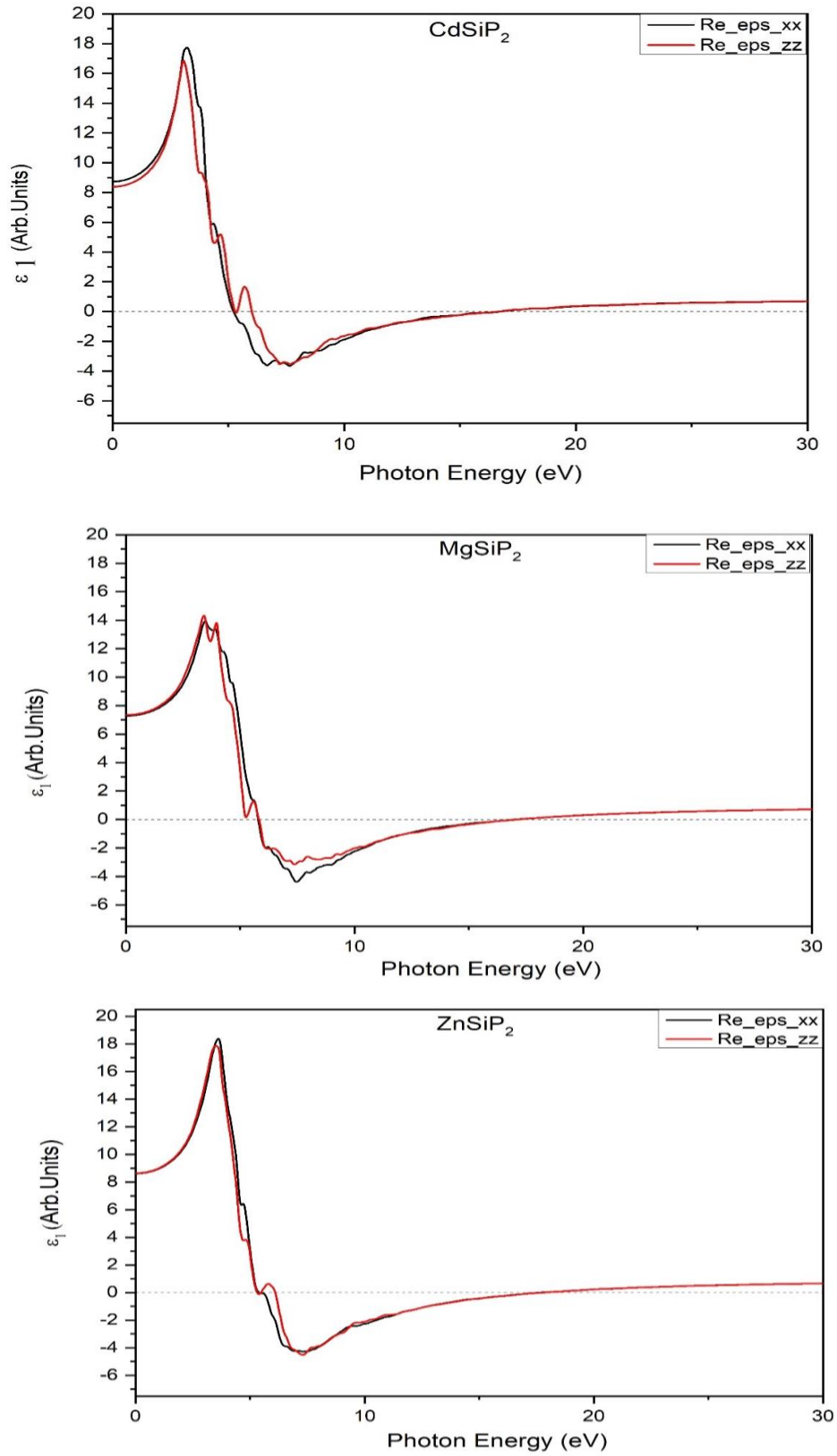


Figure IV.20 : La variation de $\epsilon_1(\omega)$ en fonction de l'énergie pour les composés de la structure (CH).

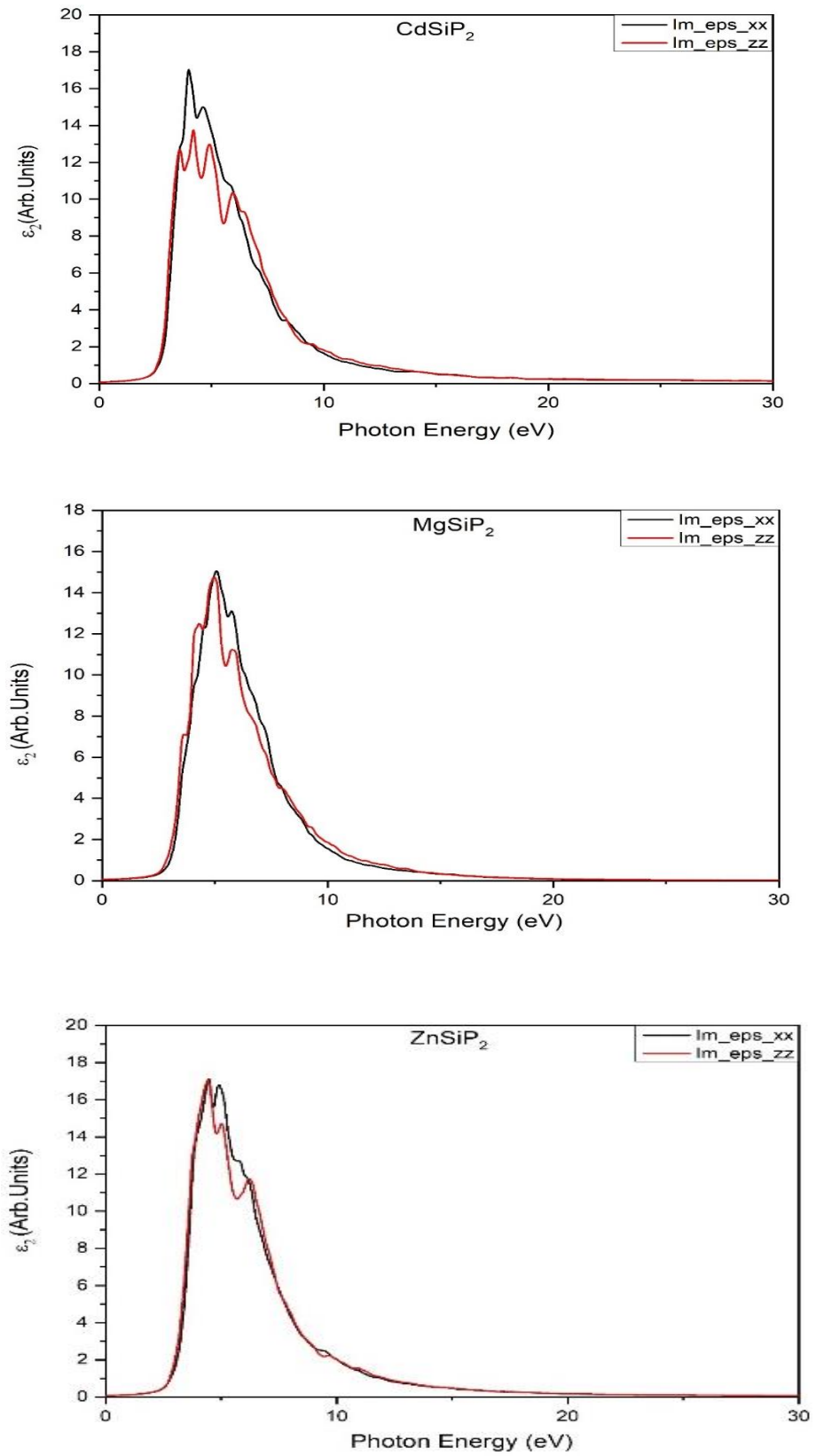


Figure IV.21 : La variation de $\epsilon_2(\omega)$ en fonction de l'énergie pour les composés de structure (CH).

Chapitre IV Résultats et discussion

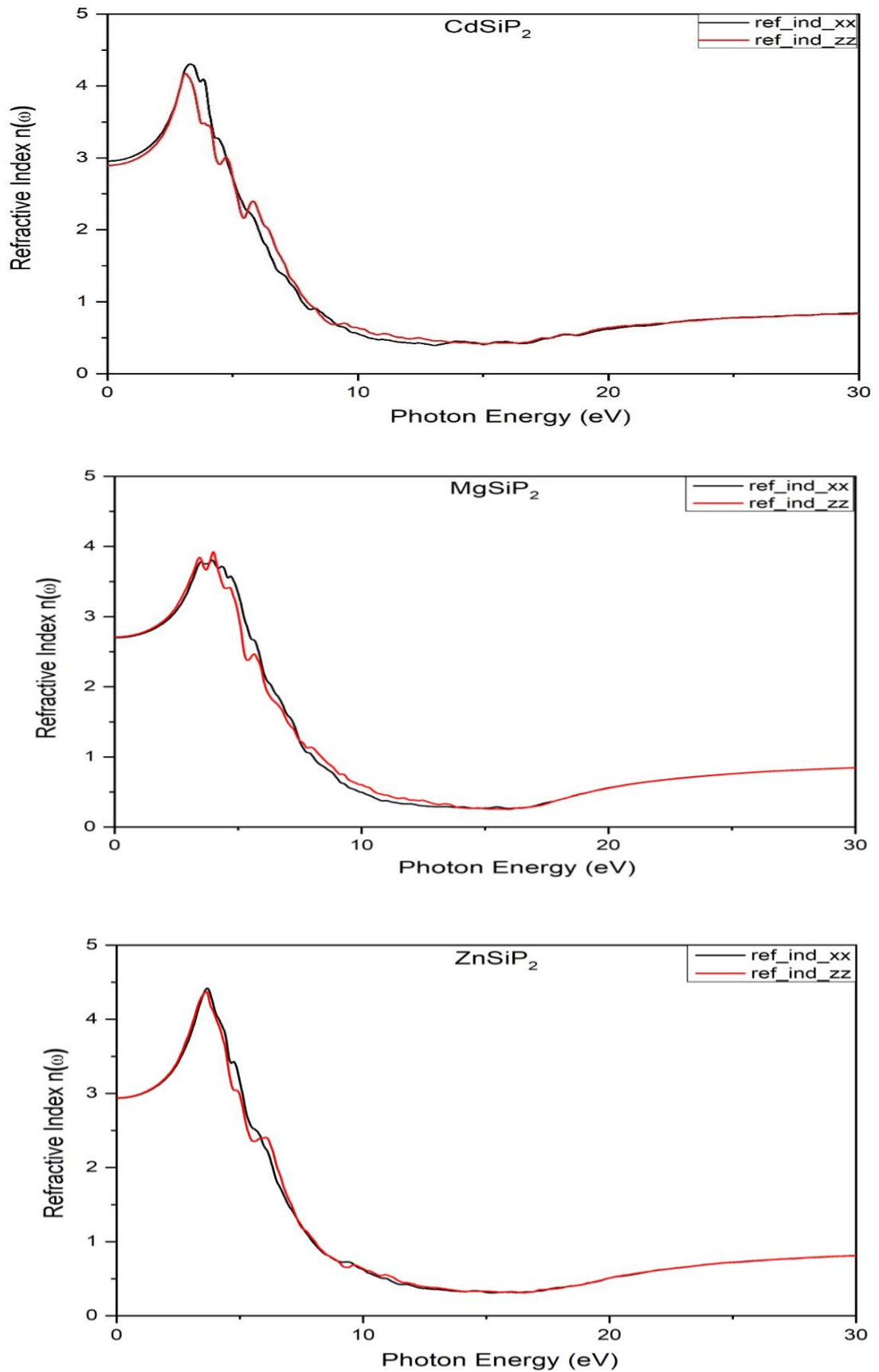


Figure IV.22 : L'indice de réfraction $n(\omega)$ des composés étudiés (CH).

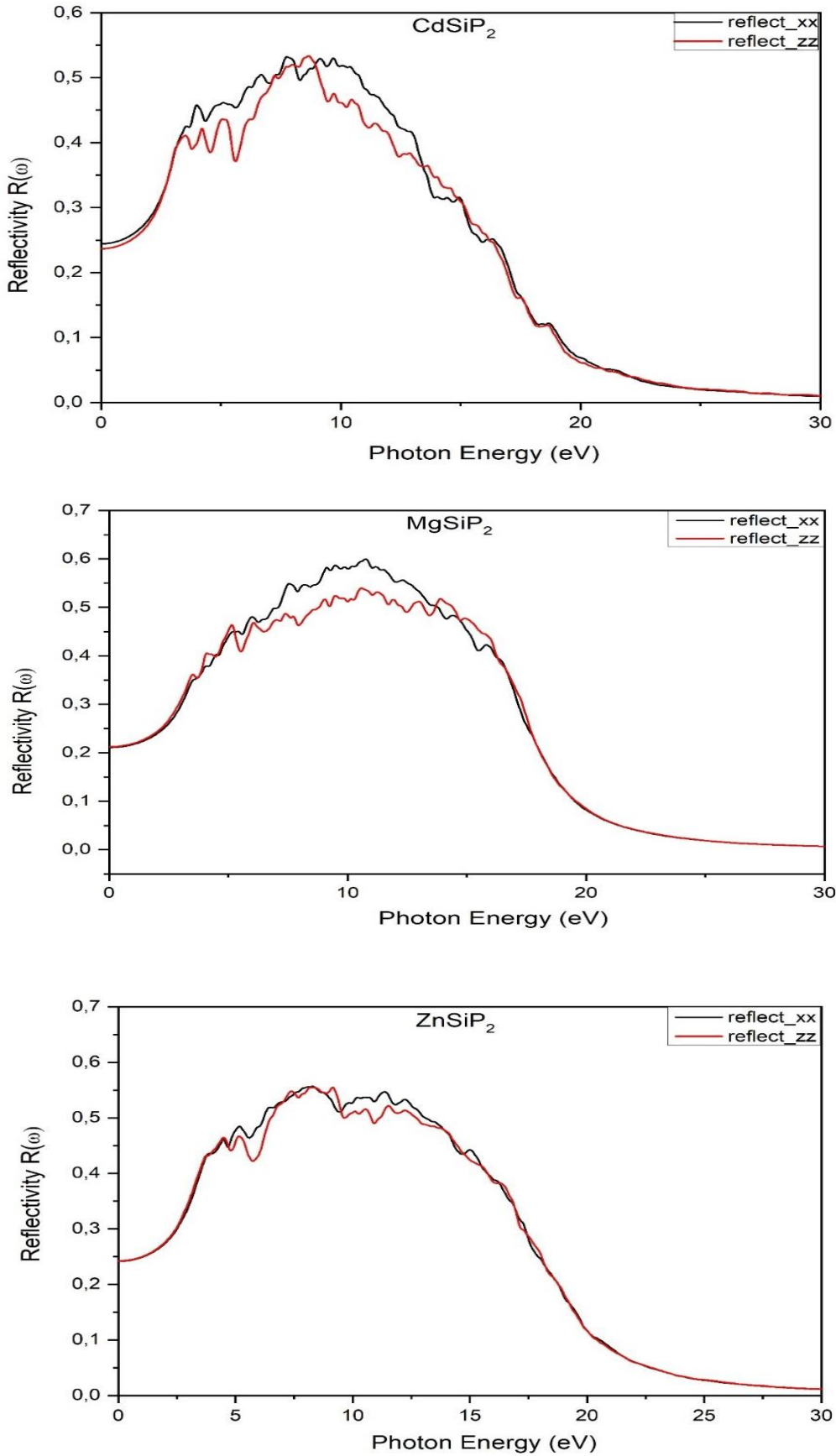


Figure IV.23 : Les spectres de réflectivité $R(\omega)$ des composés étudiés (CH).

Chapitre IV Résultats et discussion

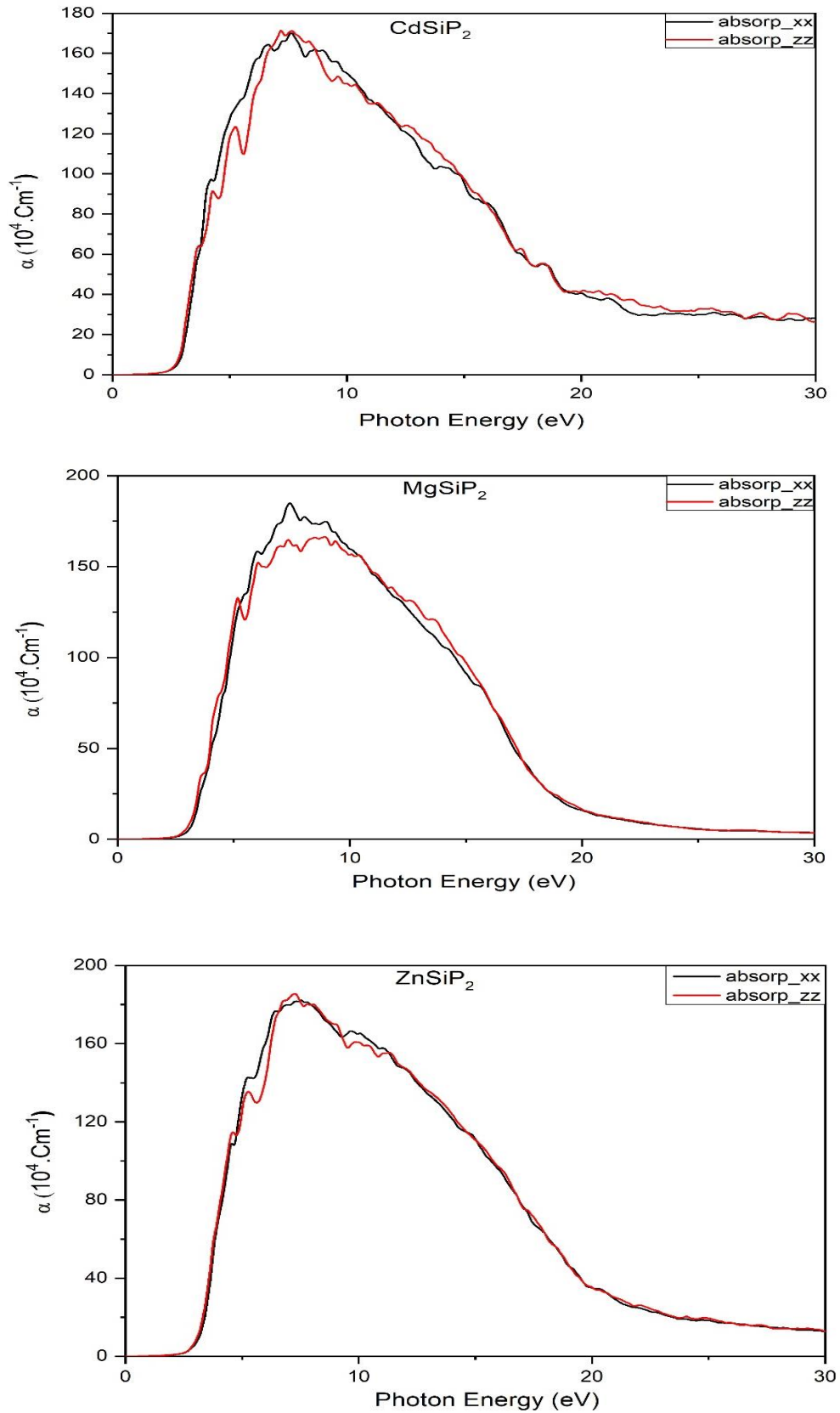


Figure IV.24 Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ des composés étudiés (CH).

Chapitre IV Résultats et discussion

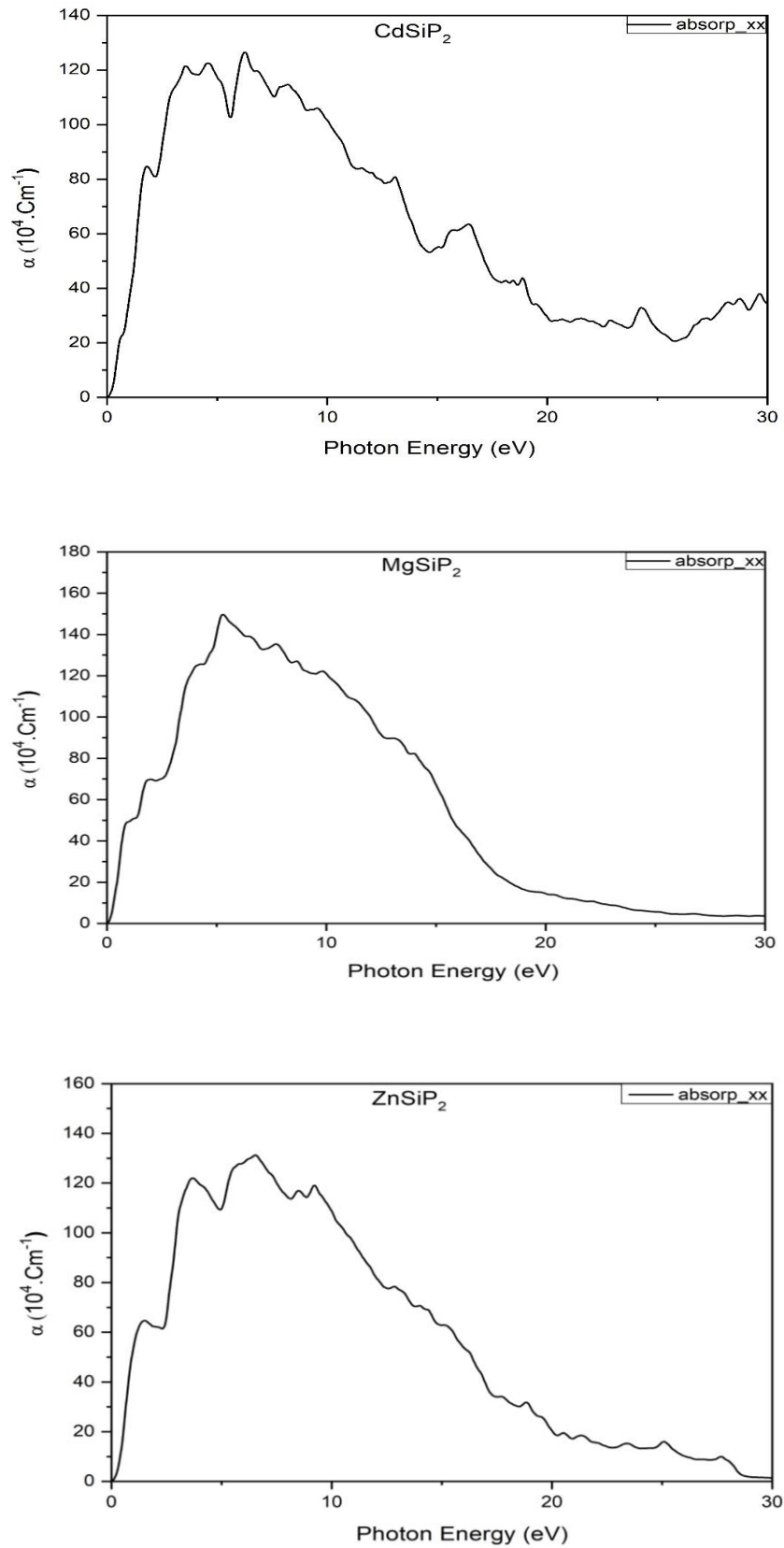


Figure IV.25 : Le coefficient d'absorption α (ω) des composés étudiés (NaCl).

Chapitre IV Résultats et discussion

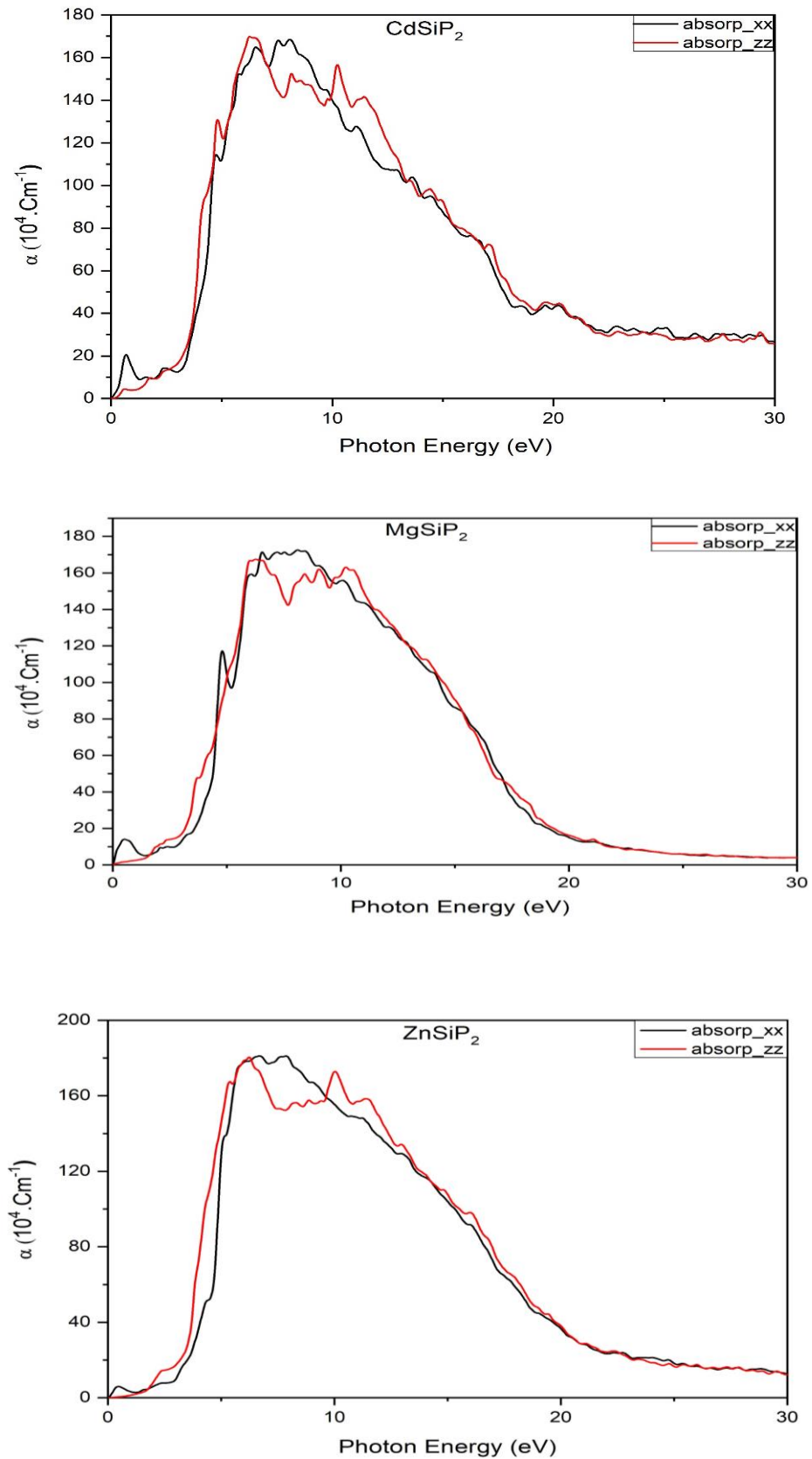


Figure IV.26 : Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ des composés étudiés (Wur).

IV.5. Perspective : Propriétés Magnétiques

Dans le prolongement de ce travail, une étude approfondie des propriétés magnétiques des composés $X\text{SiP}_2$ ($X=\text{Cd}, \text{Mg}, \text{Zn}$) dopés au Mn constitue une perspective particulièrement intéressante. Le dopage par un métal de transition tel que le manganèse peut induire un moment magnétique local et modifier significativement la structure électronique du matériau, ouvrant ainsi la voie à des applications potentielles en spintronique.

Une première approche méthodologique a été envisagée à travers la construction de supercellules et la réalisation de calculs spin-polarisés dans le cadre de la méthode FP-LAPW. Toutefois, ce type de calcul est particulièrement exigeant en ressources computationnelles, notamment en raison de l'augmentation du nombre d'atomes dans la supercellule, du besoin d'un maillage k adapté et de la prise en compte explicite de la polarisation de spin.

Une étude complète nécessiterait des ressources de calcul haute performance (HPC) afin d'assurer une convergence rigoureuse des paramètres numériques et une comparaison fiable entre les états non magnétique, ferromagnétique et éventuellement antiferromagnétique.

Ainsi, l'investigation systématique des propriétés magnétiques, incluant l'analyse des moments magnétiques locaux, de la stabilité énergétique des différentes configurations magnétiques et de l'impact du dopage sur la structure de bandes, constitue une extension naturelle et prometteuse de ce travail.

Références

- [1] O. K. Andersen, Linear methods in band theory, *Phys Rev B* 12, 3060 (1975).
- [2] P. Blaha, K. Schwarz, F. Tran, R. Laskowski, G. K. H. Madsen, and L. D. Marks, WIEN2k: An APW+lo program for calculating the properties of solids, *Journal of Chemical Physics* 152, (2020).
- [3] S. Labidi, H. Meradji, S. Ghemid, M. Labidi, and F. El Haj Hassan, FP-LAPW investigations of SrS_{1-x}Sex, SrS_{1-x}Tex and SrSe_{1-x}Tex ternary alloys, *Journal of Physics: Condensed Matter* 20, 445213 (2008).
- [4] Z. Wu and R. E. Cohen, More accurate generalized gradient approximation for solids, *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys* 73, 235116 (2006).
- [5] F. Tran, R. Laskowski, P. Blaha, and K. Schwarz, Performance on molecules, surfaces, and solids of the Wu-Cohen GGA exchange-correlation energy functional, *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys* 75, 115131 (2007).
- [6] A. D. Becke and E. R. Johnson, A simple effective potential for exchange, *Journal of Chemical Physics* 124, (2006).
- [7] F. Tran and P. Blaha, Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential, *Phys Rev Lett* 102, 226401 (2009).
- [8] F. D. Murnaghan, The Compressibility of Media under Extreme Pressures, *Proceedings of the National Academy of Sciences* 30, 244 (1944).
- [9] T. Ouahrani, Chemical and physical insight on the local properties of the phosphides XSiP₂ (X = Be, Mg, Cd, Zn and Hg) under pressure: from first principles calculations, *The European Physical Journal B* 2013 86:9 86, 1 (2013).
- [10] T. Ouahrani, Y. Öztekin Çiftci, and M. Mebrouki, Dynamical and anisotropic behavior of the MSiP₂ (M = Be, Mg, Cd, Zn and Hg) compounds, *J Alloys Compd* 610, 372 (2014).
- [11] V. S. Bhadrani, L. Krishna, E. S. Toberer, R. Hrubiak, E. Greenberg, V. B. Prakapenka, and T. A. Strobel, Pressure-induced structural transition in chalcopyrite ZnSiP₂, *Appl Phys Lett* 110, 182106 (2017).
- [12] A. Abdellaoui, M. Ghaffour, M. Bouslama, S. Benalia, A. Ouerdane, B. Abidri, and Y. Monteil, Structural phase transition, elastic properties and electronic properties of chalcopyrite CuAlX₂ (X = S, Se, Te), *J Alloys Compd* 487, 206 (2009).
- [13] R. Thangavel, M. Rajagopalan, and J. Kumar, First-principle calculations of structural stability of II-O_{1-x}VI_x (II-Zn, Cd and VI-S, Se, Te) ordered chalcopyrite semiconductors, *Physica B Condens Matter* 403, 1824 (2008).

Chapitre IV Résultats et discussion

- [14] T. Tinoco, A. Polian, D. Gómez, and J. P. Itié, Structural Studies of CuInS₂ and CuInSe₂ under High Pressure, *Physica Status Solidi (b)* 198, 433 (1996).
- [15] A. Werner, H. D. Hochheimer, and A. Jayaraman, Pressure-induced phase transformations in the chalcopyrite-structure compounds: CuGaS₂ and AgGaS₂, *Phys Rev B* 23, 3836 (1981).
- [16] A. Vaipolin, Specific Structure Defects in AIBIVCV₂ Compounds, *Soviet Physics-Solid State* 15, 965 (1973).
- [17] A. Mackinnon, *Landolt-Bornstein New Series, Group III, Vol. 17 (Pt. H)*.
- [18] H. Peña-Pedraza, S. A. López-Rivera, J. M. Martín, J. M. Delgado, and C. Power, Crystal and phonon structure of ZnSiP₂, a II-IV-V₂ semiconducting compound, *Materials Science and Engineering: B* 177, 1465 (2012).
- [19] F. Chouit, C. Sifi, M. Slimani, H. Meradji, S. Ghemid, R. Khenata, D. P. Rai, and S. Bin Omran, Theoretical analysis of the electronic, optical and thermal properties of lead strontium telluride alloys Pb_{1-x}Sr_xTe (x = 0.0–1.0), *Philosophical Magazine* 98, 295 (2018).
- [20] M. Bettini and W. B. Holzapfel, Grüneisen parameters of τ phonons in CdSiP₂, CuAlS₂ and CuGaS₂, *Solid State Commun* 16, 27 (1975).
- [21] B. Kocak and Y. O. Ciftci, First-principles calculations of Mg_{1-x}Cu_xSiP₂ alloys with x = 0.0, 0.25, 0.5, 0.75 and 1.0, *J Alloys Compd* 705, 211 (2017).
- [22] K. Bidai, A. Tabeti, D. S. Mohammed, T. Seddik, M. Batouche, M. Özdemir, and B. Bakhti, Carbon substitution enhanced electronic and optical properties of MgSiP₂ chalcopyrite through TB-mBJ approximation, *Computational Condensed Matter* 24, e00490 (2020).
- [23] V. L. Shaposhnikov, A. V. Krivosheeva, V. E. Borisenko, J. L. Lazzari, and F. A. D'Avitaya, Ab initio modeling of the structural, electronic, and optical properties of AIBIVCV₂ semiconductors, *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys* 85, 205201 (2012).
- [24] L. Shi, J. Hu, Y. Qin, Y. Duan, L. Wu, X. Yang, and G. Tang, First-principles study of structural, elastic and lattice dynamical properties of chalcopyrite BeSiV₂ and MgSiV₂ (V = P, As, Sb), *J Alloys Compd* 611, 210 (2014).
- [25] O. Madelung, U. Rössler, and M. Schulz, *Condensed Matter, Ternary Compounds, Organic Semiconduc- Tors, New Series, Group III*, Vol. 41 (Springer-Verlag, Berlin, 2000).
- [26] Z. He, B. Zhao, S. Zhu, B. Chen, H. Hou, Y. Yu, and L. Xie, Theoretical investigation of electronic structure, elastic and thermodynamic properties of chalcopyrite CdSiP₂, *Comput Mater Sci* 72, 26 (2013).
- [27] F. Chiker, B. Abbar, A. Tadjer, H. Aourag, and B. Khelifa, Full potential calculation of structural, electronic and optical properties of CdSiP₂ and CdGeP₂, *Materials Science and Engineering: B* 98, 81 (2003).

Chapitre IV Résultats et discussion

- [28] Q. B. Meng, C. Y. Xiao, Z. J. Wu, K. A. Feng, Z. D. Lin, and S. Y. Zhang, Bulk modulus of ternary chalcopyrite AIBIIC₂VI and AIIBIVC₂V semiconductors, *Solid State Commun* 107, 369 (1998).
- [29] F. Arab, F. Ali Sahraoui, K. Haddadi, and L. Louail, Ab initio investigations of structural, elastic and electronic properties of ZnSiP₂: Pressure effect, *Comput Mater Sci* 65, 520 (2012).
- [30] V. Kumar and S. K. Tripathy, First-principle calculations of the electronic, optical and elastic properties of ZnSiP₂ semiconductor, *J Alloys Compd* 582, 101 (2014).
- [31] S. R. Thahirunnisa, I. B. Shameem Banu, M. Mohamed Sheik Sirajuddeen, and I. U. N. Lone, Insights on optical and charge density properties of semiconducting chalcopyrites ZnAP₂ (A = Si, Ge, Sn) using modified Becke-Johnson potential – A first principles study, *Computational Condensed Matter* 29, e00601 (2021).
- [32] S. C. Abrahams and J. L. Bernstein, Crystal Structure of Luminescent ZnSiP₂, *J Chem Phys* 52, 5607 (1970).
- [33] W. Wetzling and J. Windscheif, Elastic constants and refractive index of boron phosphide, *Solid State Commun* 50, 33 (1984).
- [34] J. C. Phillips, Covalent-Ionic and Covalent-Metallic Transitions of Tetrahedrally Coordinated A^NB^{8-N} Crystals Under Pressure, *Phys Rev Lett* 27, 1197 (1971).
- [35] C. Carlone, D. Olego, A. Jayaraman, and M. Cardona, Pressure dependence of the Raman modes and pressure-induced phase changes in CuGaS₂ and AgGaS₂, *Phys Rev B* 22, 3877 (1980).
- [36] M. Marqués, G. J. Ackland, L. F. Lundegaard, G. Stinton, R. J. Nelmes, M. I. McMahon, and J. Contreras-García, Potassium under pressure: A pseudobinary ionic compound, *Phys Rev Lett* 103, 115501 (2009).
- [37] C. H. L. Goodman, Semiconductor and non-linear optical materials, *Semicond Sci Technol* 6, 725 (1991).
- [38] A. J. Springthorpe and J. G. Harrison, MgSiP₂: a New Member of the II IV V₂ Family of Semiconducting Compounds, *Nature* 1969 222:5197 222, 977 (1969).
- [39] G. K. Averkieva, A. Mamedov, V. D. Prochukhan, and Y. V Rud, DIODE STRUCTURES MADE OF MGSIP₂ CRYSTALS, *SOVIET PHYSICS SEMICONDUCTORS-USSR* 12, 1025 (1978).
- [40] F. Chiker, Z. Kebbab, R. Miloua, and N. Benramdane, Birefringence of optically uni-axial ternary semiconductors, *Solid State Commun* 151, 1568 (2011).
- [41] L. Fan, S. Zhu, B. Zhao, B. Chen, Z. He, H. Yang, G. Liu, and X. Wang, Growth of CdSiP₂ single crystals by double-walled quartz ampoule technique, *J Cryst Growth* 364, 62 (2013).

Chapitre IV Résultats et discussion

- [42] Z. He, B. Zhao, S. Zhu, B. Chen, H. Hou, Y. Yu, and L. Xie, Theoretical investigation of electronic structure, elastic and thermodynamic properties of chalcopyrite CdSiP₂, *Comput Mater Sci* 72, 26 (2013).
- [43] S. N. Rashkeev, S. Limpijumnong, and W. R. L. Lambrecht, Second-harmonic generation and birefringence of some ternary pnictide semiconductors, *Phys Rev B* 59, 2737 (1999).
- [44] J. L. Shay, B. Tell, E. Buehler, and J. H. Wernick, Band Structure of ZnGeP₂ and ZnSiP₂—Ternary Compounds with Pseudodirect Energy Gaps, *Phys Rev Lett* 30, 983 (1973).
- [45] H. Bennacer, A. Boukortt, S. Meskine, M. Hadjab, M. I. Ziane, and A. Zaoui, First principles investigation of optoelectronic properties of ZnXP₂ (X = Si, Ge) lattice matched with silicon for tandem solar cells applications using the mBJ exchange potential, *Optik (Stuttg)* 159, 229 (2018).
- [46] F. Bassani, G. P. Parravicini, R. A. Ballinger, and J. L. Birman, Electronic States and Optical Transitions in Solids, *Phys Today* 29, 58 (1976).
- [47] G. HARBEKE, Optical Properties of Semiconductors, *Optical Prop of Solids* (1972).
- [48] Sibghat-Ullah, G. Murtaza, R. Khenata, and A. H. Reshak, Electronic, optical and bonding properties of MgYZ₂ (Y=Si, Ge; Z=N, P) chalcopyrites from first principles, *Mater Sci Semicond Process* 26, 79 (2014).
- [49] Z. L. Lv, H. L. Cui, H. Wang, X. H. Li, and G. F. Ji, Study of the vibrational, dielectric and infrared properties of CdSiP₂ via first principles, *Solid State Commun* 246, 88 (2016).
- [50] R. R. Reddy, Y. Nazeer Ahammed, K. Rama Gopal, and D. V. Raghuram, Optical electronegativity and refractive index of materials, *Opt Mater (Amst)* 10, 95 (1998).
- [51] F. Chiker, B. Abbar, S. Bresson, B. Khelifa, C. Mathieu, and A. Tadjer, The reflectivity spectra of ZnXP₂ (X=Si, Ge, and Sn) compounds, *J Solid State Chem* 177, 3859 (2004).
- [52] D. R. Penn, Wave-Number-Dependent Dielectric Function of Semiconductors, *Physical Review* 128, 2093 (1962).
- [53] N. Joshi, D. Upadhyay, A. Pandya, and P. K. Jha, Novel AgRhM₂ (M =S, Se, Te) chalcopyrites with superior optical properties and solar cell efficiencies, *Opt Mater (Amst)* 132, 112798 (2022).

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Ce travail présente une étude *ab initio* des propriétés structurales, électroniques et optiques de semiconducteurs de type chalcopyrite de formule $XSiP_2$ ($X = Mg, Cd, Zn$). L'approche de calcul repose sur la méthode FP-LAPW (*Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave*), mise en œuvre dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). L'objectif de notre travail de thèse est d'examiner ces composés sous l'effet de la pression pour connaître s'il y a une formation de nouvelles phases qui se construisent et par conséquent investiguer leurs propriétés optoélectronique.

La stabilité de phase, les propriétés structurales, électroniques et optiques des composés de $MgSiP_2$, $CdSiP_2$ et $ZnSiP_2$ ont été réalisées à l'aide du code WIEN2K fourni. Trois phases sont considérées pour ces composés, à savoir la chalcopyrite, la NaCl et la wurtzite. L'étude a révélé que ces composés privilégient la structure chalcopyrite comme phase stable, caractérisée par l'énergie la plus faible, ce qui est cohérent avec les résultats obtenus.

Ces composés subissent une transition de phase du premier ordre dans une plage de pression donnée, passant à une structure de sel gemme (28-31) GPa et se transformant en structure wurtzite dans la plage de pression (184-210) GPa. Les pressions attendues déclenchant la transition de la chalcopyrite à la phase de sel gemme présentent un alignement notable avec les observations expérimentales des recherches précédentes.

Selon les calculs de la structure des bandes, ces composés se présentent comme des semi-conducteurs à bande interdite directe au point (Γ) de la structure de la chalcopyrite. On a calculé les bandes interdites par deux potentiels GGA et mBJ implémentés dans le code utilisé. Dans les phases sel gemme et wurtzite, ces matériaux présentent un comportement métallique, tandis que dans la structure chalcopyrite, ils se révèlent être des semi-conducteurs à bande interdite directe, en accord avec la littérature. Les calculs montrent que la méthode WC-GGA sous-estime les valeurs de la bande interdite, alors que l'approche mBJ fournit des résultats proches des données expérimentales et cohérents avec des calculs hybrides (GW_0).

L'étude de la densité d'état (DOS) dans la phase chalcopyrite a révélé que la bande de valence des composés $XSiP_2$ se divise en trois sections distinctes, la première est dominée par les états s-Si et s-P, avec de faibles contributions de s-Mg ($MgSiP_2$) ou p-Si ($ZnSiP_2$, $CdSiP_2$) ; la deuxième est gouvernée par les états d-Zn et d-Cd pour $ZnSiP_2$ et $CdSiP_2$, tandis que $MgSiP_2$

Conclusion Générale

montre une contribution notable de s-Si ; la troisième, proche du niveau de Fermi, provient surtout des orbitales p-Si et p-P, avec une faible participation de s-Mg dans MgSiP₂. La bande de conduction est principalement composée d'états s-Si et p-Si, auxquels s'ajoutent des contributions mineures de s-Mg dans MgSiP₂. Pour les phases sel gemme et wurtzite, les profils DOS sont similaires à ceux de la chalcopyrite, mais avec des différences dans le nombre d'états.

Les propriétés optiques des matériaux MgSiP₂, CdSiP₂ et ZnSiP₂ dans différentes structures cristallines (sel gemme, wurtzite, chalcopyrite) sont examinées en utilisant le potentiel d'échange mBJ jusqu'à 30 eV d'énergie, basée sur la fonction diélectrique $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ et les relations de Kramers-Kronig pour calculer l'indice de réfraction $n(\omega)$, le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ et la réflectivité $R(\omega)$.

Dans la structure sel gemme, les indices de réfraction statiques $n(0)$ sont de 10.72, 8.97 et 9.29 pour MgSiP₂, CdSiP₂ et ZnSiP₂ respectivement, avec des réflectivités $R(0)$ de 0.68, 0.63 et 0.64, tandis que $\epsilon_1(\omega)$ la partie réelle de la fonction diélectrique devient négatif après 0,85, 1.56 et 1.04 eV respectivement, indiquant un comportement métallique caractérisé par une forte réflexion dans certaines gammes spectrales et la possibilité de phénomène de "superluminescence" ($n < 1$ à hautes énergies).

Les structures wurtzite et chalcopyrite présentent des profils similaires avec des décalages énergétiques, tous les matériaux montrant des réflectivités élevées (~55% dans la gamme 4-15 eV) et des propriétés isotropes, ce qui ouvre des perspectives d'applications innovantes comme filtres optiques sélectifs, dispositifs photovoltaïques, protection contre les ondes électromagnétiques, revêtements réfléchissants et instruments photoniques.

Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ pour la structure chalcopyrite est semiconductrice avec des gaps de 2-2.5 eV et une absorption maximale de $160-180 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$, idéale pour le photovoltaïque. Les structures sel gemme (cubique, isotrope) et wurtzite (hexagonale, anisotrope) sont métalliques avec un gap nul et des absorptions de $120-150$ et $170-180 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ respectivement. Une perspective de ce travail consiste à étudier les propriétés magnétiques par dopage avec des métaux de transition comme le Mn. Cette étude, nécessitant des calculs spin-polarisés en supercellule et des ressources computationnelles importantes, pourrait ouvrir des perspectives en spintronique.

Conclusion Générale

Les transitions de phase structurelles influençant significativement ces propriétés optiques pour des applications en photonique et optoélectronique.