

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

BADJI MOKHTAR UNIVERSITY
UNIVERSITÉ BADJI MOKHTAR



جامعة باجي مختار - عنابة -

Faculté des Sciences
Département de Physique

THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de
DOCTORAT EN SCIENCES

**Etude des propriétés structurales électroniques et
thermodynamiques des alliages semi-conducteurs ternaires et
quaternaires**

Option : Matière et Rayonnement

Par

Samir CHEDDADI

DIRECTEUR DE THESE : Hocine Meradji Prof. Université Badji Mokhtar Annaba

Devant le jury :

Président : Hafid BELKHIR

Prof. Université Badji Mokhtar Annaba

Examineurs : Salima LABIDI

Prof. Université Badji Mokhtar Annaba

Lynda AMIROUCHE

Prof. Université USTHB- Alger

Kamel ALIOUA

Prof. Université de Souk Ahras

Badis BENNECER

Prof. Université de GUELMA

❖ 2018 ❖

Abstract

The structural, electronic, optical and thermal properties of chalcopyrite semiconductor compounds MgXAs_2 ($X=\text{Si, Ge}$) have been calculated using the full potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method within density functional theory (DFT). The structural properties are investigated using the *Wu–Cohen* generalized gradient approximation (WC-GGA) of the exchange-correlation potential. For band structure calculations, in addition to (WC-GGA), the recently modified *Becke–Johnson* approximation mBJ proposed by Tran and Blaha is used. Optical characteristics, such as dielectric functions, refractive indices, extinction coefficient and optical reflectivity, are calculated for photon energies up to 14 eV. The elastic constants (C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} and C_{66}) are evaluated. The quasi-harmonic Debye approximation is used to describe the pressure-temperature dependence of volume, bulk modulus, thermal expansion coefficient, specific heat, Debye temperature, and entropy. The study is also extended to the $\text{MgSi}_{1-x}\text{Ge}_x\text{As}_2$ alloy where we studied the effect of concentration on different physical quantities.

Keywords: Chalcopyrite, Semiconductors, Band structure, ab initio, DFT, Optoelectronics

Résumé

Nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, optiques et thermiques des semi-conducteurs chalcopyrites MgXAs_2 ($X = \text{Si, Ge}$) en utilisant la méthode des ondes planes augmentées (FP-LAPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT. Pour calculer les propriétés structurales, nous avons pris comme terme de potentiel d'échange et de corrélation l'approximation WC-GGA. D'autre part, pour calculer les propriétés électroniques, en plus de l'approximation WC-GGA et l'approximation du potentiel modifié de Becke et Johnson mBJ proposée par Tran et Blaha a été employée. Les caractéristiques optiques, telles que les fonctions diélectriques, les indices de réfraction, le coefficient d'extinction et la réflectivité optique, sont calculées pour des énergies de photons allant jusqu'à 14 eV. Les constantes élastiques (C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} et C_{66}) sont évalués. L'approximation quasi-harmonique de Debye est utilisée pour décrire la dépendance pression-température du volume, du module de compressibilité, du coefficient de dilatation thermique, de la chaleur spécifique, de la température de Debye et de l'entropie. L'étude est également étendue à l'alliage $\text{MgSi}_{1-x}\text{Ge}_x\text{As}_2$ où nous avons étudié l'effet de la concentration sur les différentes grandeurs physiques.

Mots clés : Chalcopyrite, Semi-conducteurs, structure de Band, ab initio, DFT, Optoélectroniques

ملخص

في هذا العمل، قمنا بدراسة الخصائص البنيوية والإلكترونية، والحرارية والضوئية للمركبات الثلاثية $MgSiAs_2$ et $MgGeAs_2$ التي تتبلور على شكل التركيب كالكوبيريت. أجريت الحسابات وفق طريقة الامواج المستوية المترابطة الخطية (FP-LAPW) المرتكزة على نظرية تابعة الكثافة (DFT). لدراسة الخصائص البنيوية استخدمنا تقريب التدرج المعمم (WC-GGA) المطور من قبل Wu-Cohen وذلك من اجل كمون التفاعل والتبادل فيما يخص حساب الخصائص الالكترونية، فبالإضافة الى تقريب التدرج المعمم WC-GGA استخدمنا طريقة الكمون المعدل ل Becke و: Johnson mBJ المقترحة حديثا. تم حساب الخصائص البصرية، مثل وظائف العزل الكهربائي، ومؤشرات الانكسار، ومعامل الانقراض والانعكاسية البصرية، لطاقات الفوتون التي تصل إلى 14 eV. تم تقييم الثوابت المرنة (C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} , C_{66}). لدراسة الخصائص الحرارية استخدمنا البرنامج (جيبس) الذي يعتمد على النموذج شبه التوافقي لدباي. لدراسة تأثير الحرارة والضغط على الحجم، معامل الانضغاط، معامل التمدد الحراري والحرارة النوعية والإنتروبييا. وتمتد الدراسة أيضا إلى سبيكة $MgSi_{1-x}Ge_xAs_2$ حيث درسنا تأثير التركيز على الكميات الفيزيائية المختلفة.

كلمات المفتاح: كالكوبيريت، أنصاف النواقل، فجوات الطاقة، المبدأ الاولي، دفتي، الالكتروضوئي.



Remerciements

Nous tenons tout d'abord à remercier Dieu le tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.

A l'issue de la rédaction de cette recherche, je suis convaincu que la thèse est loin d'être un travail solitaire. En effet, je n'aurais jamais pu réaliser ce travail doctoral sans le soutien d'un grand nombre de personnes dont la générosité, la bonne humeur et l'intérêt manifestés à l'égard de ma recherche m'ont permis de progresser dans cette phase délicate de « l'apprenti chercheur ».

En premier lieu, je tiens à remercier mon directeur de thèse, Monsieur le Professeur Hocine MERADJI, pour la confiance qu'il m'a accordée en acceptant d'encadrer ce travail doctoral, pour ses multiples conseils et pour toutes les heures qu'il a consacrées à diriger cette recherche. J'aimerais également lui dire à quel point j'ai apprécié sa grande disponibilité et son respect sans faille des délais serrés de relecture des documents que je lui ai adressés. Enfin, j'ai été extrêmement sensible à ses qualités humaines d'écoute et de compréhension tout au long de ce travail doctoral.

Je souhaiterais exprimer ma gratitude à Monsieur le Professeur Sebti GHEMID. Je le remercie également pour son accueil chaleureux à chaque fois que j'ai sollicité son aide, ainsi que pour ses multiples encouragements.

J'adresse aussi mes sincères remerciements à Mme la Professeur Zohra CHOUAHDA pour toutes les discussions, suggestions et ses conseils scientifiques.

J'exprime mes profonds remerciements aussi au Professeur Hafid BELKHIR pour l'honneur qu'il m'a fait en présidant le jury de cette thèse.

J'adresse mes sincères remerciements et mon profond respect à tous les membres de jury: Mme Lynda Amirouche, Professeur à l'Université USTHB, Mme Salima LABIDI, Professeur à l'université de Annaba, Mr Kamel ALIOUA, Professeur à l'université de Souk Ahras et Mr Badis

BENNECER, Professeur à l'université de Guelma pour avoir accepté de juger ce travail et m'avoir fait l'honneur de participer à ma soutenance de thèse.

Mes remerciements vont à tous mes collègues de ce laboratoire, ceux présents aujourd'hui, plus particulièrement à Radouane, Latifa et Akila pour leurs sympathies, leurs soutiens et leurs encouragements. Je les remercie infiniment pour leurs encouragements

Mes prochains remerciements iront vers ma famille, et surtout mes parents, pour leur encouragement constant et soutenir à chaque étape de ma vie. Sans eux, je n'aurais pas été ce que je suis aujourd'hui.



Je dédie ce travail :

A la mémoire de ma mère, Celle qui a sacrifié pour me voir réussir, que dieu te garde dans son vaste paradis.

A mon père,

A ma femme qui m'a donné l'espoir toujours, A mon frère Kader et A ma sœur, Linda ;

A mes enfants les jumelle Rahma et Riheb, Zineb et le petit Taha.

A tous mes amis

Samir

Table des matières

Abstract	<i>i</i>
Résumé	<i>Erreur ! Signet non défini.</i>
ملخص	<i>Erreur ! Signet non défini.</i>
Remerciements	<i>iv</i>
Table des matières	<i>vii</i>
Liste des tableaux	<i>x</i>
Liste des figures	<i>xi</i>
INTRODUCTION GENERALE.....	12
Références.....	15
CHAPITRE I : PRESENTATION ET ORIGINALITE DES MATERIAUX	
ETUDIES.....	16
I.1. Introduction.....	17
I.2. Historique sur les composés chalcopyrites	17
I.3. Structure cristalline.....	18
I.4. Importance des composés chalcopyrites.....	21
I.5. Structures de bandes d'énergie	21
Références.....	23
CHAPITRE II :THEORIE DE LA DENSITE FONCTIONNELLE (DFT).....	24
II.1. Introduction.....	25
II.2. Hamiltonien.....	25
II.3. Mécanique quantique.....	25
II.4. Le problème à N corps.....	26
II.5. Approximation adiabatique (approximation de BORN-OPPENHEIMER)	27
II.6. Approximation de HARTREE	27

II.7. Approximation de HARTREE-FOCK	28
II.8. Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)	30
II.8.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn	31
II.8.2. Approche de Kohn et Sham.....	32
II.8.3. Traitement de l'échange et la corrélation.....	33
II.8.3.1. Approximation de la densité locale LDA (local density approximation)	34
II.8.3.2. Approximation du gradient généralisé GGA (generalized gradient approximation)	35
II.8.3.3. L'approximation WC-GGA	36
II.8.3.4. L'approximation EV-GGA	36
II.8.3.5. Potentiel modifié de Becke et Johnson mBJ	36
II.8.4. Résolution des équations de Kohn et Sham	38
II.8.5. La procédure de calcul de la théorie de la fonctionnelle de la densité(DFT).....	39
II.8.6. L'auto-cohérence dans les calculs.	40
II.8.7. Succès et échecs de la DFT	40
Références	42

CHAPITRE III : METHODE DES ONDES PLANES AUGMENTEES ET

LINEARISEES(FP- LAPW).....	44
III.1. Introduction	45
III.2. Méthodes ab-initio	45
III.3. Méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW).....	46
III.3.1. Méthode des ondes planes augmentées (APW).....	46
III.3.2. Principe de la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (LAPW).....	49
III.3.3. Rôle des énergies de linéarisation (E_L)	50
III.3.4. Amélioration de la méthode FP-LAPW.....	51
III.3.5. Développement en orbitales locales	51
III.3.6. Méthode LAPW+LO	51

III.3.7. Méthode LAPW+LO	52
III.3.8. Concept de la methode FP-LAPW	53
III.4. Description générale du code de simulation WIEN2k.....	53
III.4.1. Algorithme du WIEN2k.....	54
Références.....	58
CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	58
IV.1. Introduction	59
IV.2. Détails de calcul.....	60
IV.3. Etude des chalcopyrites ternaires.....	61
IV.3.1. Propriétés structurales des composés ternaires.....	61
IV.3.2. Propriétés électroniques	62
IV.3.3. Etude des propriétés optiques.....	65
IV.3.4. Propriétés élastiques.....	75
IV.3.5. Propriétés thermiques.....	78
IV.3.5.1.Modèle Quasi- harmonique de Debye	78
IV.3.5.2.Volume et module de compressibilité.....	80
IV.3.5.3.Coefficient de dilatation thermique α	81
IV.3.5.4.Température de Debye θ_D	83
IV.3.5.5.Capacité calorifique à volume constante C_V et à pression constante C_P	84
IV.3.5.6. L'entropie du système S	86
IV.4. Etude d'alliages quaternaires.....	86
IV.4.1. Propriétés structurales	86
IV.4.2. Propriétés électroniques	88
IV.4.3. Propriétés optiques.....	92
Références.....	95
CONCLUSION GENERALE	99

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
Chapitre I		
Tableau.I.1	Paramètre du réseau (a , en Å), le rapport c/a , le paramètre de distorsion (u) et les longueurs de liaison II-V et IV-V (d_{II-V} et d_{IV-V} , en Å) pour les composés MgSiAs ₂ et MgGeAs ₂ .	12
Tableau.I.2	Energies de gap $E_g^{GGA}(eV)$, $E_g^{mBJ}(eV)$, $E_g^{GW_0}(eV)$ et $E_g^{GW_0}(eV)$	13
Chapitre IV		
Tableau.IV.1	Paramètres d'équilibre structuraux (a , c , u), module de compressibilité B , dérivée première du module de compressibilité B' calculés en utilisant l'approximation WC-GGA	65
Tableau.IV.2	Valeurs du gap énergétique calculées et comparées à celles de la littérature	67
Tableau.IV.3	Valeurs statiques calculées pour la fonction diélectrique ($\epsilon_{//}(0)$, $\epsilon_{\perp}(0)$), indice de réfraction ($n_{//}(0)$, $n_{\perp}(0)$), réflectivité ($R_{\perp}(0)$, $R_{//}(0)$) ainsi que la biréfringence $\Delta n(0)$ pour les composés MgSiAs ₂ et MgGeAs ₂ .	77
Tableau.IV.4	Constants élastique calculées C_{ij} (GPa) pour MgXAs ₂ (X=Si, Ge) dans la structure chalcopyrite.	80
Tableau.IV.5	Modules de compressibilité B (GPa), module de cisaillement G (GPa) et le rapport B/G pour les composés MgSiAs ₂ et MgGeAs ₂ .	80
Tableau.IV.6	Coefficient de Poisson, module de Young, compressibilités linéaires χ_a , χ_c et compressibilité volumique χ calculés pour MgSiAs ₂ et MgGeAs ₂ .	80
Tableau.IV.7	Paramètres du réseau, $\eta = c/2a$ et module de compressibilité pour l'alliage quaternaire	89
Tableau.IV.8	Gap d'énergie E_g calculé par la WC-GGA et la mBJ pour l'alliage quaternaire MgSi _{1-x} Ge _x As ₂	94

Liste des figures

Figure	Titre	Page
Chapitre I		
Figure I.1	Comparaison de la structure cristalline d'un semi-conducteur ternaire (a) ($ZnGeP_2$), ayant la structure chalcopyrite avec celle d'un (b) zinc-blende binaire (GaP)	19
Figure I.2	Formation de la structure chalcopyrite	19
Figure.I.3	Structure cristalline du composé ternaire $MgSiAs_2$	20
Chapitre II		
Figure. II.1	Schéma décrivant le processus itératif pour la résolution des équations de Kohn-Sham	42
Chapitre III		
Figure III.1	Division d'une cellule unité en une région « Muffin tin » S et une région interstitielle I.	48
Figure III.2	Organisation des programmes dans Wien2k [Blaha15].	57
Chapitre IV		
Figure.IV.1	Variation de l'énergie totale en fonction du volume des matériaux chalcopyrites:(a) $MgSiAs_2$ et (b) $MgGeAs_2$ en utilisant l'approximation WC-GGA	62
Figure IV.2	Représentation graphique de la première zone de Brillouin pour une structure chalcopyrite	63
Figure.IV.3	Structures de bandes des composés ternaires $MgSiAs_2$ et $MgGeAs_2$ obtenues par l'approximation WC-GGA	64
Figure IV.4	Structures de bandes des deux composés ternaires $MgSiAs_2$ et $MgGeAs_2$ en utilisant l'approximation mBJ.	65
Figure IV.5	Schéma des différentes étapes de calcul de la fonction diélectrique complexe	67
Figure .IV.6	Partie réelle de la fonction diélectrique de $MgSiAs_2$	68
Figure .IV.7	Partie réelle de la fonction diélectrique de $MgGeAs_2$	69
Figure .IV.8	Partie imaginaire de la fonction diélectrique de $MgSiAs_2$	69

Figure .IV.9	Partie imaginaire de la fonction diélectrique de MgGeAs ₂	70
Figure .IV.10	Composantes ordinaire et extraordinaires de l'indice de réfraction de MgSiAs ₂ .	71
Figure .IV.11	Coefficient d'extinction de MgSiAs ₂	71
Figure .IV.12	Composantes ordinaire et extraordinaires de l'indice de réfraction MgGeAs ₂	72
Figure .IV.13	Coefficient d'extinction de MgGeAs ₂	72
Figure .IV.14	Réflectivité de MgSiAs ₂	73
Figure .IV.15	Réflectivité de MgGeAs ₂	74
Figure .IV.16	Variation du volume en fonction de la température à différentes pressions pour MgXAs ₂ (X=Si, Ge)	82
Figure .IV.17	Variation du module de compressibilité en fonction de la température (a) et de la pression (b) pour MgSiAs ₂	82
Figure .IV.18	Variation du module de compressibilité en fonction de la température (a) et de la pression (b) pour MgGeAs ₂	83
Figure .IV.19	Variation du coefficient de la dilatation thermique en fonction de la température à différentes pressions pour MgXAs ₂ (X=Si, Ge)	83
Figure .IV.20	Variation de la température de Debye θ_D en fonction de la pression pour MgSiAs ₂ et MgGeAs ₂	84
Figure .IV.21	Variation de la capacité calorifique à volume constant C_V en fonction de la température à différentes pressions pour MgSiAs ₂ et MgGeAs ₂	85
Figure .IV.22	Variation de la capacité calorifique à pression constante en C_p fonction de la température à différentes pressions pour MgSiAs ₂ et MgGeAs ₂	85
Figure .IV.23	Variation de l'entropie S en fonction de la température et de la pression pour les composés MgSiAs ₂ et MgGeAs ₂	86
Figure .IV.24	Structure cristalline en phase chalcopyrite pour MgSi _{1-x} Ge _x As ₂ ((a) x=1, (b) x=0.25, (c) x=0.5, (d) x=0.75, (e) x=1).	88
Figure .IV.25	Energie de cohésion en fonction de la concentration pour l'alliage MgSi _{1-x} Ge _x As ₂	90
Figure .IV.26	Structure de bande de l'alliage MgSi _{0.75} Ge _{0.25} As ₂	90

Figure .IV.27	Variation du gap énergétique en fonction de la concentration pour l'alliage $\text{MgSi}_{1-x}\text{Ge}_x\text{As}_2$	92
Figure .IV.28	Densités d'états partielles des atomes Mg, Si, Ge et As pour $\text{MgSi}_{0.75}\text{Ge}_{0.25}\text{As}_2$	92
Figure .IV.29	Partie réelle de la fonction diélectrique pour l'alliage $\text{MgSi}_{1-x}\text{Ge}_x\text{As}_2$	94
Figure .IV.30	Partie imaginaire de la fonction diélectrique pour l'alliage $\text{MgSi}_{1-x}\text{Ge}_x\text{As}_2$.	94
Figure .IV.31	Spectre d'absorption pour l'alliage $\text{MgSi}_{1-x}\text{Ge}_x\text{As}_2$	95

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Il y a deux principaux aspects d'intérêt pour un matériau à être utilisé en optoélectronique: émission de lumière et photoélectrique ou effet photovoltaïque [1]. Un composé pour une source de lumière (telle qu'une diode électroluminescente ou une diode laser) devrait être un semi-conducteur à gap direct. La longueur d'onde de la lumière, et donc sa couleur, dépend du gap énergétique des matériaux formant la jonction p-n. Par exemple, GaAs est utilisé dans les dispositifs fonctionnant dans les régions spectrales rouges et infrarouges [1]. Le soleil est la source d'énergie la plus abondante et la plus fiable [2], les convertisseurs d'énergie solaire photoélectriques attirent actuellement une attention particulière. Pour les cellules solaires, un matériau doit posséder un coefficient d'absorption élevé et devrait donc avoir de préférence un large gap direct (près de 1,4 eV) pour absorber la lumière du spectre visible [3].

Jusqu'à récemment, le coût élevé et la faible efficacité des cellules solaires ont restreint leur large utilisation dans la vie quotidienne. Cependant, de nouveaux matériaux adaptés à la technologie photovoltaïque sont devenus l'objet d'investigations en compagnie de la nouvelle technologie de fabrication de cellules solaires.

Les matériaux les plus utilisés pour les applications photovoltaïques sont le silicium amorphe ou cristallin et le tellure de cadmium (CdTe), ainsi que les chalcogénures I-III-VI₂. Ces dernières années, ces derniers semi-conducteurs ont été intensivement étudiés, avec une attention particulière accordée à CuInSe₂ (un gap d'environ 1,0 eV), qui est déjà utilisé dans les cellules solaires à haute efficacité en raison de sa capacité élevée à absorber de la lumière [4]. Ce composé peut être facilement obtenu au moyen de dépôts électrochimiques et est utilisé principalement sous forme de solution solide avec CuGaSe₂ (qui a une bande interdite d'environ 1,7 eV) pour les cellules solaires à couches minces ayant une efficacité jusqu'à 20% [5]. En effet, il est intéressant de trouver d'autres matériaux avec des propriétés similaires qui ont en même temps un optimal gap énergétique pour une plus grande efficacité possible des dispositifs. Une telle alternative peut être des composés II-IV-V₂, qui sont des analogues ternaires des binaires III-V, lorsque l'élément du groupe III est remplacé par les éléments des groupes II et IV. Dans la plupart des semi-conducteurs III-V, un tel remplacement conduit à une distorsion de la super cellule $1 \times 1 \times 2$ de la structure sphalérite, connue sous le nom de structure de chalcopyrite, la même que pour CuInSe₂. Dans telles structures, le rapport des paramètres du réseau c/a est généralement légèrement différent de 2, et le paramètre de distorsion u diffère de la valeur idéale de 1/4, ce qui peut fournir de nouvelles propriétés fondamentales des matériaux

entre autres électroniques, de transport et optiques. Ceci est dû à l'abaissement de la symétrie et les différents arrangements des cations [6]. Les semi-conducteurs de la classe II-IV-V₂ sont nombreux en tenant compte du choix des éléments II, IV et V. Peu d'articles sont consacrés aux chalcopyrites contenant du Mg (avec MgSiAs₂ et MgGeAs₂ comme seules études), et aucune donnée expérimentale n'est disponible pour les composés Mg-IV-V₂, alors que la simulation théorique les trouve intéressants pour l'étude structurale, électronique ou optique [7- 9].

Parmi ces matériaux, notre choix s'est porté aux composés MgXAs₂ (X=Si, Ge) et leurs alliages MgSi_{1-x}Ge_xAs₂; ces composés sont synthétisés dans une phase chalcopyrite [10, 11]. Les composés étudiés dans ce travail ont fait l'objet de plusieurs travaux. Utilisant la méthode du pseudo-potentiel implémentée dans le code ab initio VASP (Vienna *ab initio* simulation package), Shaposhnikov *et al* [12] ont étudié les propriétés électroniques et optiques des composés MgSiAs₂ et MgGeAs₂. La structure de bandes de MgSiAs₂ a été calculée par Liwei *et al* [13] en utilisant des calculs ab-initio. Ces auteurs [12, 13] ont montré que MgSiAs₂ et MgGeAs₂ sont des semi-conducteurs à gap direct. La structure de bande électronique et les mécanismes de liaisons chimiques ont été étudiées par Basalaev et Demushin [14] pour les composés chalcopyrites MgBX₂ (B = Si, Ge, Sn; X = As, P, Sb). Kocak and Ciftci [9] ont déterminé les propriétés élastiques et optiques du composé MgGeAs₂, par contre Boukabrine *et al* [15] ont étudié ses propriétés optiques. A notre connaissance, aucun travail théorique ou expérimental n'a été réalisé sur les propriétés physiques du quaternaire MgSi_{1-x}Ge_xAs₂. Le but de cette thèse est d'aboutir à une meilleure compréhension des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermiques des composés chalcopyrites MgXAs₂ (X = Si, Ge) et de l'alliage quaternaire MgSi_{1-x}Ge_xAs₂ à partir d'une étude théorique en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) [16] dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [17, 18]. Après cette introduction, la thèse s'organise autour de quatre chapitres: Le premier chapitre présente le résultat d'une recherche bibliographique détaillée, où nous avons fait une présentation des matériaux étudiés et décrire leurs propriétés physiques générales. Le deuxième chapitre, traite le principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et le troisième présente la méthode ab-initio (FP-LAPW) qui va nous permettre de faire l'étude des propriétés de nos matériaux. Nous avons également décrit les différentes approximations utilisées dans cette thèse, ainsi que le code *Wien2k*. Au quatrième chapitre, nous avons présenté les résultats de nos calculs relatifs aux différentes propriétés pour les composés ternaires, ainsi que les alliages quaternaires. Finalement, l'ensemble des résultats essentiels acquis est résumé dans la conclusion générale.

Références

- [1] E. Rosencher and B.Vinter, *Optoelectronics* (Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2002).
- [2] A. Luque, *J. Appl. Phys.* 110 (2011) 031301.
- [3] R. H. Bube, *Photovoltaic Materials* (Imperial College Press, London (1998) 1–33.
- [4] W. N. Shafarman and L. Stolt, in *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, edited by A. Luque, S. Hegedus (Wiley, Chichester, UK, 2003) 567–616.
- [5] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, and W. Warta, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 18 (2010) 346.
- [6] S. Siebentritt and U. Rau (eds.), *Wide-Gap Chalcopyrites* (Springer, Berlin, Heidelberg, Germany, 2006).
- [7] F. Chiker, B. Abbar, A. Tadjer, S. Bresson, B. Khelifa, C. Mathieu, *Physica B* 349(2004) 181
- [8] F. Chiker, B. Abbar, A. Tadjer, S. Bresson, B. Khelifa, C. Mathieu, *J. Solid State. Chem.* 177 (11) (2004) 3859.
- [9] B. Kocak and YO Ciftci, *Mater. Res. Bull.* 77 (2016)300
- [10] F. Chiker, Z. Kebbab, R. Miloua and N. Benramdane, *Solid.State. Commun.* 151 (2011) 1568.
- [11] J.E. Van Nostrand, J.D. Albrecht, R. Cortez, K.D. Leedy, B. Johnson and M.J. Oâkeefe, *J. Electron. Mater.* 34 (2005) 1349.
- [12] V.L. Shaposhnikov, A.V. Krivosheeva, V.E. Borisenko, J.L. Lazzari, F.A. D'Avitaya, *Phys. Rev. B* 85 (2012) 205201.
- [13] Liwei Shi, Jing Hu, Yun Qin, Yifeng Duan, Ling Wu, Xianqing Yang and Gang Tang, *J. Alloys Compd.* 611 (2014) 210.
- [14] Yu. M. Basalaev and P.V. Demushin, *J. Struct. Chem.* 51 (2010) 1191
- [15] F. Boukabrine, F. Chiker, R. Miloua, Z. Kebbab, R. Khenata, D.P. Rai, S Bin Omran and K D Verma, *Opt. Mater.* 54 (2016) 200.
- [16] O. K. Anderson, *Phys. Rev. B* 42 (1975) 3060.
- [17] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136 (1964) 864.
- [18] W. Kohn and L.S. Sham, *Phys. Rev. A* 140 (1965) 1133.

Chapitre I

PRESENTATION ET ORIGINALITE DES
MATERIAUX ETUDIES

I.1. Introduction

Les composés de type Mg-IV-V₂ (IV = Si, Ge et V=As) n'ont pas été suffisamment étudiés théoriquement, cela nous a incité à contribuer à l'étude de ces matériaux pour combler le manque des études théoriques de ce groupe important de composés.

Dans le présent travail, nous nous intéressons aux propriétés structurales, électroniques optiques, et thermiques des composés Mg-IV-V₂ (IV = Si, Ge et V= As) en utilisant des calculs ab-initio dans le cadre de la théorie fonctionnelle densité (DFT).

Actuellement le progrès technologique et industriel dépend fortement du développement des applications des matériaux. L'investigation des matériaux par ordinateur est devenue actuellement un moyen efficace dans la recherche des sciences des matériaux. Ceci reflète les développements récents dans la théorie électronique pour l'explication de plusieurs résultats expérimentaux et la prédiction des propriétés physiques des matériaux qui n'ont pas encore été conçus. En plus la technologie des semi-conducteurs a donné la possibilité de mettre en œuvre des matériaux artificiels, tels que les super-réseaux, puits quantiques, couches minces fabriquées par plusieurs techniques de croissance des couches cristallines.

Les cristaux ternaires à structure chalcopyrite ont apporté des solutions uniques à de nombreux problèmes de l'optique non linéaire dans l'infrarouge proche et moyen. Au cours de ces dernières années, des progrès énormes ont été accomplis. Les premiers dispositifs utilisant un cristal à structure chalcopyrite comme élément actif ont été réalisés dans plusieurs laboratoires. L'amélioration de la qualité optique est telle que d'ores et déjà certaines entreprises envisagent d'utiliser des cristaux de cette famille dans leurs appareils commerciaux.

I.2. Historique sur les composés chalcopyrites

Au début de 1969, la première interaction non linéaire mettant en jeu un cristal à structure chalcopyrite était réalisée par Goryunova et ses collaborateurs [1]. Ils ont observé la génération de second harmonique par réflexion sur plusieurs composés ternaires. Mais les rayonnements du laser à rubis utilisé et de son harmonique étant très fortement absorbées par les semi-conducteurs qu'ils étudiaient, les résultats de leurs mesures ne donnent donc pas des renseignements utiles dans les plages de transparence. Ce ne fut qu'après la démonstration expérimentale des possibilités de réaliser des interactions paramétriques à l'accord de phase que l'intérêt envers cette famille fut réellement éveillé. La possibilité de réaliser un accord de phase sur ces cristaux fut démontrée presque simultanément au cours de l'année 1970-1971 dans trois

laboratoires sur trois cristaux différents : AgGaS₂ [2] à Bagneux (France), ZnGeP₂ [3] à Holmdel (U.S.A) et CdGeAs₂ [4] à l'Université de Stanford (U.S.A).

Au cours de l'année 1971-1972, Boyd *et al* [5-8] ont mené une étude approfondie des propriétés optiques linéaires et non linéaires sur plus de dix cristaux à structure chalcopyrite. Ces travaux aboutirent à une bonne connaissance des plages d'accord de phase des principaux. Composés de la famille. La première théorie des constantes diélectriques linéaires et des susceptibilités du deuxième ordre des composés ternaires était proposée par Chemla [9, 10], ainsi qu'une explication de la formule générale des composés de formule générale II-IV-V₂ [10].

I.3. Structure cristalline

Les semi-conducteurs de la chalcopyrite II-IV-V₂ cristallisent généralement en structure tétragonale avec le groupe d'espace $I\bar{4}2d$ (D_{2d}^{12}). Ils constituent une extension naturelle des composés de structure zinc blende dont ils découlent cristallographiquement.

D'après la figure.I.2, il est évident que les composés ABC₂ ont presque la même disposition des anions mais diffèrent dans la distribution ordonnée des cations ce qui rend la cellule unitaire tétragonale avec l'axe *c* environ deux fois l'axe *a* de la cellule unitaire de type Zinc Blende. Comparé au ZnS, la structure chalcopyrite est différente en ce qu'elle possède deux types de cations. Dans un cristal chalcopyrite, ces deux cations ne sont pas répartis aléatoirement, ils sont arrangés périodiquement—comme le montre la figure.I.1. (a). Une structure chalcopyrite obtenue en mettant périodiquement deux cations différents dans la structure Zinc Blende comme le montre dans la figure.I.1 (b) ne peut être considérée que comme une structure "chalcopyrite idéale" car son rapport de la longueur de cellule unitaire *c* à *a* est égal à 2.

La structure chalcopyrite est étroitement liée à la structure Zinc Blende (figure.I.2).et contient huit atomes par maille primitive, les atomes II(Mg), IV (IV=Si, Ge) et V(As) occupent les positions de Wyckoff 4a (0,0,0), 4c (0,0,0,5) et 8d (u, 0,25,0,125), respectivement [11]. En d'autres termes, le réseau est basé sur un arrangement cubique serré d'anions V avec deux cations (II et IV) occupant la moitié des sites tétraédriques. Chaque cation II et IV est entouré de quatre anions V, et chaque anion V est entouré de deux cations II et de deux cations IV. Généralement, le réseau chalcopyrite est caractérisé par trois paramètres structuraux : les constantes de réseau *a* et *c*, ainsi que le paramètre de déplacement d'anions *u*.

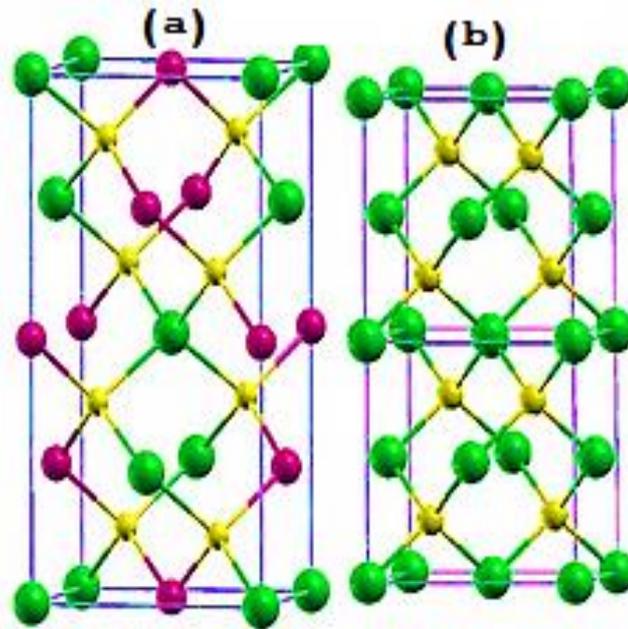


Figure.I.1: Comparaison de la structure cristalline d'un semi-conducteur ternaire (a) ($ZnGeP_2$), ayant la structure chalcopyrite avec celle d'un (b) Zinc Blende binaire (GaP)

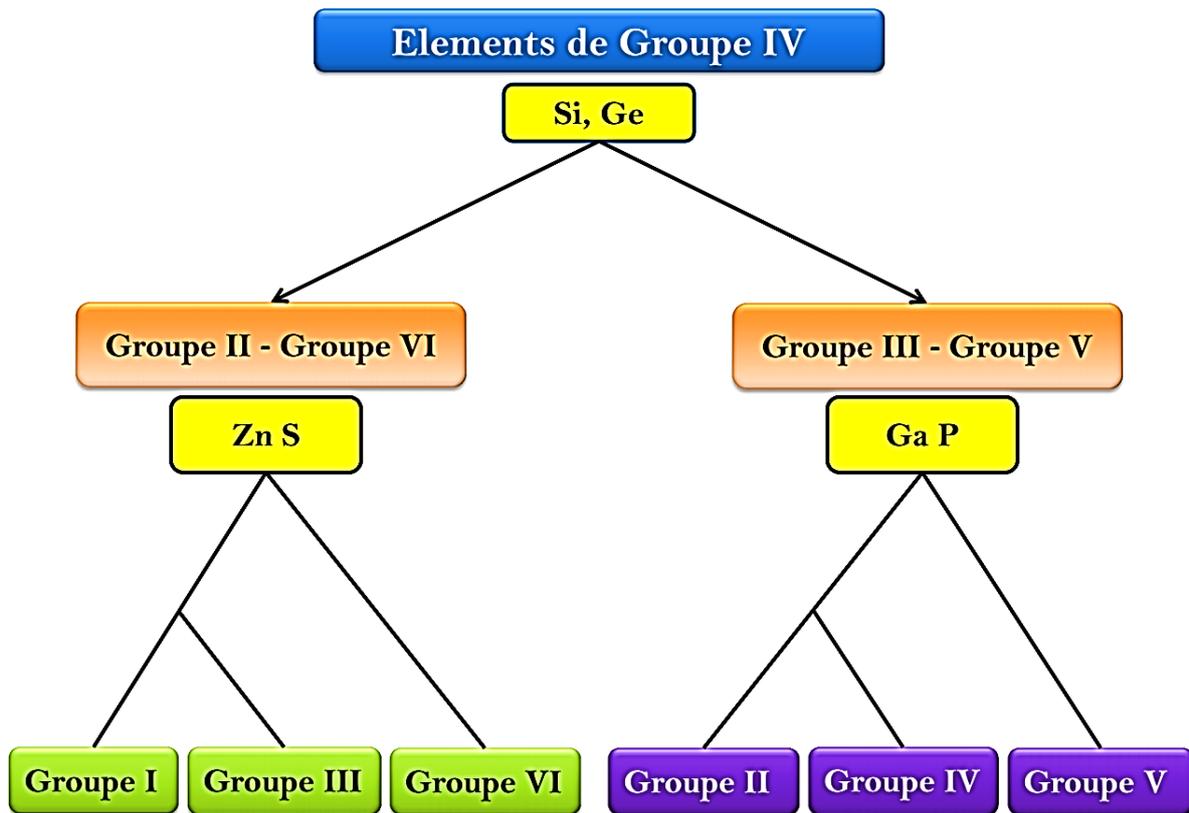


Figure.I.2: Formation de le structure chalcopyrite

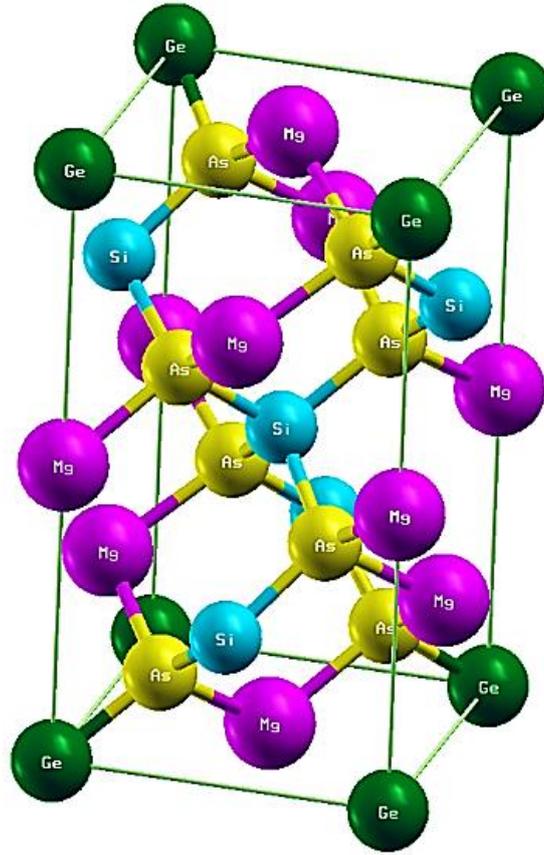


Figure.I.3: Structure cristalline du composé ternaire MgSiAs_2

Ce dernier est donné par l'expression suivante:

$$u = 0.25 + [d_{II-V}^2 - d_{IV-V}^2] \quad (\text{I.1})$$

où d_{II-V} et d_{IV-V} sont les longueurs de liaison entre les atomes des groupes correspondants:

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

$$d_{IV-V} = a \left[\left(u - \frac{1}{2} \right)^2 + \left(1 + \left(\frac{c}{2a} \right)^2 \right) / 16 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{I.3})$$

Dans une structure idéale, les égalités $\gamma = \frac{c}{a} = 2.0$ et $u = 0,25$ sont vérifiées. Plus les paramètres γ et u s'écartent de la valeur idéale de $\gamma = 2: 0$ et $u = 0,25$, respectivement, plus le degré de distorsion tétragonale est élevé. Les constantes du réseau d'équilibre disponibles qui ont été trouvés dans la littérature [12, 13], soit a , c/a , le paramètre de distorsion u ainsi que les longueurs de liaison d_{II-V} et d_{IV-V} pour les composés de chalcopyrite MgXAs_2 ($X = \text{Si, Ge}$) sont présentés dans le tableau.I.1.

Tableau.I.1: Paramètre du réseau (a , en Å), le rapport c/a , le paramètre de distorsion (u) et les longueurs de liaison II-V et IV-V (d_{II-V} et d_{IV-V} , en Å) pour les composés $MgSiAs_2$ et $MgGeAs_2$.

composé	a	c/a	u	d_{II-V}	d_{IV-V}
$MgSiAs_2$	5.956 ^a	1.782 ^a	0.290 ^a	2.638 ^a	2.354 ^a
	5.954 ^b	1.814 ^b	0.287 ^b	2.633 ^b	2.380 ^b
$MgGeAs_2$	6.009 ^b	1.876 ^b	0.273 ^b	2.632 ^b	2.475 ^b
	5.983 ^c	1.856 ^c	0.275 ^c	2.621 ^c	2.445 ^c

^aRef [14], ^bRef.[15], ^cRef.[16]

À l'état ambiant, les composés ternaires $MgXAs_2$ ($X=Si, Ge$) de type II-IV- V_2 faisant l'objet de notre étude cristallisent habituellement dans la structure chalcopyrite tétragonale appartenant au groupe $I\bar{4}2d$ (D_{2D}^{12} N° : 122). Leur structure est représentée sur la figure.I.3.

I.4. Importance des composés chalcopyrites

Parmi les avantages des chalcopyrites on cite:

1. Ils sont fabriqués en couches minces, soit de type p soit de type n, ce qui permet une production à faible coût d'une variété de composants en homo, et hétérojonction.
2. Ce sont des semi-conducteurs à gap direct, facteur qui minimise la longueur de diffusion des porteurs de charge minoritaires.
3. Ils ont une énergie de gap située dans l'intervalle optimal pour la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique à la surface de la terre (AM 1.5).

Leurs paramètres de maille, et l'affinité électronique sont en bon coordinance avec ceux du CdS, qui est un semi-conducteur à grand gap direct, et qui a déjà prouvé son efficacité dans Les cellules solaires. On peut dire que l'importance de ces matériaux réside dans leurs applications optoélectroniques, en particulier dans le visible, et l'infrarouge par l'intermédiaire des cellules solaires, les diodes électroluminescentes, ou les détecteurs infrarouges.

I.5. Structures de bandes d'énergie

Dans la petite gamme d'énergie proche du niveau de Fermi, les spectres d'énergie de tous les composés chalcopyrites considérés sont pratiquement similaires. La forme du haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction sont similaires à ceux de GaAs. Il a été montré [17] que les énergies de gap des chalcopyrites sont imposées essentiellement par deux facteurs:

- Le premier est un facteur structural pur, provoqué par la déformation tétragonale, $\eta = c/2a \neq 1$, et le deuxième est un déplacement d'anion de l'emplacement tétraédrique idéal, $u \neq 1/4$, produisant dans la structure chalcopyrite. Ces paramètres, en particulier u , déterminent l'énergie de gap dans le système. Même une petite augmentation de u de sa valeur idéale de zinc blende, résulte dans une polarisation ionique substantielle des liaisons, et par conséquent dans une augmentation remarquable de l'énergie de gap.
- Le second est un facteur électronique. Une grande influence des états du Cu3d sur la bande de valence a été trouvée pour les composés Cu-III-VI₂.

Les structures de bande d'énergie électronique calculées pour les matériaux étudiés ont montré que ces matériaux sont des semi-conducteurs à gap direct au point de haute symétrie Γ . Les coordonnées dans le réseau réciproque des points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin sont données par :

- $T = 2\pi/c (0, 0, 1)$,
- $\Gamma = (0, 0, 0)$ et
- $N = 2\pi/a (1/2, 1/2, 0)$.

Nous montrons dans le Tableau I.2 les valeurs des gaps énergétiques des matériaux étudiés calculées par différentes approximations. Nous remarquons que les valeurs de qui sont s gaps obtenues par la GGA sont toujours plus petites que celles estimées avec les techniques *mBJ* ou *GW*.

Tableau.I.2: Energies de gap $E_g^{GGA}(eV)$, $E_g^{mBJ}(eV)$, $E_g^{GW_0}(eV)$ et $E_g^{exp}(eV)$

composées	$E_g^{GGA}(eV)^a$	$E_g^{mBJ}(eV)^a$	$E_g^{GW_0}(eV)^a$	$E_g^{exp}(eV)$
MgSiAs ₂	1.26(d)	1.95	1.4	2.0 ^b , 2.08 ^c , 2.64 ^d
MgGeAs ₂	0.57(d)	1.39	1.27	1.6 ^{b, c} , 2.18 ^d

^a Ref.[15] ^b Ref.[16] ^c Ref.[18] ^d Ref.[19]

Références

- [1] N. A. Goryunova, S. M. Ryvkin, I. M. Fishman, G. P. Shpen'kov, and I. D. Yaroshetskyii, *Soviet. Phys. semiconductors* 2 (1969) 1271-1274.
- [2] D. S. Chemla, P. J. Kupecek, D. S. Robertson and H. C. Smith, *Optics Communic.*, 3 (1971) 29-31.
- [3] G. D. Boyd, E. Buehler and F. G. Storz, *Appl. Phys. Letters*. 18 (1971) 301-304.
- [4] R. L. Byer, H. Kildal and R.S. Feigelson, *Appl. Phys. Letters*. 19 (1971) 237-240
- [5] G. D. Boyd, E. Buehler and W. B. Gandrud, *Appl. Phys. Letters*. 19 (1971) 446-448.
- [6] G. D. Boyd, H. Kasper and J. H. Mcfee, *I.E.E.E. J. Q.E.* 7 (1971) 563-573.
- [7] G. D. Boyd, E. Buehler, F. G. Storz and J. H. Wernick, *I.E.E.E. J. Q.E.* 8 (1972) 419-426.
- [8] G. D. Boyd, H. Kasper and J. H. Mcfee and F. G. Storz, *I.E.E.E. J. Q.E.* 8 (1972) 900-908.
- [9] D. S. Chemla *Phys. Rev. Lettrs.* 26 (1971) 1441-1444.
- [10] D. S. Chemla *Ann. Telecommunic* 27 (1972) 311-498.
- [11] <https://it.iucr.org>
- [12] Shi, J Hu, Y Qin, Y Duan, L Wu, X Yang and G Tang, *J. Alloys Compounds* **611**, 210 (2014)
- [13] V L Shaposhnikov, A V Krivosheeva, V E Borisenko, J L Lazzari and F Arnaud d'Avitaya, *Phys. Rev. B* **85**, 20520 (2012)
- [14] Shi, J Hu, Y Qin, Y Duan, L Wu, X Yang and G Tang, *J. Alloys Compds* 611 (2014) 210.
- [15] V L Shaposhnikov, A V Krivosheeva, V E Borisenko, J L Lazzari and F Arnaud d'Avitaya, *Phys. Rev. B* 85 (2012) 20520.
- [16] B Kocak and Y O Ciftci, *Mater. Res. Bull.* 77, 300 (2016)
- [17] J.E. Jaffe and A. Zunger, *Phys. Rev. B*, 27(8) (1999)5176–5179.
- [18] C. Suh and K. Rajan, *Appl. Surf. Sci.* 223 (2004) 148.
- [19] Zh. Zhaochun, P. Ruiwu, and C. Nianyi, *Mater. Sci. Eng. B* 54 (1998) 149.

Chapitre II

THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA
DENSITE (DFT)

II.1. Introduction

Depuis la fin du XVII^e siècle, la mécanique de Newton a permis d'étudier les systèmes macroscopiques. Malheureusement, celle-ci s'est révélée inapte pour les systèmes de très petites tailles. Pas moins de deux siècles seront nécessaires pour que la mécanique quantique se développe et permet de nouveaux axes d'études. Ces études se font à travers les équations de base de la mécanique quantique et sont, pour l'heure, les premiers postulats permettant la description des systèmes quantiques sans approximation. Nous exposerons dans ce chapitre les bases de la mécanique quantique ainsi qu'une théorie qui permet de réaliser concrètement des études à partir des premiers principes. Ensuite, nous appliquerons cette théorie au cas particulier de la physique du solide et nous verrons brièvement pour finir, comment la mettre en œuvre dans un code de simulation comme Wien2k.

II.2. Hamiltonien

L'Hamiltonien d'un système est un opérateur mathématique qui permet de décrire en physique l'évolution d'un système [1, 2]. Le formalisme très général sera appliqué à un système.

II.3. Mécanique quantique

En 1926, Erwin Schrödinger propose [3] une équation pour décrire l'évolution de l'amplitude de probabilité $\psi(r, t)$ d'un système, où r est la variable des coordonnées de l'espace.

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad (\text{II.1})$$

Où H est l'opérateur Hamiltonien du système défini par:

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

où:

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

D'une façon condensée, H s'écrit.

$$H = T_{\alpha} + T_i + V_{\alpha\beta} + V_{\alpha i} + V_{ij} \quad (\text{II.3})$$

Où:

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

Dans l'équation (II.2), la masse de l'électron m , sa charge e , la constante réduite de Planck \hbar , et la permittivité du vide $4\pi\epsilon_0$ sont tous posés égaux à le système d'unité atomique

L'équation (II.1) s'écrit:

$$(T_{\alpha} + T_i + V_{\alpha\beta} + V_{\alpha i} + V_{ij})\psi = E\psi \quad (\text{II.4})$$

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

II.4. Le problème à N corps

La fonction d'onde de N électrons dépend de $3N$ coordonnées spatiales et de N coordonnées de spins, où N est le nombre d'électrons. Par exemple, nous prenons l'atome d'oxygène qui possède $Z=8$ électrons.

$$\psi(\vec{X}_1, \vec{X}_2, \vec{X}_3, \dots, \dots, \dots, \vec{X}_7, \vec{X}_8) \quad (\text{II.5})$$

Donc, sa fonction d'onde contient $4 \times 8 = 32$ variables. Pour stocker cette fonction sur un tableau de 10 valeurs par coordonnées des 8 électrons, il faut $10^{1 \times 4 \times 8} = 10^{32}$ octets soit 10^{20} To ! (si l'on admet que chaque valeur est stockée sur 1 octet). En postulant un moyen de stockage futuriste ayant un débit de 1 To/s, il faudra tout de même 3 169 milliards d'années pour écrire la fonction d'onde (sachant que l'univers est vieux d'environ 13,7 milliards d'années !) [4].

Plusieurs questions sont apparues autour de ce problème : comment résoudre le problème à N corps ? autrement dit, comment obtenir l'état fondamental du système à partir de l'équation de Schrödinger ? sachant qu'à partir de trois corps en interaction, il est impossible de répondre à cette question exactement. Pour répondre à toutes ces questions de nombreuses approches ont été développées pour surmonter cette difficulté. Premièrement, nous trouvons l'approximation

de Born -Oppenheimer suivie par celle de Hartree et aussi l'approximation de Hartree-Fock et enfin la théorie de la fonctionnelle de la densité qui repose sur la notion de la densité comme une quantité dépendante de 3 variables seulement.

II.5. Approximation adiabatique (Approximation de Born-Oppenheimer)

Les noyaux sont très lourds comparés aux électrons, par conséquent leur vitesse est plus faible que celle des électrons. Born et Oppenheimer (1927) ont proposé un schéma qui permet de séparer le mouvement des noyaux de celui des électrons. En effet, lorsque le noyau se meut, les électrons vont répondre instantanément à ce mouvement en occupant toujours les états de cœur de leurs configurations nucléaires. Les positions des noyaux peuvent donc être considérées comme « figées » et deviennent invariables. Dans ce contexte, leur énergie cinétique E_I peut être négligée dans un premier temps et leur énergie potentielle répulsive U_{IJ} devient une constante.

Ce découplage de la dynamique électronique et nucléaire est connu sous le nom d'approximation adiabatique ou approximation de Born-Oppenheimer [5]. Le terme « adiabatique » se rapporte au fait que les mouvements des noyaux sont considérés suffisamment lents pour ne pas induire de transitions électroniques; par conséquent les deux sous-ensembles « électrons » et « noyaux » n'échangent pas d'énergie dans le cadre de cette approximation. Pour plus de détails, voir la référence [6]. L'Hamiltonien de l'équation (II.2), en tenant compte de cette approximation, devient ce qu'on appelle l'Hamiltonien électronique :

$$\hat{H} = E_i + U_{li} + U_{ij} \quad (\text{II.4})$$

Le problème de N électrons devient ainsi plus simple, mais reste encore impossible à résoudre, d'autres approximations sont nécessaires.

II.6. Approximation de Hartree

Bien que l'approximation de Born-Oppenheimer ait traité la partie électronique seulement, nous sommes devant un problème à N corps à cause du terme d'interaction électron-électron. Hartree proposa une méthode permettant de calculer les fonctions d'onde et les énergies approchées d'ions et d'atomes, donc l'approximation développée par Hartree [7, 8] consiste à modéliser l'interaction de Coulomb par un potentiel effectif $V_{Hartree}$ agissant sur chaque électron et traduisant l'effet moyen de l'ensemble des autres électrons, défini par:

$$V_{Hartree} = \sum_j \int dr' \psi_j(r) \psi_j^*(r) \frac{1}{|r'-r|} \quad (\text{II.5})$$

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

$$\psi(r) = \prod_{i=1}^{N_{\text{él}}} \psi_i(r) \quad (\text{II.6})$$

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

$$H_{eff} \psi_i(r) = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{Hartree}(r) + V_{ext} \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (\text{II.7})$$

Le potentiel de Hartree dépendant de l'orbitale i , la résolution de l'équation (II.7) doit se faire de manière autocohérente. L'état fondamental est obtenu en remplissant les n premiers niveaux électroniques. Cette approche sert encore aujourd'hui de base pour résoudre le problème des électrons en interaction, en particulier via l'approche de Kohn-Sham présentée à la (section III. 2). Cependant différents problèmes sont rencontrés : l'Hamiltonien de départ n'est qu'une approximation de champ moyen et les électrons ne sont pas traités comme des fermions. L'approximation de Hartree surestime nécessairement la répulsion coulombienne puisqu'elle néglige les corrélations. De plus, les électrons étant considérés sans spin, donc les solutions ne sont pas antisymétriques et ne vérifient pas le principe de Pauli.

II.7. Approximation de Hartree-Fock

L'approximation de Hartree-Fock [9] est l'extension de l'approximation de Hartree, incluant la symétrie de permutation des fonctions d'ondes qui mène à l'interaction d'échange. L'échange est dû au principe d'exclusion de Pauli, qui découle du principe de Heisenberg, lequel stipule que toute fonction d'onde pour un système donné doit être antisymétrique vis à vis de l'échange de deux particules. Fock a donc proposé d'exprimer la fonction d'onde d'un système à N électrons, en utilisant une combinaison linéaire des fonctions d'ondes des électrons indépendants, sous la forme générale d'un déterminant de Slater:

$$\psi_{\text{él}}(r) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \dots & \psi_n(r_1) \\ \vdots & \dots & \vdots \\ \psi_1(r_n) & \dots & \psi_n(r_n) \end{vmatrix} \quad (\text{II.8})$$

où $\frac{1}{\sqrt{n!}}$ est un facteur de normalisation et $\psi_{\text{él}}$ représente la fonction d'onde d'un système de n électrons dans la représentation spin orbite. Inter changer deux électrons revient à inter changer deux lignes du déterminant ci-dessus, ce qui a comme conséquence le changement de signe de

ψ_{ϵ_l} . Le principe de Pauli-Heisenberg est donc satisfait puisque les fonctions d'onde des deux électrons occupant le même état de spin ne peuvent pas exister.

Afin de chercher les fonctions d'ondes spin-orbitales mono électroniques $\psi_i(\vec{r})$, (orthonormées) qui minimisent l'énergie, on résout l'équation de Schrödinger en insérant $\psi_{\epsilon_l}(r)$ sous la forme du déterminant de Slater et l'Hamiltonien \hat{H} des quatre termes d'énergie; ainsi nous aurons :

$$\left(-\frac{1}{2}\vec{\nabla}^2 + U_{ext}(\vec{r}) + U_H(\vec{r}) + U_X(\vec{r})\right)\psi_i(\vec{r}) = E(\vec{r}) \quad (\text{II.9})$$

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

$$U_X(\vec{r}) = - \int \frac{\sum \psi_i^*(\vec{r}')\psi_i(\vec{r}')\psi_j^*(\vec{r}')\psi_j(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3\vec{r}' \quad (\text{II.10})$$

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

Donc, la différence entre la méthode de Hartree et celle de Hartree-Fock réside dans ce terme d'échange. Dans la méthode de Hartree-Fock, chaque orbitale est soumise à un champ moyen électrostatique, et l'opérateur d'échange traduit la modification de l'énergie due au fait que deux électrons de même spin ne peuvent pas occuper la même position. Pour la résolution autocohérente de l'équation II.9, on procède de la manière suivante :

- i) Un ensemble de spin-orbitale d'essai, généralement construit sur des orbitales atomiques ou des ondes planes, est utilisé pour construire les potentiels $U_{ext}(\vec{r})$ et $U_X(\vec{r})$ que l'on introduit dans les équations mono électroniques.
- ii) La résolution de ces équations fournit un nouveau jeu de fonctions mono électroniques d'où les termes $U_H(\vec{r})$ et $U_X(\vec{r})$ sont réévalués.
- iii) On réitère ce processus jusqu'à ce que l'on obtienne un jeu de fonctions mono électroniques et des valeurs propres qui n'évoluent pas (critère de convergence stationnaire).
- iv) Finalement, on calcule l'énergie totale et on ajuste la distribution du système de façon à minimiser cette énergie totale.

L'énergie totale correspondante devient la somme de toutes ces quatre contributions énergétiques (cinétique des électrons, externe, de Hartree et d'échange):

$$E = E_c + E_{ext} + E_H + E_X \quad (\text{II.11})$$

La différence entre l'énergie exacte non relativiste et l'énergie Hartree-Fock dans une base complète est appelé énergie de corrélation. Son estimation est un des enjeux majeurs des calculs ab-initio. Ce dernier terme, qui apparaît dans les systèmes plus complexes et notamment les cristaux, peut être pris en compte grâce à l'approche de Kohn Sham dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité, (DFT) « *Density Functional Theory* » en anglais.

II.8. Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)

Historiquement, les origines de la théorie remontent aux travaux de Thomas et Fermi [10, 11]; qui ont introduit des considérations statistiques pour approximer la distribution des électrons dans un atome. Les hypothèses émises par Thomas(1927) [10] sont les suivantes: les électrons sont distribués uniformément dans l'espace mais de manière à ce qu'il n'y en ait pas plus de deux dans chaque volume et il y a, de plus, un champ de potentiel effectif qui est lui-même déterminé par la charge nucléaire et la distribution des électrons. L'expression du modèle de Thomas-Fermi fait intervenir la densité électronique et s'obtient à partir de ces hypothèses. Mais, l'équation de Schrödinger ayant déjà été proposée (1926), la méthode de Hartree apparaît peu après et va dominer la chimie quantique. Néanmoins, l'extension de la théorie de Hartree par Fock en incluant l'échange, a son parallèle dans le modèle de Thomas-Fermi lorsque Dirac montre comment y incorporer l'échange [12]. Beaucoup plus tard, en 1951, Slater[13] montre comment un résultat similaire, mais non identique à celui de Dirac, correspond à une simplification de la méthode de Hartree-Fock.

Néanmoins, il faudra attendre le milieu des années 1960 où les contributions de Pierre Hohenberg, Walter Kohn [14] et Lu Sham [15] ont établi le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle. En 1998, Walter Kohn (1923) fut récompensé du prix Nobel de Chimie pour son développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Bien qu'elle donne la preuve d'existence d'un lien biunivoque entre la densité et l'état fondamental (énergie) du système, alors, la DFT ne donne aucune information sur la forme explicite de ce lien. La théorie est donc exacte dans sa formulation mais c'est sa mise en œuvre qui nécessite des approximations. Nous allons voir dans la suite de cette section qu'établir les relations entre la densité et l'énergie n'est pas une tâche aisée étant donné que la fonctionnelle de l'énergie totale n'est pas connue pour sa partie " multi corps ". En fait, tout ce que la communauté scientifique tente de faire depuis quelques décennies, est de proposer et de tester des fonctionnelles afin de les prouver en confrontant les résultats qu'elles donnent avec des propriétés physiques observées expérimentalement.

II.8.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

L'approche de Hohenberg et Kohn se divise en trois parties :

- i) La densité de charge pour l'état fondamental non dégénéré $|\psi\rangle$ d'un système à plusieurs électrons détermine le potentiel externe $V_{ext}(r)$ à une constante additive près.
- ii) Connaissant le potentiel extérieur $V_{ext}(r)$, il est possible de définir une fonctionnelle universelle F_{HK} (au sens qu'elle ne dépend ni d'un système spécifique ni du potentiel extérieur) pour l'énergie totale du système en termes de la densité électronique $\rho(r)$.
- iii) Le minimum de cette fonctionnelle universelle est exactement l'énergie de l'état fondamental E_0 , et la densité qui minimise cette fonctionnelle est exactement la densité de l'état fondamental c'est-à-dire :

$$E[\rho] \geq E[\rho_0] \quad (\text{II.12})$$

La première formulation de ce théorème était uniquement restreinte aux cas où l'état fondamental du système est non dégénéré et l'Hamiltonien ne contient que des potentiels locaux.

Cette formulation s'applique à tout système de particules interagissant mutuellement dans un potentiel externe $V_{ext}(r)$, où l'Hamiltonien s'écrit :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V_{ext}(r_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (\text{II.13})$$

Le principe fondamental de la DFT se résume en deux théorèmes, introduits en premier temps par Hohenberg et Kohn qui affirment qu'il y a bijection entre l'ensemble des potentiels $V_{ext}(r_i)$ et celui des densités minimisant l'équation (II.13), se basant sur les points suivants : l'énergie totale de l'état fondamental d'un système d'électrons interagissant, est une fonctionnelle (inconnue) unique de la densité électronique.

$$E_{HK}[\rho] = T[\rho] + E_{int}[\rho] + \int d^3r V_{ext}(r) \rho(r) + E_{nn}(\vec{R}) \equiv F_{HK}[\rho] + \int d^3r V_{ext}(r) \rho(r) + E_{nn}(\vec{R}) \quad (\text{II.14})$$

En conséquence obtenir la densité $\rho_0(r)$ minimisant l'énergie associée à l'Hamiltonien (II.13) permet d'évaluer l'énergie de l'état fondamental du système, principe établi dans le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn qui précise que la densité qui minimise l'énergie est celle de l'état fondamental.

$$E(\rho_0) = \min_{\rho} E(\vec{R}, \rho(r)) \quad (\text{II.15})$$

Cependant, il existe d'autres extensions pour ce théorème où il est possible de l'appliquer dans le cas d'un état dégénéré ou non dégénéré comme dans les références [16, 17]. Comme l'état fondamental est concerné, il est possible de remplacer la fonction d'onde du système ($3 N_e$ dimensions dans l'espace de Hilbert) par la densité de charge électronique (3 dimensions dans l'espace réel), qui par conséquent devient la quantité fondamentale du problème. En principe, le problème se résume à minimiser l'énergie totale du système en respectant les variations de la densité régie par la contrainte sur le nombre de particules $\int \rho(\vec{r}) d^3 r = N_e$. A ce stade la DFT permet de reformuler le problème, pas de le résoudre compte tenu de la méconnaissance de la forme de la fonctionnelle $F_{HK}[\rho]$. [18]

II.8.2. Approche de Kohn et Sham

Une année plus tard, après la publication de Hohenberg et Kohn de leur travail sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), Kohn et Sham [15] ont proposé une approche pratique pour simplifier encore la théorie de Hohenberg et Kohn qui doit son succès avec l'approche proposée par Kohn et Sham (KS) en 1965 (cf. Fig. II.1). Cette approche détermine les propriétés exactes d'un système à plusieurs particules en utilisant des méthodes à particules indépendantes. En pratique, cette révolution en la matière a permis d'effectuer certaines approximations qui se sont révélées très satisfaisantes.

L'approche de Kohn et Sham assume que la densité à l'état fondamental du système en question est égale à celle de certains systèmes (choisis) à particules sans interaction entre elles. Elle remplace le système à particules en interaction entre elles qui obéit à l'hamiltonien, par un système moins complexe. Ceci implique des équations de particules indépendantes pour le système sans interaction (numériquement maniable), en regroupant tous les termes compliqués et difficiles à évaluer, dans une fonctionnelle d'échange et de corrélation $F_{xc}[n]$

$$E_{KS} = F[\rho] + \int d^3 r V_{esxt}(r) = T_S[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int d^3 r V_{ext}(r) \quad (\text{II.16})$$

T_S est l'énergie cinétique d'un système de particules (électrons) indépendantes (sans interaction) noyées dans un potentiel effectif qui n'est autre que celui du système réel:

$$T_S[\rho] = \langle \psi_{NI} | \hat{T}_e | \psi_{NI} \rangle = \sum_{i=1}^{N_e} \left\langle \varphi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \varphi_i \right\rangle \quad (\text{II.17})$$

E_H est l'énergie de Hartree ou l'énergie d'interaction de coulomb associée à l'auto interaction de la densité électronique définie par:

$$E_{Hartree}[\rho] = \frac{1}{2} \int d^3 r d^3 r' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} \quad (\text{II.18})$$

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^{N_e} |\varphi_i(r)|^2 \quad (\text{II.19})$$

La solution du système auxiliaire de Kohn et Sham pour l'état fondamental est un problème de minimisation tout en respectant la densité $\rho(r)$. A l'exception de T_S qui est fonctionnelle des orbitales, tous les autres termes dépendent de la densité. Par conséquent il est possible de faire varier les fonctions d'onde et ainsi déduire l'équation variationnels:

$$\frac{\delta E_{KS}}{\delta \varphi_i^*(r)} = \frac{\delta T_S}{\delta \varphi_i^*(r)} + \left[\frac{\delta E_{ext}}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{Hartree}}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(r)} \right] \frac{\delta \rho(r)}{\delta \varphi_i^*(r)} = 0 \quad (\text{II.20})$$

Avec la contrainte d'ortho normalisation $\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{i,j}$ Ceci nous donne la forme de Kohn et Sham pour les équations de Schrödinger :

$$(\hat{H}_{KS} - \varepsilon_i) \varphi_i(r) = 0 \quad (\text{II.21})$$

ε_i représentent les valeurs propres, et \hat{H}_{KS} est l'Hamiltonien effectif.

$$\hat{H}_{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{KS}(r) \quad (\text{II.22})$$

$$V_{KS}(r) = V_{ext}(r) + \frac{\delta E_{Hartree}}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(r)} \quad (\text{II.23})$$

Les équations (II.21)-(II.23) sont connues sous le nom des équations de Kohn et Sham, avec la densité $\rho(r)$ et l'énergie totale E_{KS} résultantes. Ces équations sont indépendantes de toute approximation sur la fonctionnelle $E_{xc}[\rho]$, leur résolution permet d'obtenir les valeurs exactes de la densité et l'énergie de l'état fondamental du système interagissant, à condition que $E_{xc}[\rho]$ exacte soit connue. Cette dernière peut être décrite en fonction de la fonctionnelle de Hohenberg Kohn (II.14).

$$E_{xc}[\rho] = F_{HK}[\rho] - T_S[\rho] + E_{Hartree}[\rho] \quad (\text{II.24})$$

Ou plus explicitement ;

$$E_{xc}[\rho] = \langle \hat{T} \rangle - T_S[\rho] - \langle \hat{V}_{int} \rangle - E_{Hartree}[\rho] \quad (\text{II.25})$$

Cette énergie est associée au potentiel d'échange-corrélation $V_{xc} = \frac{\partial E_{xc}}{\partial \rho(r)}$

II.8.3. Traitement de l'échange et de corrélation

Le fait que la DFT ne donne aucune information sur la forme de la fonctionnelle échange-corrélation, l'approximation introduite pour sa détermination doit être applicable pour différents systèmes.

Les interactions effectuées entre les électrons résultent de trois types d'effets :

- a) L'effet d'échange « appelé corrélation de fermi » : provient de la nécessité pour un système contenant des fermions d'avoir des fonctions d'ondes antisymétrique vis-à-vis de l'échange de n'importe quelle paire de fermions de même nature (par exemple : deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même emplacement). Cet effet est directement relié au principe de Pauli et ne fait absolument pas intervenir la charge de l'électron. L'approximation de Hartree-Fock le prend en compte de manière naturelle, à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde ψ .
- b) La corrélation de coulomb: est due à la charge de l'électron. Elle est reliée à la répulsion des électrons en $\frac{1}{r-r'}$. Contrairement à l'effet d'échange, elle est indépendante du spin. Cet effet est négligé par la théorie de Hartree-Fock. Globalement, dans cet effet les fonctions d'onde des électrons sont spatialement séparées à cause des interactions coulombiennes entre les électrons.
- c) La correction de self-interaction: provient du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de la correction de "self-interaction", qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons.

L'approche de Kohn-Sham impose au terme d'échange- corrélation de prendre en charge, en plus de tout cela, la correction du terme d'énergie cinétique. En effet, même si la densité du système fictif considéré est la même que celle du système réel, l'énergie cinétique déterminée est différente de l'énergie réelle, à cause de l'indépendance artificielle des fonctions d'onde.

Parmi les approximations qui se basent sur l'expression de cette fonctionnelle d'échange et corrélation on trouve la LDA (Approximation de la densité locale), GGA (Approximation du gradient généralisé), WC-GGA et l'EV-GGA aussi *l'mBJ-GGA*.

II.8.3.1. Approximation de la densité locale LDA (Local Density Approximation)

L'approximation de la densité locale LDA est l'approximation la plus importante et certainement la plus utilisée pour résoudre le problème de la fonctionnelle d'échange-corrélation. Elle considère que le gaz de densité électronique non uniforme peut être découpé en portions de gaz de densité uniforme et que donc, localement, l'énergie d'échange-corrélation $\epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ d'un électron à une position \vec{r} dans un gaz d'électrons inhomogène est la même que celle dans un gaz homogène de densité électronique identique à celle du point \vec{r} .

Cette approximation qui consiste à supposer que la densité fluctue assez lentement; proposée originellement par Kohn et Sham dans leur article en 1965 [15], est de la forme :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]\rho(\vec{r})d^3 \vec{r} \quad (\text{II.26})$$

où $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule dans un système d'électrons homogène (c.-à-d. un gaz uniforme d'électrons interagissant) de densité $\rho(\vec{r})$. Trouver la fonction $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ n'est pas trivial. Ce travail fait l'objet de nombreuses études qui déterminent les valeurs de cette fonctionnelle. Les premières évaluations précises ont été faites en 1980 par Ceperley et Alder [19]. D'autres travaux tels de Perdew-Zunger [20] ou Ortiz-Ballone [21] précisent, modifient ou corrigent légèrement ces valeurs. Mais les résultats obtenus en utilisant l'une ou l'autre fonctionnelle sont sensiblement équivalents.

L'approximation LDA ignore complètement les corrections d'échange-corrélation à effectuer lorsque la densité électronique n'est plus localement homogène. Cependant, la LDA est notamment efficace et son application aux atomes et molécules se justifie par le succès de ces applications numériques.

II.8.3.2. Approximation du Gradient Généralisé GGA (Generalized Gradient Approximation)

La manière la plus naturelle d'améliorer la LDA est de tenir compte de l'inhomogénéité de la densité électronique en introduisant dans l'énergie d'échange– corrélation des termes dépendant du gradient de la densité électronique. La GGA (Approximation du gradient généralisé) [22] dénote plusieurs façons d'exprimer la combinaison entre les termes locaux et des termes dépendant du gradient. Elle introduit une fonction générale des termes locaux et des termes dépendant du gradient :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int f(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r}))d^3 r \quad (\text{II.27})$$

Il existe de nombreuses expressions pour décrire la fonctionnelle GGA suivant le choix de $f(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r}))$, (comme les formes de Becke [23], de Perdew et Wang [24] et la plus populaire, de Perdew, Burke et Enzerhoft [25]. Au final, la fonctionnelle GGA donne une énergie d'échange-corrélation plus faible que la LDA qui se traduit par un meilleur accord avec les valeurs expérimentales et tend généralement à une surestimation du paramètre de maille et du gap par rapport à la LDA. Cependant cette amélioration n'est pas systématique et il faut comparer les résultats obtenus avec différentes approximations et avec les valeurs expérimentales lorsqu'elles sont disponibles.

II.8.3.3. L'approximation WC-GGA

Cette nouvelle approximation est employée par *Z. Wu* et *R.E. Cohen* (WC) [26], la fonctionnelle d'énergie-corrélation est modifiée en combinaison avec l'approximation *PBE*. Cette approximation améliore les résultats des propriétés structurales par rapport aux autres approximations. L'approximation (WC) a des caractéristiques intéressantes, principalement parce que c'est une approximation de type *GGA*. La WC-GGA est facile à mettre en œuvre, son calcul est efficace et ne contient pas de paramètre ajustable.

II.8.3.4. L'approximation EV-GGA

Il est bien connu que la LDA et la GGA sous-estiment les gaps d'énergie. Ceci est principalement dû au fait qu'elles ont des formes simples qui ne sont pas suffisamment flexibles pour obtenir la forme exacte du potentiel d'échange-corrélation.

Engel et *Vosko*, en considérant cette insuffisance on construit une nouvelle forme de la fonctionnelle de la GGA qui s'appelle EV-GGA [27]. Ils ont donné une nouvelle forme du potentiel d'échange et de corrélation. Les résultats obtenus par l'utilisation de cette méthode EV-GGA concernant les propriétés électroniques sont en bon accord avec les résultats expérimentaux, elles améliorent et surestiment les valeurs du gap ainsi que quelques autres propriétés qui dépendent principalement de l'exactitude du potentiel d'échange et de corrélation. Mais le problème de cette méthode qu'elle améliore le gap d'énergie mais nous ne donne pas des vraies valeurs. Donc, cette nouvelle forme de GGA s'avère meilleure pour le calcul du gap, mais malheureusement elle demeure insuffisante. Cependant pour les propriétés structurales les résultats obtenus pour le volume d'équilibre et le module de compressibilité sont en désaccord avec l'expérience.

II.8.3.5. Potentiel de Becke et Johnson modifié *mBJ*

Une nouvelle version du potentiel d'échange, proposée pour la première fois par Becke et Johnson [28], a été récemment publiée par Tran et Blaha [29]. Il s'agit du potentiel mBJ « modified Becke Johnson Potentiel » (dit aussi le potentiel TB : Tran-Blaha) qui a été implémenté dans la dernière version du code *ab initio* Wien2k [30].

Tran et Blaha ont testé le potentiel d'échange proposé par Becke et Johnson (BJ) qui a été conçu pour la reproduction de la forme du potentiel d'échange exacte c.-à-d. le potentiel effectif optimisé (PEO) « the optimized effective potential (OEP) ». Ils ont constaté que l'utilisation du potentiel BJ combiné au potentiel de corrélation de la LDA donne, toujours, des énergies de

gap sous-estimées. Le potentiel BJ modifié (mBJ) proposé par Tran et Blaha a la forme suivante:

$$U_{x,\sigma}^{mBJ}(r) = cU_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}} \quad (\text{II.28})$$

où $\rho_\sigma(r) = \sum_{i=1}^{n_\sigma} |\psi_{i,\sigma}(r)|^2$ est la densité des électrons, $t_\sigma(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla \psi_i^*(r) \cdot \nabla \psi_i(r)$ est la densité de l'énergie cinétique.

$$U_{x,\sigma}^{BR}(r) = -\frac{1}{b_\sigma(r)} (1 - e^{-x_\sigma(r)} - \frac{1}{2} x_\sigma(r) e^{-x_\sigma(r)}) \quad (\text{II.29})$$

est le potentiel d'échange de *Becke et Roussel BR* [31], qui avait été proposé pour modéliser le potentiel de Coulomb créé par l'échange du trou et x_σ peut être déterminé à partir d'une équation contenant ρ , $\nabla\rho$, $\nabla^2\rho$ et t_σ ; tandis que le terme $b_\sigma(r)$ a été calculé en utilisant la relation suivante :

$$b_\sigma(r) = \left[\frac{x_\sigma^3 e^{-x_\sigma}}{(8\pi\rho_\sigma)} \right]^{1/3} \quad (\text{II.30})$$

L'indice σ est la notation de spin.

Dans l'équation (II. 28), c a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne de $\frac{\nabla\rho(r)}{\rho(r)}$ [28] :

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \{ |\nabla\rho(r')| / \rho(r') \} d^3r' \right)^{1/2} \quad (\text{II.31})$$

α et β sont des paramètres ajustables ($\alpha=-0.012$ (sans dimension) et $\beta=1.023 \text{ Bohr}^{1/2}$) et V_{cell} est le volume d'une cellule unitaire. Le potentiel modifié *BJ* (de l'équation II.28) prendra donc la forme améliorée suivante :

$$V_{x,\sigma}^{BJ}(r) = cV_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}} \quad (\text{II.32})$$

Pour $c=1$, le potentiel BJ original est reproduit. En variant c pour un matériau donné, il a été constaté que pour plusieurs solides, l'énergie de gap augmente d'une façon monotone par rapport à c . Spécifiquement, pour les solides ayant des petits gaps, c_{opt} (la valeur de c qui mène à un accord parfait par rapport à l'expérience) s'étend de 1.1eV à 1.3eV alors que pour les solides à un gap plus large, c_{opt} est plus grand (sa valeur varie de 1.4eV à 1.7eV).

Finalement, l'approximation mBJ fait élargir le gap énergétique, et donc s'approche bien de l'expérience, contrairement aux approximations LDA et les GGA's qui donnent des gaps

étroits. Les gaps obtenus par la mBJ couvrent un intervalle de différents systèmes qui s'étend des semi-conducteurs à petits gaps jusqu'aux isolants à larges gaps (ex. Le gap de Ne qui vaut 22 eV) [32]. On note que le potentiel modifié de Becke et Johnson (BJ) est un potentiel d'échange qui prend en considération l'échange des trous. Le potentiel d'échange BJ a été implémenté, d'une manière auto-cohérente, dans le code WIEN2K [33] (voir le chapitre suivant) accompagné du potentiel de corrélation qui sera calculé depuis une des versions de la GGA (dans nos calculs, nous avons utilisé celui de la WC-GGA).

II.8.4. Résolution des équations de Kohn et Sham

Une fois l'énergie d'échange-corrélation obtenue, on calcule l'énergie totale du système selon l'équation (II-16). Puis, on minimise cette énergie en utilisant des algorithmes qui diagonalisent la matrice hamiltonienne par itérations successives. Pour faire cela, on est obligé de passer par la résolution des équations de Kohn-Sham (II-18) qui nécessite, comme premier pas, le choix d'une base pour les fonctions d'ondes que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire des orbitales de Kohn-Sham qui s'écrivent sous la forme :

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_j C_{ij} \phi_j(\vec{r}) \quad (\text{II.33})$$

Où les fonctions $\phi_j(\vec{r})$ sont les fonctions de base et les C_{ij} sont les coefficients de développement.

La résolution des équations de Kohn-Sham nous donne les coefficients C_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. Pour simplifier les calculs, on résout les équations de Kohn-Sham pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin. Cette résolution se fait, comme c'est indiqué au-dessus, d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérente schématisé par l'organigramme de la figure (II-1). On débute par l'injection d'une densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S) C_i = 0 \quad (\text{II.34})$$

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

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (\text{II.35})$$

i représente la $i^{\text{ème}}$ itération et α un paramètre de mixage. Cette procédure est poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit atteinte.

La résolution des équations de Kohn et Sham nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'ondes que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de Kohn-Sham (KS). Les méthodes basées sur la DFT, sont classées selon les représentations qui sont utilisées pour la densité, le potentiel et les orbitales de Kohn-Sham. Le choix de la représentation est fait pour minimiser le temps de calcul, en maintenant suffisamment la précision. Les orbitales de Kohn et Sham sont données par:

$$\Psi_i(r) = \sum C_{i\alpha} \phi_\alpha(r) \quad (\text{II.36})$$

Où $\phi_\alpha(r)$ sont les fonctions de base et $C_{i\alpha}$ les coefficients de développement. L'énergie totale étant variationnelle dans la DFT, la solution auto cohérente des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les $C_{i\alpha}$, pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. L'énergie est réécrite en utilisant les valeurs propres à une particule, pour éliminer la fonctionnelle inconnue $T(\rho)$ comme suit:

$$E(\rho) = E_{NN}(\rho) + E_{xc}(\rho) + \sum_{OCC} \varepsilon_i - \int \rho(r) dr \left(V_{xc}(r) + \frac{1}{2} V_H(r) \right) \quad (\text{II.37})$$

En pratique, le calcul des coefficients $C_{i\alpha}$ est obtenu par la résolution d'une manière auto cohérente, jusqu'à minimisation de l'énergie totale de l'équation séculaire:

$$(H - \varepsilon_i S) C_i = 0 \quad (\text{II.38})$$

Où H est l'hamiltonien de Kohn et Sham et S la matrice de recouvrement.

II.8.5. La procédure de calcul la théorie de la fonctionnelle de la densité(DFT)

Les équations de Kohn et Sham sont résolues d'une manière itérative en utilisant un cycle auto cohérent qui est illustré dans la figure I.1. En introduisant une densité de départ, l'équation séculaire $(H - \varepsilon_i S) C_i = 0$ est diagonalisée en assurant que les orbitales sont ortho normales. Une nouvelle densité ρ^{out} est calculée en utilisant l'équation (I.18), si l'on n'obtient pas la convergence des calculs cette densité est mélangée avec la densité d'entrée de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (\text{II.39})$$

i représente la $i^{\text{ème}}$ itération et α un paramètre de mixage. La procédure est poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit atteinte.

II.8.6. L'auto-cohérence dans les calculs.

Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérence,

Nous résumons ce cycle par les étapes suivantes (voir la figure II.1)

1. Commencer par une densité d'essai pour la première itération.
2. Calculer la densité et du potentiel d'échange corrélation pour un point.
3. Résoudre les équations de Kohn-Sham.
4. Calculer la nouvelle densité.
5. Vérifier le critère de convergence (en comparant l'ancienne et la nouvelle densité).
6. Calculer les différents grandeurs physiques (Energie, forces, ...) ; Fin de calcul.

II.8.7. Succès et échecs de la DFT

La DFT permet souvent d'obtenir, à plus faible coût, des résultats d'une précision proche de celle obtenue par les calculs post Hartree-Fock. De plus elle peut être utilisée pour étudier des systèmes relativement gros, contenant jusqu'à plusieurs centaines d'électrons, que les calculs post Hartree-Fock ne peuvent pas traiter. Ceci explique que la DFT soit aujourd'hui très utilisée pour étudier les propriétés des systèmes moléculaires ou même biologiques, parfois en combinaison avec des méthodes classiques.

Les nombreux travaux effectués ces dernières années montrent que les calculs DFT donnent de bons résultats sur des systèmes très divers (métalliques, ioniques, organométallique, etc.) pour de nombreuses propriétés (les structures moléculaires, les fréquences de vibration, les potentiels d'ionisation, etc.). Toutefois, ces méthodes souffrent encore de plusieurs défauts. Par ailleurs on ne comprend pas toujours les bons ou les mauvais résultats de la DFT sur certains systèmes, et il n'existe aucun véritable critère pour choisir une fonctionnelle plutôt qu'une autre. Il est en outre difficile de trouver des critères permettant d'améliorer une fonctionnelle donnée, ce qui rend parfois l'utilisation de la DFT délicate.

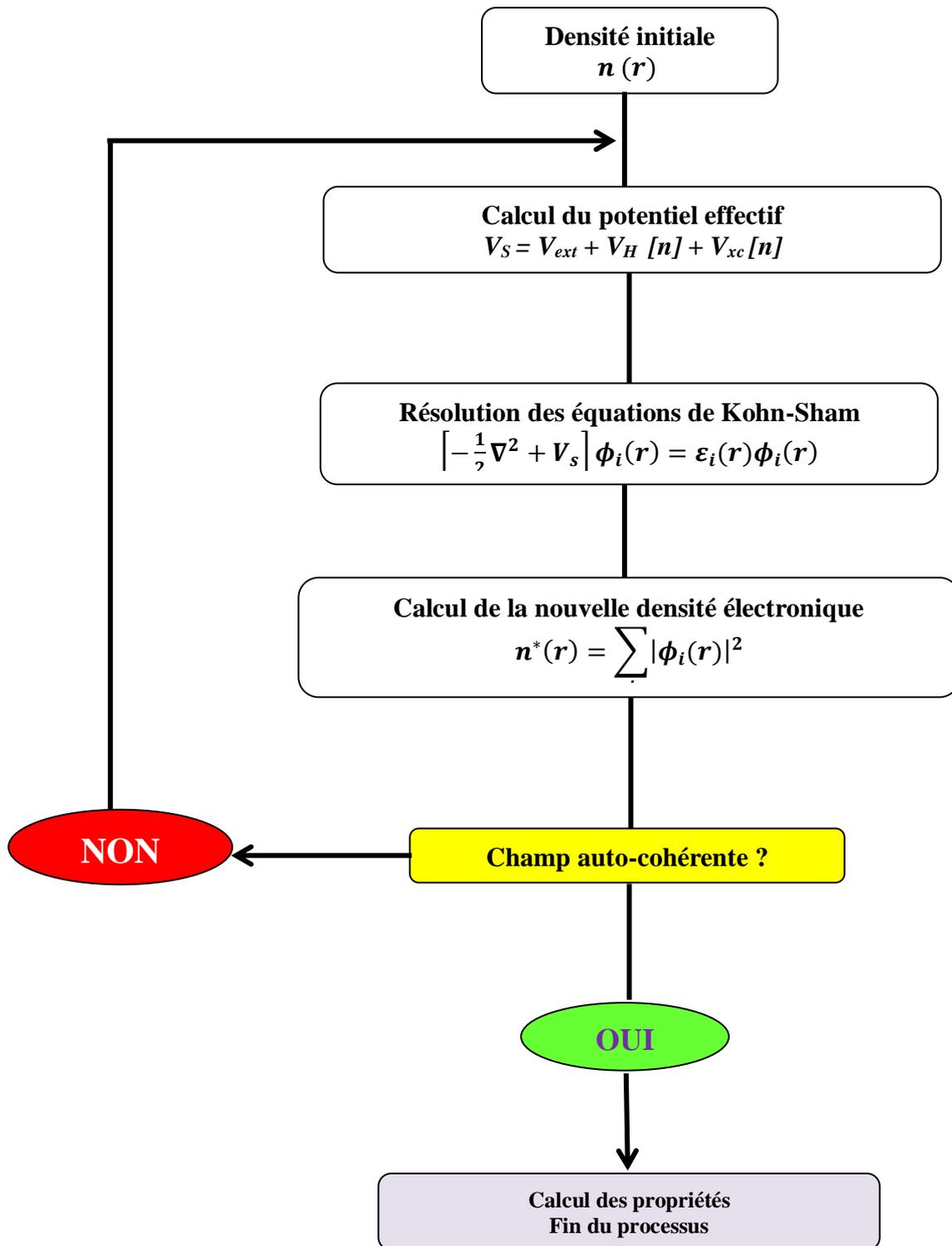


Figure. II.1 : Schéma décrivant le processus itératif pour la résolution des équations de Kohn-Sham.

Références

- [1] C.Cohen-Tannoudji, B. Diu, and, and F. Laloë, *Mécanique Quantique* (Hermann, 1997).
- [2] L.Landau and E. Lifchitz, *Physique théorique, tom3 : Mécanique quantique* (Editions MIR, 1975).
- [3] E. Schrödinger, *Phys.Rev.*28 (1926) 1049,
- [4] Institut du développement et des ressources en informatique scientifique, www.idris.fr
- [5] M. Born and R. Oppenheimer, *Annalen der Physik* 389, 457, ISSN 1521 (1927) 3889,
- [6] J. Kohanof, *Electronic Structure calculations for solids and molecules*, (Cambridge University press, pages 6-9). (2006)
- [7] D. R. Hartree: The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. i. theory and methods. *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 24, 89(1928) 110.
- [8] D. R. Hartree, *The Calculation of Atomic Structure*, John Wiley and Sons, New York, 86 (1957).
- [9] V. Fock: Näherungsmethode zur losung des quantenmechanischen mehrkörperproblems. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 61(1) (1930) 126-148
- [10] Thomas, *Cambridge Philos.Soc*, vol. 23 (1927) p. 542.
- [11] E. Fermi, *Z. Phys*, vol. 48, (1928) p. 73.
- [12] P.A.M. Dirac, *proc. Roy. Soc. (Londres)*, 123 (1929) 714.
- [13] J.C. Slater, *the Self-Consistent field for Molecules and Solids* (McGraw-Hill, New York, (1974).
- [14] P. Hohenberg et W. Kohn, *Phys. Rev. B*, vol. 163(1964) p. 864.
- [15] W. Kohn et L. Sham, *Phys. Rev. A*, vol. 140 (1965). p. 1133,
- [16] N. D. Mermin, *Phys. Rev.* 137 (1965) A 1441
- [17] W. Kohn, in *Highlights of Condensed Matter Theory*, (North-Holland, Amsterdam, 1985).
- [18] A. BERGHOUT, thèse de doctorat, Université PAUL VERLAINE-METZ (2007).
- [19] D. M. Ceperely et B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett* 45 (1980) 566.
- [20] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B.* 23 (1981). p 5048
- [21] G. Ortiz and P. Ballone, *Phys. Rev. B.* 50 (1994) p 1391
- [22] W. Kohn *Reviews of Modern Physics*, Vol 71, No. 5(1999) , p 1253.
- [23] A. D. Becke, *Phys. Rev. A.* 38 (1988) p 3098
- [24] Y. Wang, J. P. Perdew, *Phys. Rev. B.* 45 (1992) , p 13298.
- [25] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhoft, *Phys. Rev. Lett.* 77(1996) , p 3865.

- [26] Z. Wu and R. E. Cohen, Phys. Rev. B 73(2006) 235116.
- [27] E. Engel, S. H. Vosko, Phys. Rev. B47 (1993) 20
- [28] Becke A D and Johnson E R, J. Chem. Phys. 124 (2006) 221101 .
- [29] Tran F, Blaha P. Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential. Phys. Rev. Lett. 102 (2009) 226401226404.
- [30] <http://susi.theochem.tuwien.ac.at/>
- [31] A. D. Becke and M. R. Roussel, Phys. Rev. A 39 (1989) 3761.
- [32] F. Tran, P. Blaha and K. Schwarz, J. Phys. Condens. Mater 19 (2007) 196208.
- [33] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2K: An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for calculating Crystal properties (Vienna University of Technology, Austria (2008).

Chapitre III

METHODE DES ONDES PLANES AUGMENTEES

LINEARISEES (FP- LAPW)

III.1. Introduction

Il existe plusieurs méthodes de calcul des structures de bandes, qui sont classées en trois principaux types selon qu'ils nécessitent des résultats expérimentaux ou des données fondamentales :

1. Les méthodes empiriques : pour lesquelles les calculs nécessitent des résultats expérimentaux.
2. Les méthodes semi-empiriques : pour lesquelles les calculs nécessitent à la fois des résultats expérimentaux et des données fondamentales.
3. Les méthodes ab-initio : pour lesquelles les calculs nécessitent seulement des données fondamentales.

III.2. Méthodes ab-initio

Au cours des dernières années du siècle passé, les chercheurs ont développé des méthodes basées sur des concepts théoriques appelées méthodes de premier principe ou méthodes ab-initio, parmi ces méthodes il y a trois groupes de méthodes pour résoudre l'équation de Schrödinger et qui sont basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT):

1. Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [1, 2], utilisables, par exemple, pour les bandes « d » des métaux de transition.
2. Les méthodes des ondes planes orthogonalisées (*OPW*) et leurs dérivées [2, 3] applicables aux bandes de conduction de caractère « $s-p$ » des métaux simples.
3. Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (*APW*) [4] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (*KKR*) [5, 6] applicables à une plus grande variété de matériaux.
4. Les méthodes des ondes planes augmentées (*APW*) [6, 7].

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

Il existe plusieurs méthodes utilisant le formalisme de la DFT. Ces méthodes diffèrent par les représentations utilisées pour le potentiel, la densité de charge et la base d'ondes sur laquelle sont développées les fonctions d'onde. Elles se distinguent également par le traitement des électrons de cœur car elles utilisent le fait qu'on peut séparer les états électroniques en deux : les états de cœur, très proches du noyau, fortement liés et les états de valence. Quel que soit

l'approche utilisée, ces états sont traités séparément. L'équation de Schrödinger est appliquée aux seuls électrons de valence, les électrons de cœur sont traités soit par un calcul atomique séparé (méthodes tous électrons) soit leur contribution est introduite dans un potentiel effectif qui n'agit que sur les électrons de valence, les électrons de cœur sont ainsi éliminés (méthode du pseudo potentiel), parmi ces méthodes on rencontre celle utilisée dans nos calculs : la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées " Full Potential Linearized Augmented Plane Waves" (FP LAPW) [7-9].

III.3. Méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW)

La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées *LAPW* (*Linearized Augmented Plane Wave*) est une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (*APW*) élaborée par Slater [4, 10, 11]. Elle a été ensuite reprise par Anderson [7]. Elle a été améliorée et transformée en une nouvelle méthode linéaire appelée la méthode LAPW.

Dans la méthode LAPW, le potentiel à la surface de la sphère « muffin-tin » (MT) est continu et prend la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_k V_k e^{ikr} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \quad (\text{III-1})$$

Ceci est à l'origine du nom de la méthode. La méthode FP-LAPW appartient aux méthodes dites tout-électrons qui tiennent compte du fait que les électrons interagissent fortement et on ne peut par conséquent omettre l'effet d'aucun d'entre eux.

III.3.1. Méthode des ondes planes augmentées (APW)

Cette méthode a été introduite par Slater en 1937, il a introduit des ondes planes augmentées (APW) comme fonctions de base pour résoudre les équations à un électron, qui correspondent aujourd'hui aux équations de Kohn-Sham.

Dans la méthode APW (ainsi que ses dérivées), l'espace est divisé en deux régions: des sphères (Sphères *Muffin tin*) centrées sur les sites atomiques de rayons R_α et une région interstitielle (Figure II-1). Différentes bases sont utilisées selon la région considérée: des fonctions atomiques à l'intérieur de sphères *Muffin tin* (MT) et des ondes planes dans la région interstitielle. En pratique l'idée se présente comme suit : à l'intérieur de la région interstitielle,

le potentiel est presque constant et les électrons sont quasiment libres, permettant ainsi l'utilisation d'ondes planes pour une meilleure description des fonctions d'onde. Cependant près du noyau, les électrons se comportent comme dans un atome libre ce qui nécessite le choix d'une base de fonctions atomiques pour décrire les fonctions d'onde de manière correcte.

La base de fonctions est définie comme suit :

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

Ω représente le volume de la maille primitive, R_α est le rayon de la sphère Muffin tin, $\{lm\}$ est l'index du moment angulaire, C_G et A_{lm} sont les coefficients du développement. La fonction $U_l(r)$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

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

$V(r)$ représente le potentiel Muffin-Tin et E_l l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par l'équation (II-3) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [7] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (\text{III.4})$$

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

Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique lorsque E_l est une valeur propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

Pour assurer la continuité de la fonction $\Phi(r)$ à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les

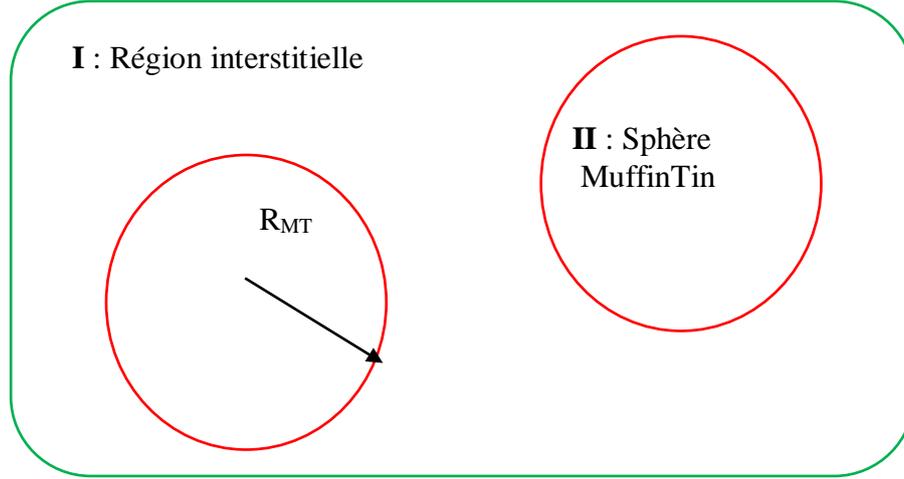


Figure.III.1 : Division d'une cellule unité en une région « Muffin tin » S et une région interstitielle I.

régions interstitielles. Ces coefficients sont ainsi exprimés par l'expression suivante:

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

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergie E_l sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APWs). Ces fonctions sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_l . En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice G . Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (III.5). En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_l(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [12] et par Andersen [7]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\Phi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}(r)$, donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

III.3.2. Principe de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)

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

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

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

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

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

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. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPW's forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW.

La méthode LAPW, par rapport à la méthode APW, présente donc plusieurs avantages, on cite :

- La continuité de la fonction d'onde à la surface des sphères MT élimine le problème d'asymptote qui a persisté dans la méthode APW.
- La fonction de base de la méthode LAPW possède une grande flexibilité par rapport à l'APW dans les sphères MT, parce qu'on a deux fonctions au lieu d'une seule. Dans ce cas le paramètre E_l est pris fixe au lieu d'être variationnels.

Les énergies de bandes aux points k sont obtenues avec une seule diagonalisation. Alors que dans la méthode APW, il est nécessaire de calculer l'énergie pour chaque bande.

III.3.3. Rôle des énergies de linéarisation (E_l)

La méthode LAPW est réduite à la méthode APW quand le paramètre E_l est égal à l'énergie de bande E . L'erreur commise sur la fonction d'onde est de l'ordre de $(E - E_l)^2$ et $(\varepsilon - E_l)^4$ pour l'énergie des bandes. Par conséquent, le meilleur choix de E_l doit être au centre de la bande d'énergie. On peut optimiser le choix du paramètre E_l en calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de E_l et on sélectionne le paramètre qui donne l'énergie la plus basse. Malheureusement, quand ces stratégies marchent bien dans plusieurs cas, elles échouent dans plusieurs d'autres.

Les fonctions augmentées $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère muffin-tin. Mais cette condition d'orthogonalité n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même l , et, par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que la non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de E_l . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier E_l . La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible.

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

III.3.4. Amélioration de la méthode FP-LAPW

La méthode FP-LAPW donne généralement des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l et dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Cependant, ce n'est pas toujours possible et dans certains cas le choix d'une seule valeur de E_l ne suffit pas pour le calcul de toutes les bandes d'énergie. On rencontre ce genre de problème par exemple avec les matériaux à orbitales $4f$ [13, 14], ainsi qu'avec les éléments des métaux de transition [14-16]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est un état intermédiaire entre l'état de valence et l'état de cœur. Pour pouvoir remédier cette situation on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

III.3.5. Développement en orbitales locales

Le développement de la méthode LAPW consiste en une modification des orbitales locales de sa base. L'idée principale est de traiter toutes les bandes avec une seule fenêtre d'énergie en particulierisant l'état de semi-cœur. Plusieurs propositions ont été faites par Takeda [17], Smrcka [18], Petru [19] et Schanghnessy [20]. Récemment Singh [15] a proposé une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions.

III.3.6. Méthode LAPW+LO

Le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. Singh [15] a donné ces orbitales, notées « LO » sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une des de ces fonctions.

$$\varphi_{lm} = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ A_{lm}U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_{1,l}) + C_{lm}U_l(r, E_{2,l}) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.9})$$

où les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} .

Une orbitale locale est définie pour un l et un m donnés et également pour un atome donné (dans la cellule unitaire, tous les atomes étant considérés et non seulement les atomes inéquivalents).

Ces orbitales locales peuvent également être utilisées au-delà du traitement des états de semi-cœur pour améliorer la base vis-à-vis des bandes de conduction. Cette amélioration de la méthode LAPW est à l'origine du succès de la méthode de linéarisation basée sur la méthode LAPW dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode à une catégorie de composés beaucoup plus large.

III.3.7. Méthode LAPW+lo

Le problème rencontré dans la méthode APW consiste à la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode *LAPW+LO* mais au prix d'une base de taille plus importante, et de ce fait les méthodes APW et LAPW+LO acquièrent toutes deux une limitation importante. Sjösted, Nordström et Singh [21] ont apporté une amélioration en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. Cette méthode est appelée « APW+lo » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme l'était la méthode *LAPW+LO*) et qui ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle nécessaire dans le cadre de la méthode APW. Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant $U_l(r)$ pour une énergie E_l fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Mais du fait qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnels au niveau des fonctions de base radiales. Une base « APW+lo » est définie par l'association des deux types de fonctions d'onde suivants :

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

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

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

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

Dans le calcul, une base mixte *LAPW* et *APW+lo* peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre l . En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états *3d* des métaux de

transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base $APW+lo$ et le reste avec une base $LAPW$ [21].

III.3.8. Concept de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW), le potentiel et la densité de charge sont développés en harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique et en séries de Fourier dans les régions interstitielles, ce qui est à l'origine du nom "Full-Potential". Donc cette méthode assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développe sous la forme suivante :

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

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

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

III.4. Description générale du code de simulation WIEN2k

Le code Wien2k est l'implémentation de la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées. Historiquement, il a été développé par Peter Blaha et Karlheinz Schwartz [22] de l'institut de Chimie des matériaux de l'université Technique de Vienne (Autriche). Ce code a été distribué pour la première fois en 1990. Les versions qui ont suivi sont Wien93, Wien97 et Wien2K. Dans les années qui suivirent, ce code a été continuellement révisé et a subi plusieurs mises à jour. Des versions du code Wien original ont été développées (appelées, selon l'année de leur parution, Wien93, Wien95 et Wien97). Nous avons utilisé la version WIEN2k (année 2014) qui a subi une amélioration notable, particulièrement en termes de vitesse, d'universalité (multiplateformes), et de convivialité (interface utilisateur).

Le package WIEN2k est écrit en FORTRAN90 et fonctionne sous un système d'exploitation UNIX (LINUX dans notre cas, qui est la version d'UBUNTU16.4 disponible sur mon ordinateur personnel PC à microprocesseurs Intel i5.

Le code Wien2k est constitué de différents programmes indépendants qui sont liés par le C-SHEL SCRIPT.

Plusieurs propriétés des matériaux peuvent être calculées avec ce code, parmi lesquelles :

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

III.4.1. Algorithme du WIEN2k

Le déroulement et l'utilisation des différents programmes du WIEN2k sont illustrés dans le diagramme suivant (Figure III-2). La première étape de calcul est l'initialisation qui consiste à exécuter une série de petits programmes auxiliaires qui vont produire des entrées pour les programmes principaux. On commence dans un sous-répertoire correspondant à notre cas (du matériau étudié) et on définit la structure dans `cas.struct`. On peut effectuer l'initialisation par la commande de ligne `init_lapw`, qui exécute la suite de sous-programmes suivants:

- **NN** : est un sous-programme qui énumère les distances entre plus proches voisins jusqu'à une limite spécifiée (définie par un facteur de distance f , d'habitude pris égale à 2) et qui donc aide à déterminer la valeur du rayon de la sphère atomique. En outre, il permet un contrôle additionnel très utile du fichier de structure `cas.struct` (équivalence des atomes). Le fichier de sortie de ce sous-programme est appelé `cas.outputnn`.
- **SGROUP** : détermine le groupe spatial (`spacegroup`) de la structure qui est définie dans le fichier `cas.struct`, et rend en sortie le fichier `cas.struct-sgroup`.
- **SYMMETRY** : est un programme qui énumère les opérations de symétrie du groupe spatial de notre structure à partir des informations contenues dans le fichier `cas.struct` (type de réseau, positions atomiques, etc.), et détermine le groupe ponctuel des différents emplacements atomiques, et les matrices des opérations de rotation correspondantes.
- **LSTART** : produit des densités électroniques des atomes libres et détermine comment les différentes orbitales seront traitées dans les calculs de structure de bande (c'est-à-dire on choisit la méthode 5 (LSDA, Perdew et Wang 92), 13, 14 (deux GGA Perdew et al 96, et

Perdew et al 92, respectivement)). De plus ce sous-programme demande l'énergie de coupure (*cut-off*) qui sépare les états du cœur de ceux de valence, habituellement prise égale $-6,0$ Ry.

- **KGEN** : génère une maille de points K dans la partie irréductible de la première zone de Brillouin (Z.B.). On spécifie le nombre des points K dans toute la 1ère Z.B.
- **DSTART** : produit une densité initiale pour le cycle SCF (cycle auto-cohérent ou 'self-consistent') par une superposition de densités atomiques produites dans le sous-programme LSTART

L'initialisation du calcul ayant ainsi créé toutes les entrées pour le cycle SCF, le processus est alors lancé et itéré jusqu'à la convergence de la solution. Ce cycle, qui peut être invoqué par la commande de ligne [run_lapw](#), est constitué de cinq sous-programmes : LAPW0 (POTENTIEL) : est un sous-programme qui calcule le potentiel comme la somme du potentiel de Coulomb VC et du potentiel d'échange et corrélation V_{xc} ; il utilise la densité d'électrons totale comme input.

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

Habituellement, le processeur dépense une petite partie seulement de son temps dans l'exécution des sous-programmes LAPW0, LCORE et MIXER ; la majorité du temps d'exécution est passé dans les sous-programmes LAPW1 et LAPW2. Le fichier [cas.scf](#) est produit après la convergence du cycle SCF et contient l'énergie totale calculée (à la fin du fichier).

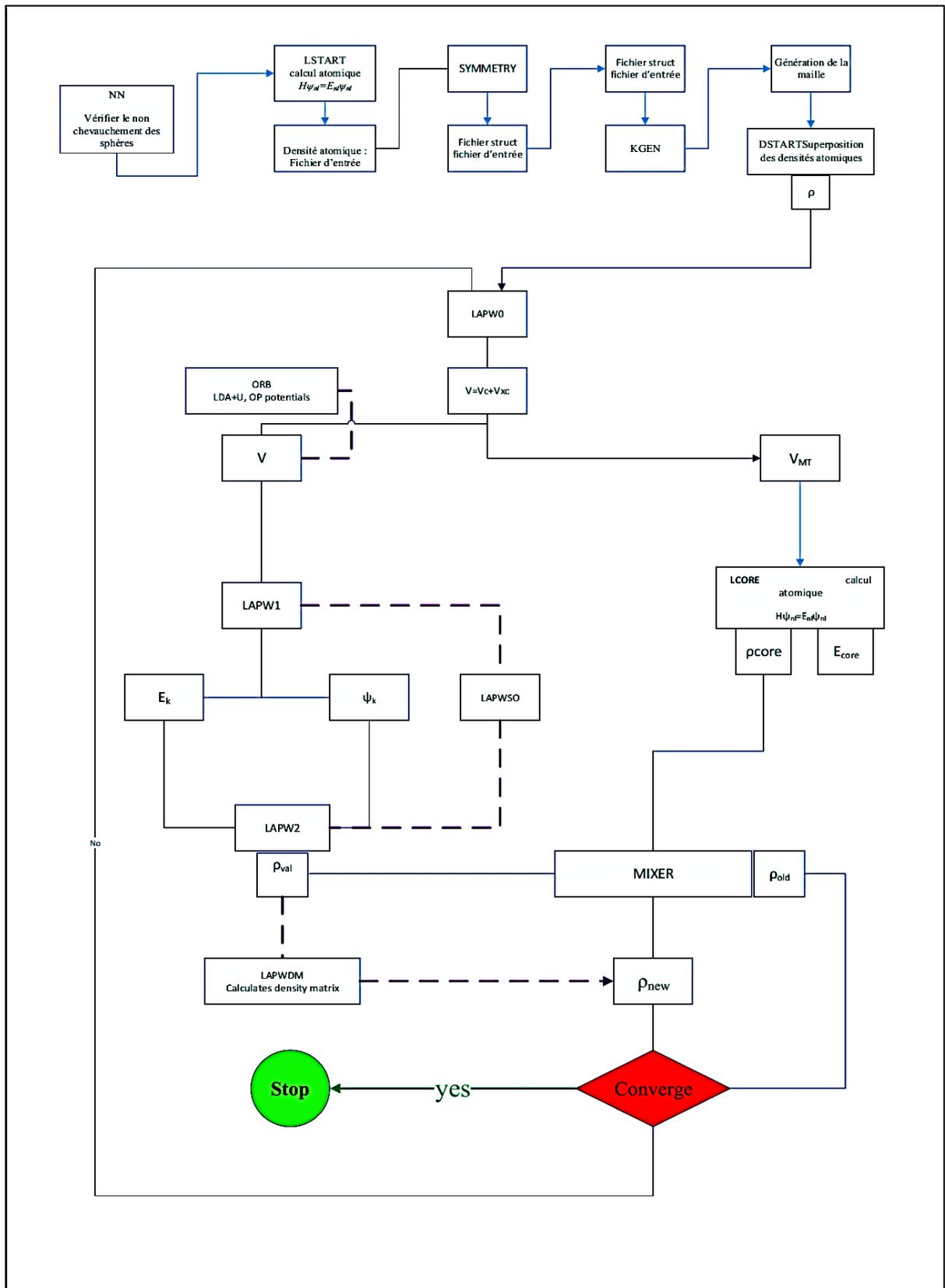


Figure.III.2. Organisation des programmes dans Wien2k [Blaha15].

Références

- [1] F. Bloch, Z. Phys. 52 (1928) 555.
- [2] J.C. Slater, « Quantum Theory of Molecules and Solids », V2, Ch. 8 (1965).
- [3] C. Herring, Phys. Rev. 57 (1940) 1169.
- [4] J.C. Slater, Phys. Rev. 51 (1937) 846.
- [5] J. Koringa, Physica 13 (1947) 392.
- [6] F.S. Ham, B. Segall, Phys. Rev. 124 (1961) 1786.
- [7] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [8] D. Singh, Planes Waves, Pseudopotentials and the LAPW, Method, Kluwer Academic (1994).
- [9] K. Schwarz and P. Blaha, lecture Notes in Chemistry 67 (1996) 139.
- [10] J.C. Slater, Advances in Quantum Chemistry 1, 35 (1964).
- [11] T.L. Loucks, « The Augmented Plane Wave Method », Benjamin, New York (1967).
- [12] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5 (1975) 2041.
- [13] D. J. Singh, Phys. Rev. B 44 (1991) 7451.
- [14] S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B 42 (1990) 8858.
- [15] D. J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B 43, 1441 (1991).
- [16] D. J. Singh, K Schwarz and P. Blaha, Phys. Rev. B 46, 5849 (1992).
- [17] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F 5 (1979) 661.
- [18] L. Smrcka, Czech. J. Phys. B 34 (1984) 694.
- [19] J. Petru and L. Smrcka, Czech. J. Phys. B 35 (1985) 62.
- [20] D. J. Shaughnessy, G.R. Evans and M.I. Drby, J. Phys. F 14 (1987) 1671.
- [21] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, Solid State Commun. 114 (2000) 15.
- [22] P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, WIEN97. Technical University, Vienna, (1997).

Chapitre IV

RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV.1. Introduction

Les chalcopyrites II-IV-V₂ se cristallisent généralement dans une structure tétragonale avec un groupe d'espace $I\bar{4}2d(D_{2d}^{12})$. Ces composés ont attiré une attention considérable en raison de leurs caractéristiques photovoltaïques. Ils sont des matériaux prometteurs dans les applications spintronique, électroniques et optoélectroniques, telles que les convertisseurs d'énergie solaire, les détecteurs infrarouges et les diodes électroluminescentes visibles et invisibles [1-3]. Les composés MgXAs₂ (X = Si, Ge) sont synthétisés dans une phase de chalcopyrite [1, 4]. Plusieurs travaux sur ces matériaux ont été réalisés, Shaposhnikov *et al* [5] ont étudié les propriétés électroniques et optiques des composés MgSiAs₂ et MgGeAs₂ et Liwei *et al* [6] ont effectué un calcul ab-initio sur la structure de bande de MgSiAs₂, il s'est révélé que les deux composés sont des semi-conducteurs à gap direct. Basalaev et Demushin [7] ont étudié la structure électronique et la liaison chimique dans les composés MgBX₂ (B = Si, Ge, X = As, P, Sb) dans une structure chalcopyrite ainsi que l'étude de MgYN₂ (Y = Si, Ge) dans une structure orthorhombique dans lesquelles la structure de bande des cristaux tétraédriques et orthorhombiques a été discutée. Egalement les propriétés élastiques et optiques de MgGeAs₂ ont été étudiées par Kocak *et al* [8] et les propriétés optiques par Boukabrine *et al* [9].

L'objectif de notre travail de recherche est une étude plus détaillée des propriétés fondamentales des composés ternaires MgXAs₂ (X = Si, Ge) ainsi que l'étude des alliages quaternaires MgSi_{1-x}Ge_xAs₂. La méthode FP-LAPW basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a été utilisée pour la réalisation de ce travail. Nous avons divisé ce chapitre en deux parties:

Dans la première partie nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, optiques, élastiques et thermiques des composés MgXAs₂ (X = Si, Ge).

Dans la deuxième partie, une étude théorique est présentée pour l'énergie cohésive, la structure électronique et les propriétés optiques des alliages quaternaires MgSi_{1-x}Ge_xAs₂ (x = 0, 0.25, 0.5, 0.75 et 1). A notre connaissance, il n'y a pas de travaux publiés sur les alliages quaternaires MgSi_{1-x}Ge_xAs₂.

IV.2. Détails de calcul

Le présent travail a été réalisé en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (*FP-LAPW*) [10, 11] implémentée dans le code Wien2k [12], c'est une méthode ab-initio basée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [13]. Pour le traitement du potentiel d'échange et de corrélation, l'approximation du gradient généralisée développée par Wu-Cohen (*WC-GGA*) [14, 15] a été utilisée pour l'optimisation des paramètres structuraux. Pour les propriétés électroniques, en plus de l'approximation *WC-GGA*, la récente approximation proposée par Becke et Johnson (mBJ : *modified Becke - Johnson*) [16] a été également utilisée. Cette approche a été développée dans le but d'améliorer les valeurs des gaps énergétiques qui sont souvent sous-estimées par les approximations déjà connues et par conséquent le problème de la défaillance de la DFT pour les états excités peut être résolu. Dans la méthode *FP-LAPW*, l'espace est divisé en deux régions; des sphères non chevauchées entourant les sites atomiques de rayons R_{MT} (*Muffin-tin*) et une région interstitielle. Dans la première région, les fonctions de base, les densités électroniques et les potentiels sont développés en combinaison d'harmoniques sphériques jusqu'à une valeur de $l_{max}=10$, par contre dans la région interstitielle, ils sont développés en série de Fourier avec un rayon de coupure $R_{MT}K_{max}=8$ où R_{MT} est le plus petit rayon de la sphère MT (k_{max} est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres). Les rayons *Muffin-tin* (RMT) ont été pris égaux à 2.21, 2.0, 2.18 et 2.0 u.a pour les atomes Mg, Si, Ge et As respectivement. L'énergie de séparation entre les états de cœur et les états de valence est choisie égale à 10^{-6} Ry. On considère que les calculs auto cohérents (*self-consistent*) ont convergé lorsque l'énergie totale est stable à 0,1 *mRy*. Cette procédure de calcul est répétée en moyenne 7 fois (nombre d'itérations pour atteindre cette convergence). Le nombre de points spéciaux utilisé dans nos calculs a été déterminé par des tests de convergence. Ces tests ont été effectués par le calcul de la variation de l'énergie totale du système en fonction du nombre de *k-points*. Le nombre de *k-points* choisi pour la suite des calculs est le plus petit nombre pour lequel la convergence est atteinte. La configuration électronique pour chaque matériau a été prise de telle sorte que les états $4s^24p^2$ de Mg et Ge, $3s^2 3s^23p^2$ pour Si et $4s^24p^3$ de As soient considérés comme étant des états de valence, et le reste sont considérés comme des états de cœur.

IV.3. Etude des chalcopyrites ternaires

IV.3.1. Propriétés structurales des composés ternaires

Pour déterminer l'énergie totale en fonction du volume, nous avons minimisé l'énergie totale du système par rapport aux paramètres géométriques. La minimisation se fait en plusieurs étapes; la première est l'optimisation de l'énergie totale en fonction du volume en maintenant le rapport c/a constant. Ensuite ce rapport est optimisé en le variant en fonction de l'énergie en gardant le volume constant. Le paramètre interne u est minimisé par le calcul des forces agissantes sur les atomes jusqu'à ce que ces forces deviennent négligeables. Cette procédure est réalisée par le programme "Min" inclus dans le code Wien2K. Enfin l'énergie totale est de nouveau calculée en fonction du volume, la courbe obtenue est ajustée à l'équation d'état de Murnaghan [17] donnée par l'expression suivante :

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

Où E est l'énergie totale, E_0 est l'énergie de l'état fondamental, B est le module de compressibilité, B' est la dérivée première du module de compressibilité, V est le volume de la maille et V_0 est le volume d'équilibre. Les paramètres structuraux d'équilibre calculés sont illustrés dans le tableau IV.1 qui contient également les données théoriques disponibles dans la littérature. Une concordance raisonnable de nos résultats avec ceux de la littérature est observée.

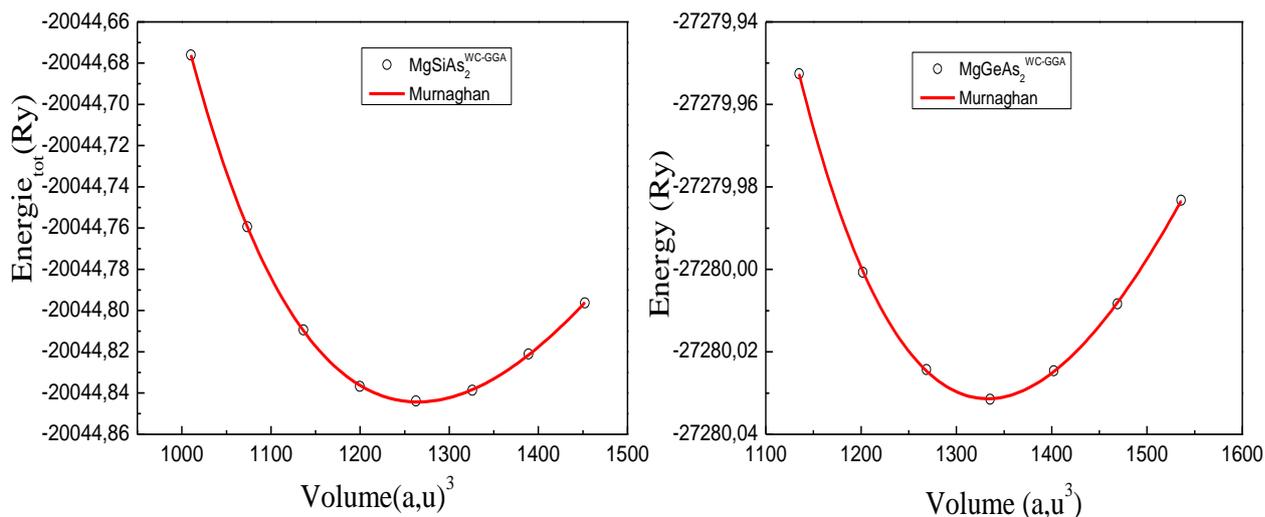


Figure.IV.1: Variation de l'énergie totale en fonction du volume des matériaux chalcopyrites:

(a) MgSiAs₂ et (b) MgGeAs₂ en utilisant l'approximation WC-GGA

Tableau.IV.1: Paramètres d'équilibre structuraux (a , c , u), module de compressibilité B , dérivée première du module de compressibilité B' calculés en utilisant l'approximation WC-GGA

compos	a (Å)	c (Å)	u	d_{Mg-As}	d_{X-As}	d_{Mg-X}	B (GPa)	B'
MgSiAs ₂	5.874	10.847	0.287	2.617	2.356	4.154	63.12	4.24
	5.94 ^a	10.59 ^a	0.286 ^a	2.633 ^c	2.380 ^c	4.019 ^c	63.109 ^a	4.19 ^a
	5.954 ^c	10.80 ^c		2.638 ^e	2.354 ^e			
MgGeAs ₂	5.990	11.030	0.276	2.622	2.438	4.236	58.25	4.4
	6.009 ^a	11.27 ^a	0.273 ^a	2.632 ^c	2.471 ^c	4.119 ^c		
	5.841 ^b	11.068 ^b	0.274 ^b					

^a Ref [18], ^b Ref [19], ^c Ref [20], ^e Ref [21].

On constate que les paramètres du réseau de MgGeAs₂ sont supérieurs à ceux de MgSiAs₂, cela est attribué aux rayons atomiques des atomes Ge et Si, le rapport $R_{Ge}/R_{Si} = 1.14$.

La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés MgSiAs₂ et MgGeAs₂ est donnée dans la Figure.IV.1.

IV.3.2. Propriétés électroniques

Dans cette partie relative aux propriétés électroniques, nous nous sommes intéressés au calcul des structures de bandes d'énergie de nos matériaux. Les bandes d'énergie ont été calculées le long des directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin. Celle-ci est représentée sur la figure IV.2 pour une structure chalcopyrite.

Les structures de bandes électroniques calculées pour les deux composés étudiés sont représentées sur les figures IV.3 et IV.4. On remarque pour ces deux semi-conducteurs que le maximum de la bande de valence (VBM) et le minimum de la bande de conduction (CBM) se situent au point Γ , ce qui entraîne à dire qu'ils appartiennent aux semi-conducteurs à gap direct. Les résultats numériques des gaps énergétiques obtenus sont reportés dans le tableau IV.2, qui contient également les résultats obtenus expérimentalement et théoriquement dans d'autres travaux. Les gaps obtenus en utilisant l'approximation WC-GGA sont sous-estimés comparativement à ceux de l'expérience. Ce désaccord peut être expliqué par la défaillance connue de la DFT pour les semi-conducteurs et les isolants et qui consiste en la sous-estimation du gap. La théorie de la fonctionnelle de la densité reproduit bien les états d'équilibre, par contre

elle décrit mal les états excités. Nos valeurs du gap calculées à l'aide de l'approximation WC-GGA concordent avec celles calculées dans les autres travaux théoriques mentionnés dans le

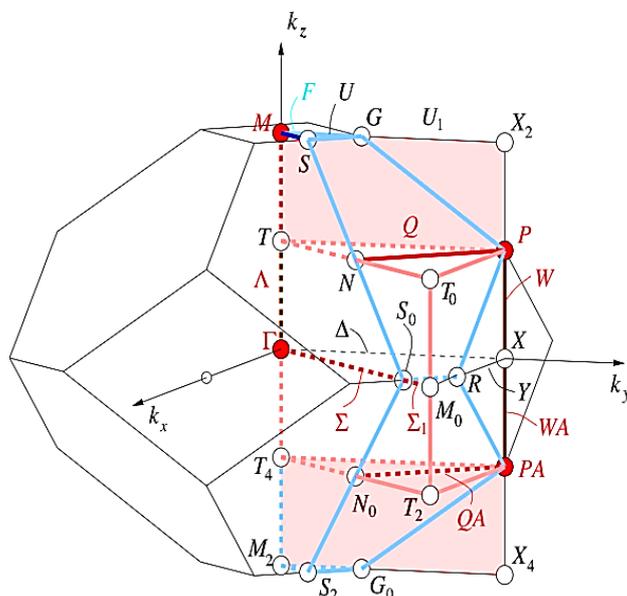


Figure IV.2: Représentation graphique de la première zone de Brillouin pour une structure chalcopyrite

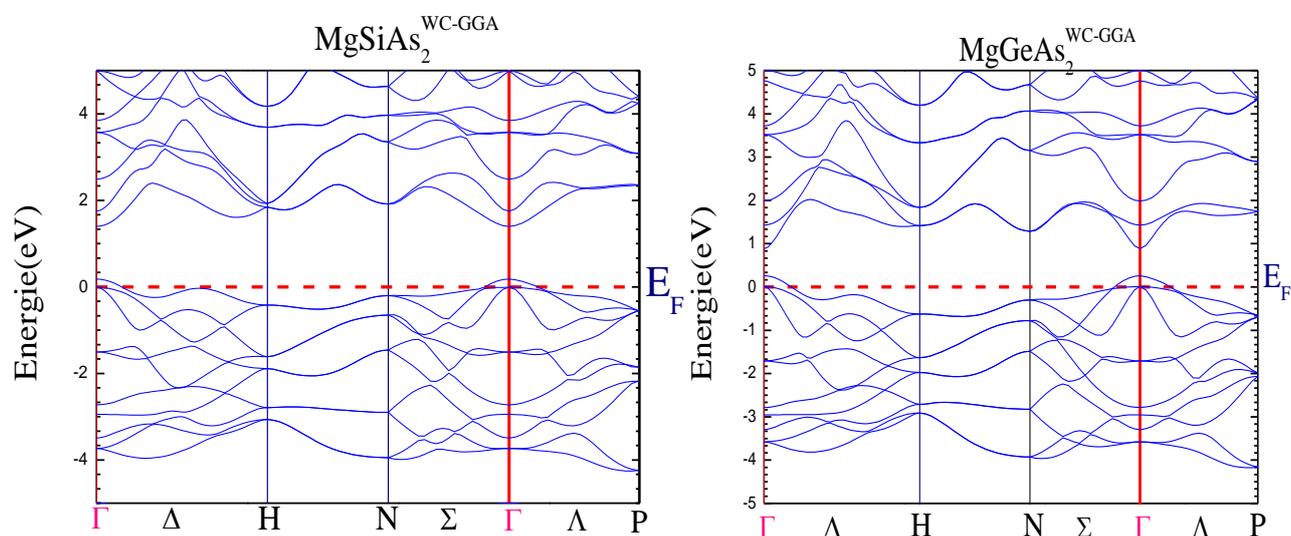


Figure IV.3: Structures de bandes des composés ternaires MgSiAs_2 et MgGeAs_2 obtenues par l'approximation WC-GGA

tableau IV.2, cela est dû au fait que ces calculs ont été effectués également par des méthodes DFT.

Par contre en utilisant l'approximation mBJ, les gaps sont nettement améliorés, ils sont plus proches de ceux de l'expérience en comparaison avec la WC-GGA. Donc l'approximation mBJ nous permet de calculer les gaps énergétiques avec une précision similaire à celle des méthodes hybrides, et par conséquent résout le problème de la défaillance de la DFT relatif aux gaps.

Elle représente une approche efficace pour le calcul des propriétés électroniques pour une vaste gamme de semi-conducteurs. Elle donne des valeurs pour le gap concordant bien avec les valeurs expérimentales pour être semblables à celles produites par des méthodes plus sophistiquées mais à des coûts de calcul beaucoup plus bas.

Table.IV.2: Valeurs du gap énergétique calculées et comparées à celles de la littérature.

composés	E_g (eV)				
	Ce travail		Autres calculs		Exp
	WC-GGA	mBJ	GGA	mBJ	
MgSiAs ₂	1.22	1.97	1.26 ^b	1.95 ^c	2.00 ^a
			1.22 ^e	1.98 ^d	2.08 ^c
MgGeAs ₂	0.62	1.62	1.27 ^b	1.39 ^c	1.60 ^a
			0.84 ^e	1.92 ^d	2.18 ^b
			0.57 ^b		

^aRef [19], ^bRef [20], ^cRef [26], ^dRef [27], ^eRef [28]

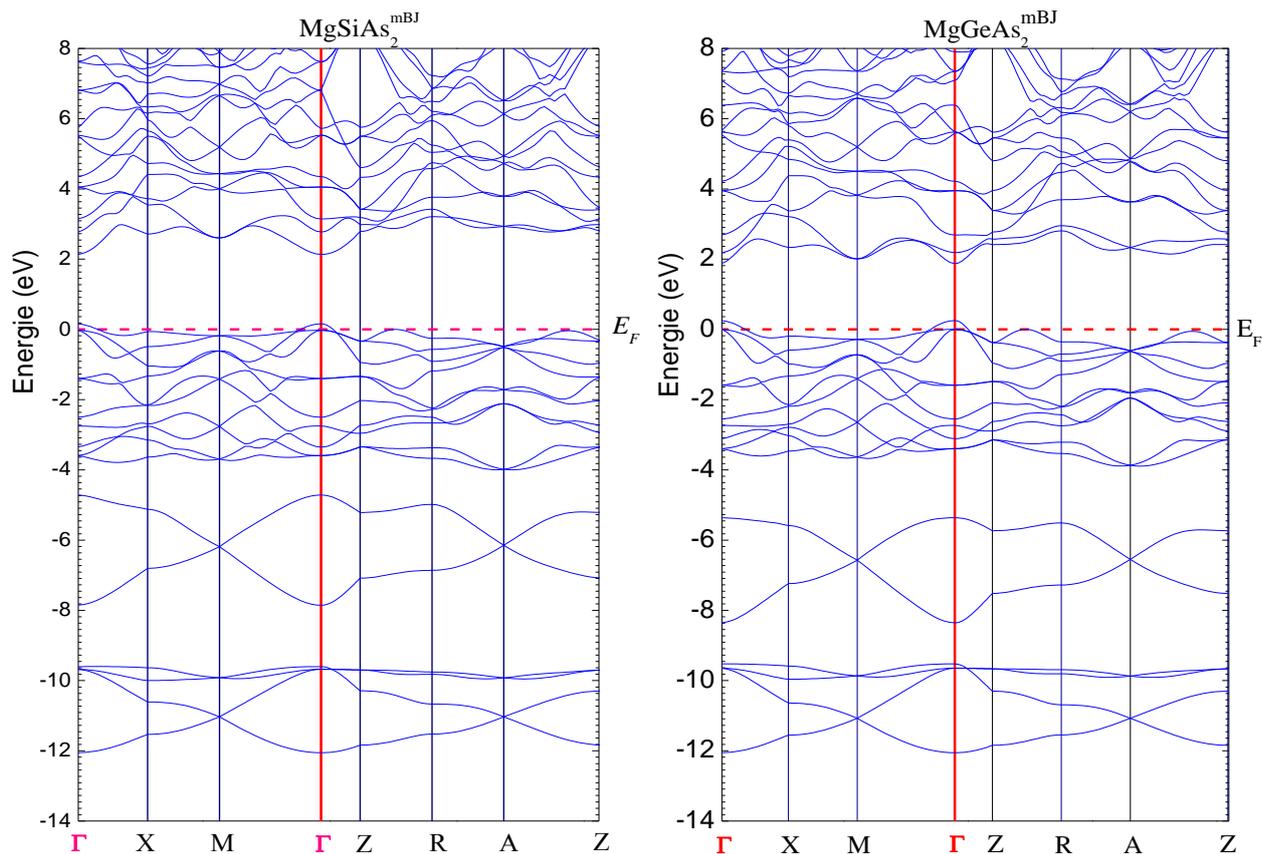


Figure IV.4 : Structures de bandes des deux composés ternaires MgSiAs_2 et MgGeAs_2 en utilisant l'approximation mBJ.

IV.3.3. Etude des propriétés optiques

Il est d'un grand intérêt de connaître les différentes manières dont la lumière interagit avec la matière dans la physique de l'état solide, par exemple l'absorption, la transmission, la réflexion, la diffusion et l'émission. L'étude des propriétés optiques des solides s'est avérée être un puissant outil dans notre compréhension des propriétés électroniques des matériaux. Dans des structures particulières, la dépendance énergétique des propriétés mentionnées ci-dessus à la structure de bande est très grande. Une information cruciale sur les valeurs propres et les fonctions propres est nécessaire pour calculer la fréquence/énergie dépendante des propriétés optiques. Donc lorsqu'une onde électromagnétique vient exciter un matériau, elle induit des effets de polarisation ainsi que le déplacement des électrons de conduction. Ces processus constituent la réponse optique du matériau et peuvent être caractérisés par la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$

Les propriétés optiques de la matière [29, 30] peuvent être décrites par la fonction diélectrique complexe qui est liée à l'interaction photons-électrons [31]. En effet, lors de l'interaction d'un matériau avec une onde, la réponse du matériau est gouvernée par sa fonction diélectrique complexe (ou permittivité) ϵ . La connaissance des parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique permet de calculer différentes fonctions optiques telles que la réflectivité, l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption et permet donc de prévoir le comportement de l'onde à l'intérieur du matériau.

Puisque les composés étudiés ont la symétrie tétragonal, nous devons calculer deux composantes diélectriques; l'une $\epsilon^\perp(\omega)$, correspondant à la composante du champ électrique perpendiculaire à l'axe c et l'autre $\epsilon^\parallel(\omega)$, correspondant à celle parallèle à l'axe c , pour caractériser complètement les propriétés optiques. Les deux grandeurs $\epsilon_2^\perp(\omega)$; $\epsilon_2^\parallel(\omega)$ sont les parties imaginaires de la fonction diélectrique tandis que $\epsilon_1^\perp(\omega)$; $\epsilon_1^\parallel(\omega)$ sont ses parties réelles. La méthode utilisée dans le code Wien2k pour calculer les propriétés optiques est illustrée dans l'organigramme donné dans la figure.IV.5.

La subroutine « *optic* » calcule alors, pour chaque *point-k* et pour chaque combinaison (bande occupée / bande vide), les composantes de la matrice du moment dipolaire $|\langle f | \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) e \cdot \vec{p} | i \rangle|$; Le calcul des composantes de ϵ_2 portant sur la zone de Brillouin, est effectué par la subroutine « *joint* ». L'application de la formule de *Kramers-Kronig* pour le calcul des composantes de ϵ_1 est effectué par la subroutine « *kram* ».

Les figures. (IV.6)-(IV.9) montrent l'évolution de la partie imaginaire et réelle de $\epsilon(\omega)$ pour les composés MgSiAs_2 et MgGeAs_2 dans la gamme d'énergie 0-14 eV. A partir de ces figures, on observe clairement une différence entre les composantes perpendiculaires et parallèles des parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique jusqu'à l'énergie 7 eV, donc ces matériaux sont anisotropes dans la gamme d'énergie 0-7 eV, au-delà de cette énergie les composantes se chevauchent et ainsi les composés deviennent isotropes. On constate pour les deux composés que la profondeur dans la partie négative de $\epsilon_1^\perp(\omega)$ est plus importante que celle de $\epsilon_1^\parallel(\omega)$, ce qui montre que la perte d'énergie est plus prononcée dans la direction x que dans la direction z . Les valeurs statiques $\epsilon_1^\perp(0)$ et $\epsilon_1^\parallel(0)$ pour les composés étudiés sont données dans le tableau IV.3 et comparées à d'autres valeurs de la littérature. D'après ce tableau, nos valeurs calculées sont inférieures à celles des autres données théoriques pour le composé MgSiAs_2 , par contre pour MgGeAs_2 , le contraire est observé.

Notre analyse des $\epsilon_2(\omega)$ montre que leurs seuils d'absorption (premier point critique) de la fonction diélectrique se produisent aux énergies 1,2 eV et 0,6 eV pour MgSiAs_2 et MgGeAs_2 ,

respectivement. Ces valeurs correspondent aux gaps énergétiques calculés pour ces deux composés et qui représentent le seuil des transitions optiques directes entre le haut de la bande de valence vers l'état le plus faible de la bande de conduction.

Ceci est connu sous le nom de seuil d'absorption fondamentale. Au-delà de ces points, nous pouvons remarquer une augmentation rapide des points critiques formant la courbe. Pour MgSiAs_2 $\epsilon_2^\perp(\omega)$ et $\epsilon_2^\parallel(\omega)$ présentent des pics maximums aux énergies 5.23 et .58 eV, respectivement, cependant pour MgGeAs_2 ces pics se situent aux énergies 3.95 et 3.38 eV respectivement.

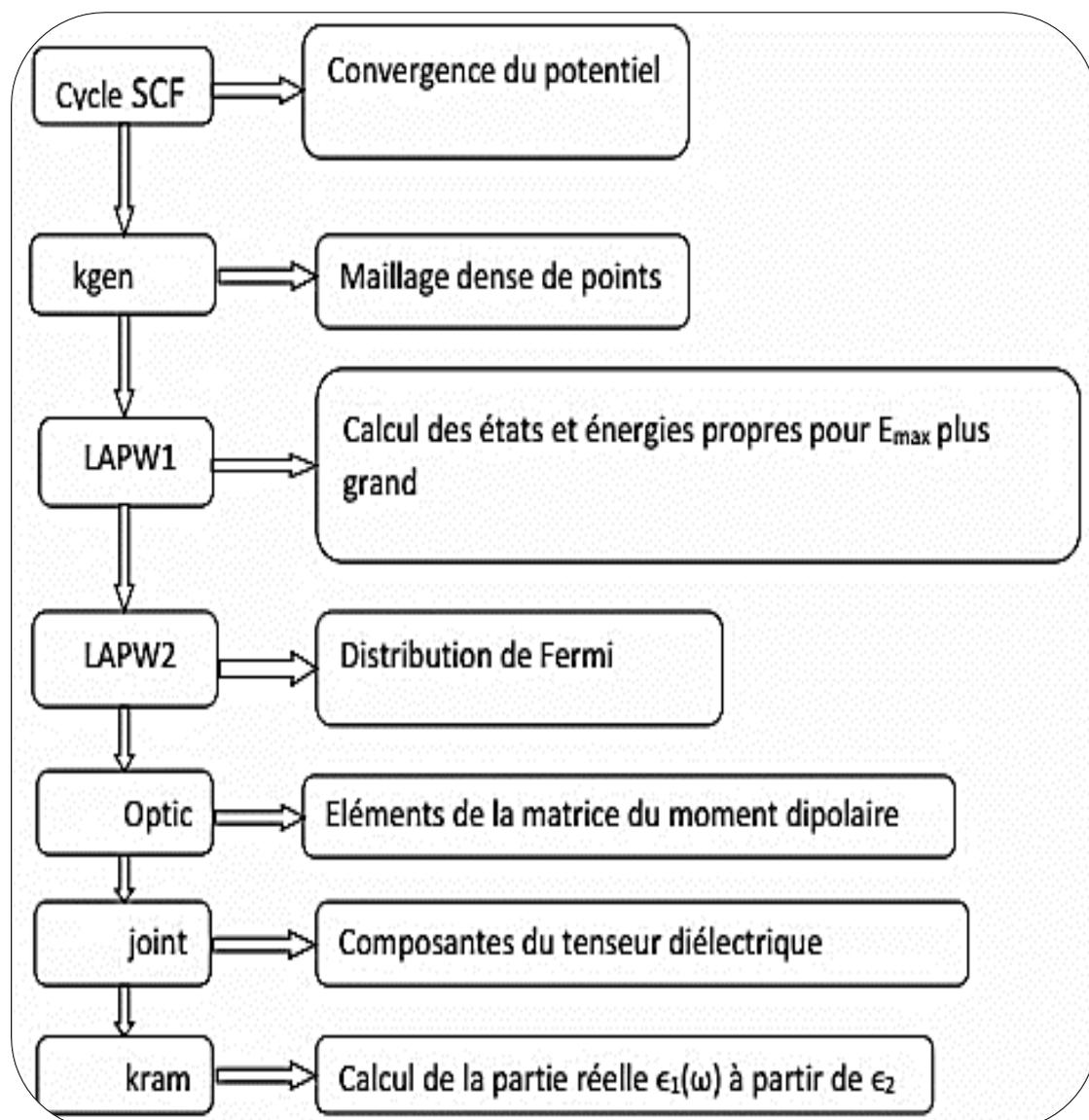


Figure.IV.5 : Schéma des différentes étapes de calcul de la fonction diélectrique complexe.

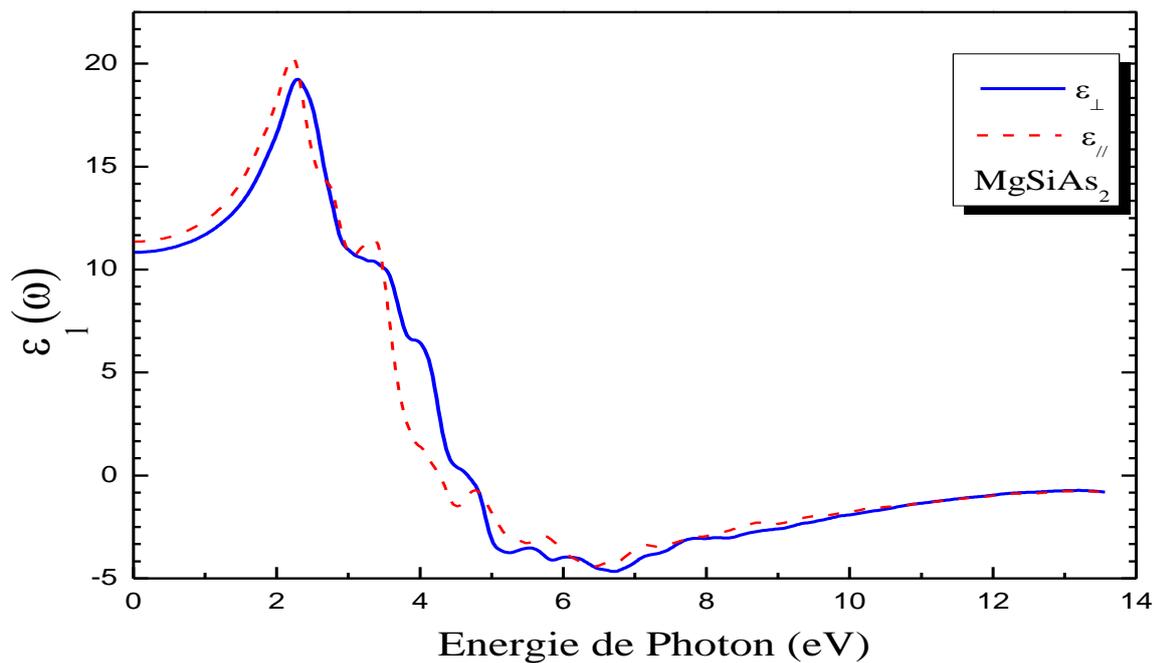


Figure.IV.6 : Partie réelle de la fonction diélectrique de MgSiAs₂

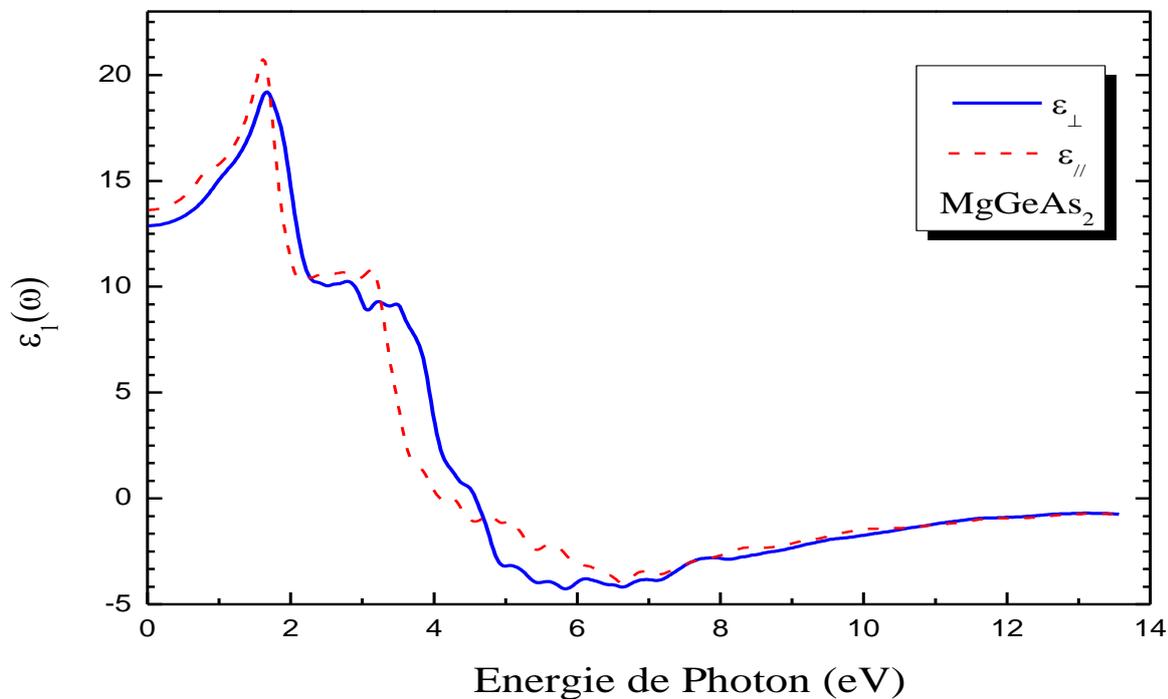


Figure.IV.7 : Partie réelle de la fonction diélectrique de MgGeAs₂

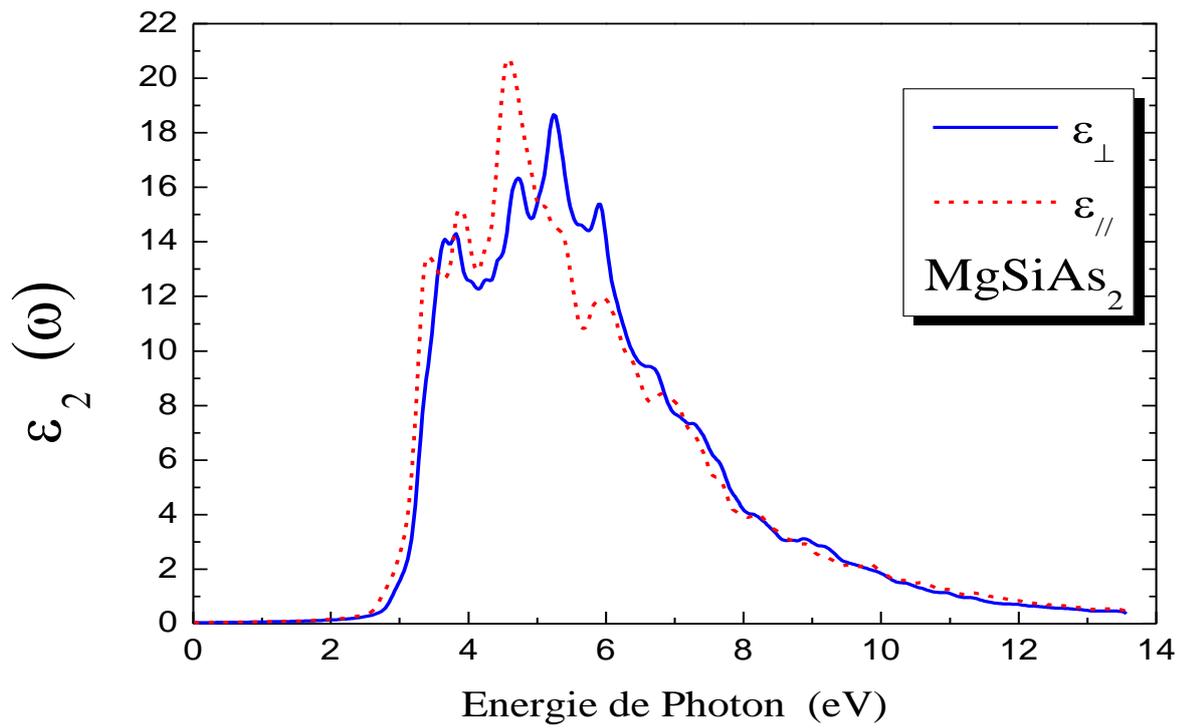


Figure.IV.8 : Partie imaginaire de la fonction diélectrique de MgSiAs₂

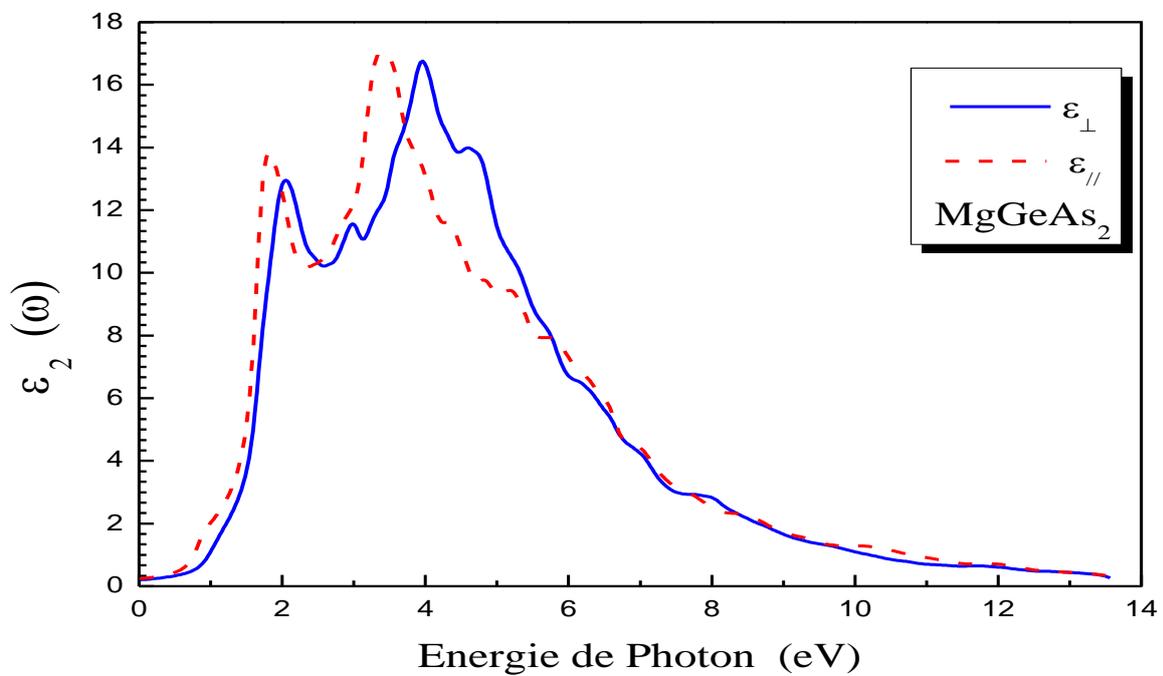


Figure.IV.9 : Partie imaginaire de la fonction diélectrique de MgGeAs₂

Les quantités $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ sont liées à l'indice de réfraction n mesuré à une fréquence donnée. L'indice de réfraction ordinaire ($n_o^\perp (E \perp c)$) et extraordinaire ($n_o^\parallel (E \parallel c)$) et le coefficient d'extinction $\kappa(\omega)$ sont déterminés à partir de la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique comme suit [32, 33]:

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

$$\kappa(\omega) = \left[\frac{[\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)]^{1/2} - \varepsilon_1(\omega)}{2} \right]^{1/2} \quad (\text{IV.3})$$

Les indices de réfraction et coefficient d'extinction calculés pour les deux composés sont montrés dans les figures IV.10- IV.13. La réponse optique de ces composés est étudiée à l'aide du code optique d'Ambrosch-Draxl et Sofo qui est implémenté dans le code WIEN2k [34, 35]. L'indice de réfraction complexe décrit la réfraction ainsi que l'absorption des composés. Il se compose de deux parties ; la partie réelle est juste l'indice de réfraction ordinaire tandis qu'une autre partie, est le coefficient d'extinction qui décrit la perte d'énergie du photon lorsqu'il se propage dans le milieu optique.

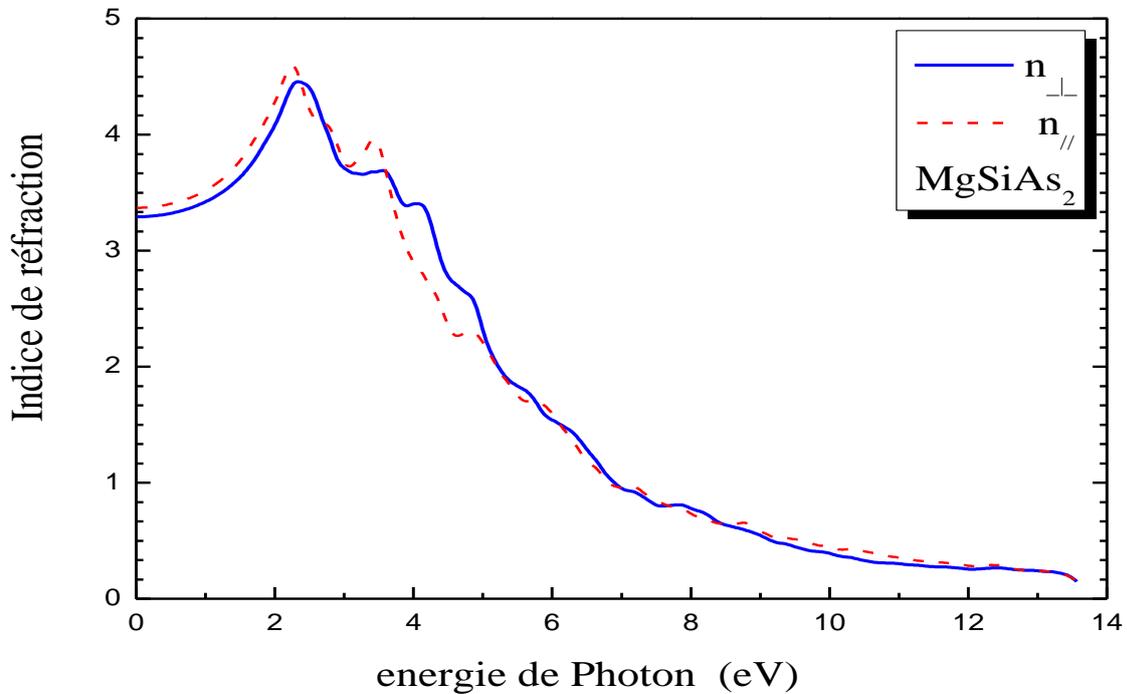


Figure.IV.10: Composantes ordinaire et extraordinaires de l'indice de réfraction de MgSiAs₂.

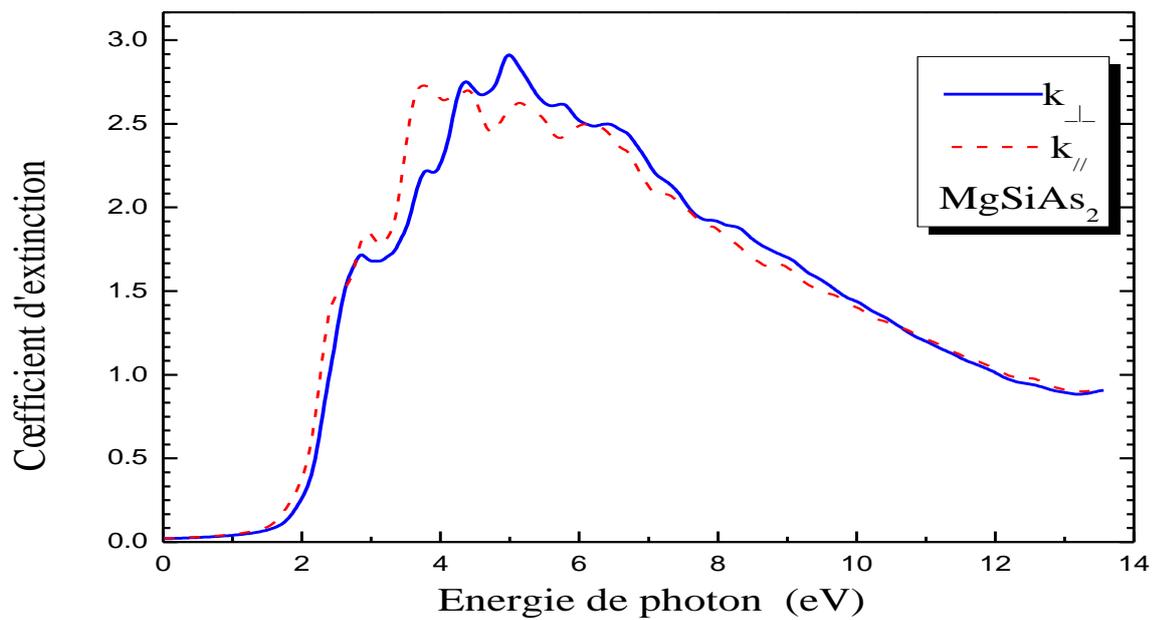


Figure.IV.11 : Coefficient d'extinction de MgSiAs₂

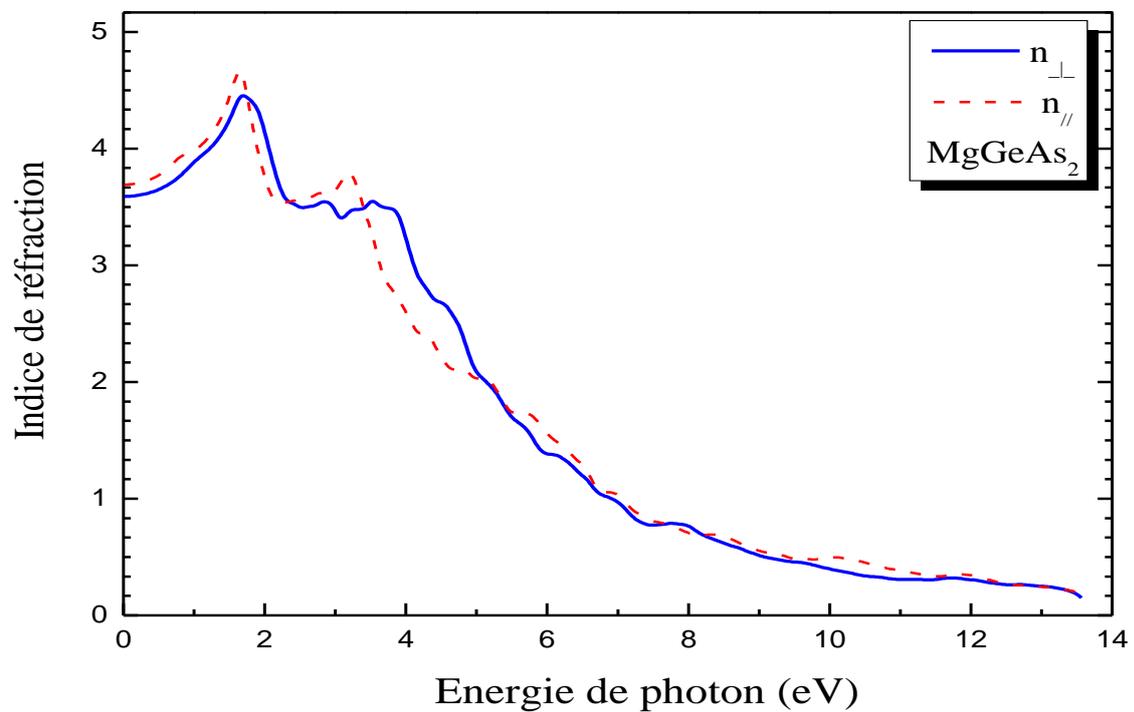


Figure.IV.12 : Composantes ordinaire et extraordinaires de l'indice de réfraction MgGeAs₂

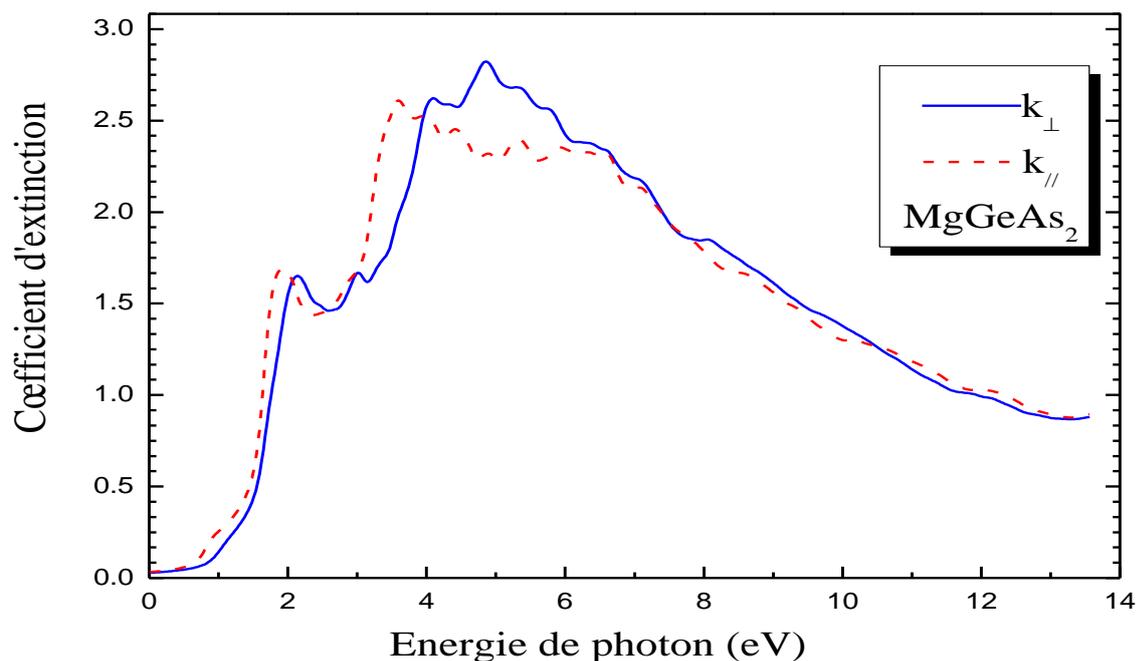


Figure.IV.13 : Coefficient d'extinction de MgGeAs₂

Les figures.IV.10 et IV.12 montrent le calcul des composantes ordinaire et extraordinaires de l'indice de réfraction. Les spectres font apparaître un comportement anisotrope entre les deux composantes. L'anisotropie est bien visible dans la gamme d'énergie 0-6 eV. Pour MgSiAs₂ l'indice de réfraction atteint une valeur maximale d'environ 4.59 à 2.24 eV, et 4.45 à 2.29 eV pour $n_{\parallel}(\omega)$ et $n_{\perp}(\omega)$ respectivement. En outre, pour MgGeAs₂, l'indice de réfraction atteint une valeur maximale d'environ 4.66 à 1.64 eV, et 4.45 à 1.67 eV pour $n_{\parallel}(\omega)$ et $n_{\perp}(\omega)$ respectivement. Les pics dans les spectres se sont déplacés vers une énergie plus faible en changeant Si par Ge. Les valeurs statiques des indices de réfraction sont données dans le tableau IV.3. On note que les valeurs obtenues pour l'indice de réfraction suivent le même comportement que celui de la fonction diélectrique décrit précédemment, ce qui n'est pas surprenant puisque $n(0) = \epsilon^{1/2}(0)$. Il est à noter que lorsque le gap augmente, $n(0)$ diminue et vice versa, ceci est en accord avec les relations de Penn [34] pour les semi-conducteurs.

On définit la biréfringence Δn comme étant la différence entre la composante extraordinaire et ordinaire de l'indice de réfraction ($\Delta n(\omega) = n_e(\omega) - n_o(\omega)$). La biréfringence $\Delta n(0)$ pour les composés MgSiAs₂ et MgGeAs₂ est illustrée dans le tableau IV.3, les résultats obtenus

concordent bien avec les travaux des Réfs [34, 35]. La biréfringence $\Delta n(0)$ de MgSiAs_2 est plus grande que celle de MgGeAs_2 .

Le coefficient d'extinction $\kappa(\omega)$ est lié à l'amortissement de l'amplitude d'oscillation du champ électrique incident. Sa variation en fonction de l'énergie pour les composés MgSiAs_2 et MgGeAs_2 est montrée sur les figures.IV.11 et IV.13. Les énergies correspondant au maximum du coefficient d'extinction sont les énergies pour lesquelles $\varepsilon_1(\omega)=0$ avec des légères différences. Ces énergies pour les composantes perpendiculaires et parallèles de $\kappa(\omega)$ sont 4.99 et 3.77 eV, respectivement pour MgSiAs_2 tandis que pour MgGeAs_2 elles sont égales à 4.85 et 3.63 eV, respectivement. Ensuite, le coefficient d'extinction diminue avec la croissance de l'énergie.

Les parties réelles et imaginaires de l'indice de réfraction sont encore utilisées dans la relation suivante pour évaluer la réflectivité:

$$R(\omega) = \left| \frac{\tilde{n} - 1}{\tilde{n} + 1} \right|^2 = \frac{(n-1)^2 + \kappa^2}{(n+1)^2 + \kappa^2} \quad (\text{IV.4})$$

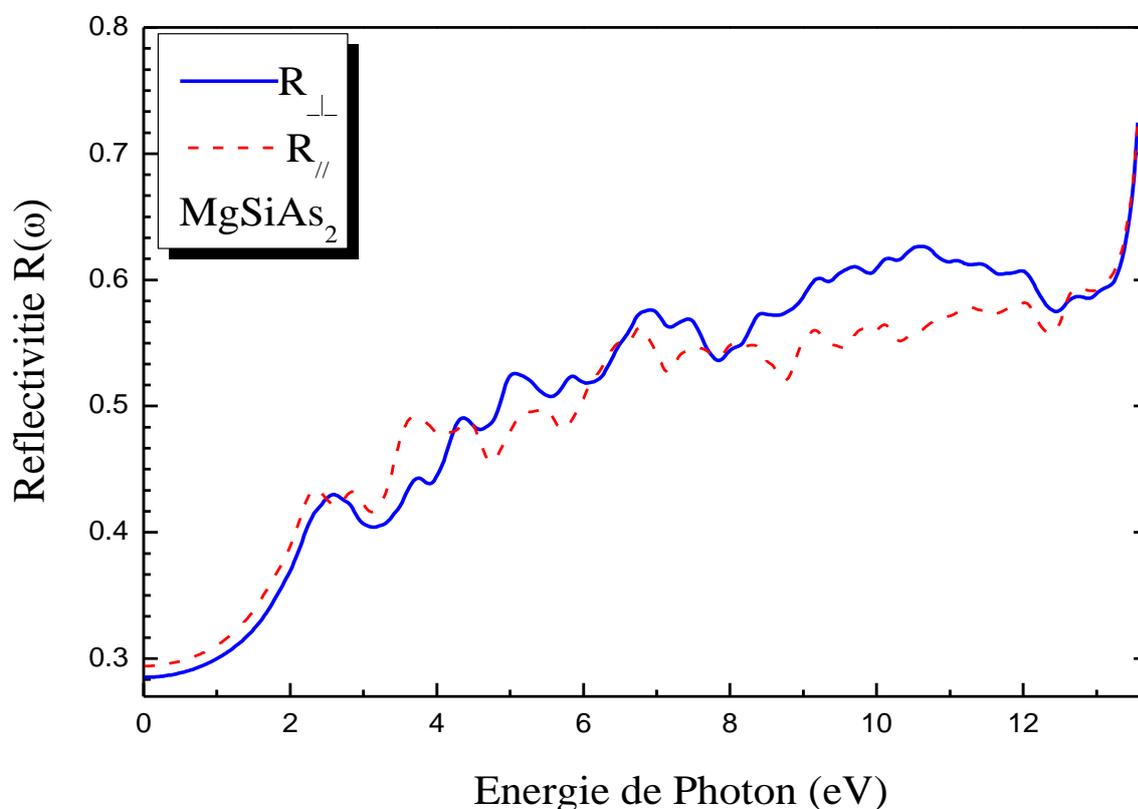


Figure.IV.14: Réflectivité de MgSiAs_2

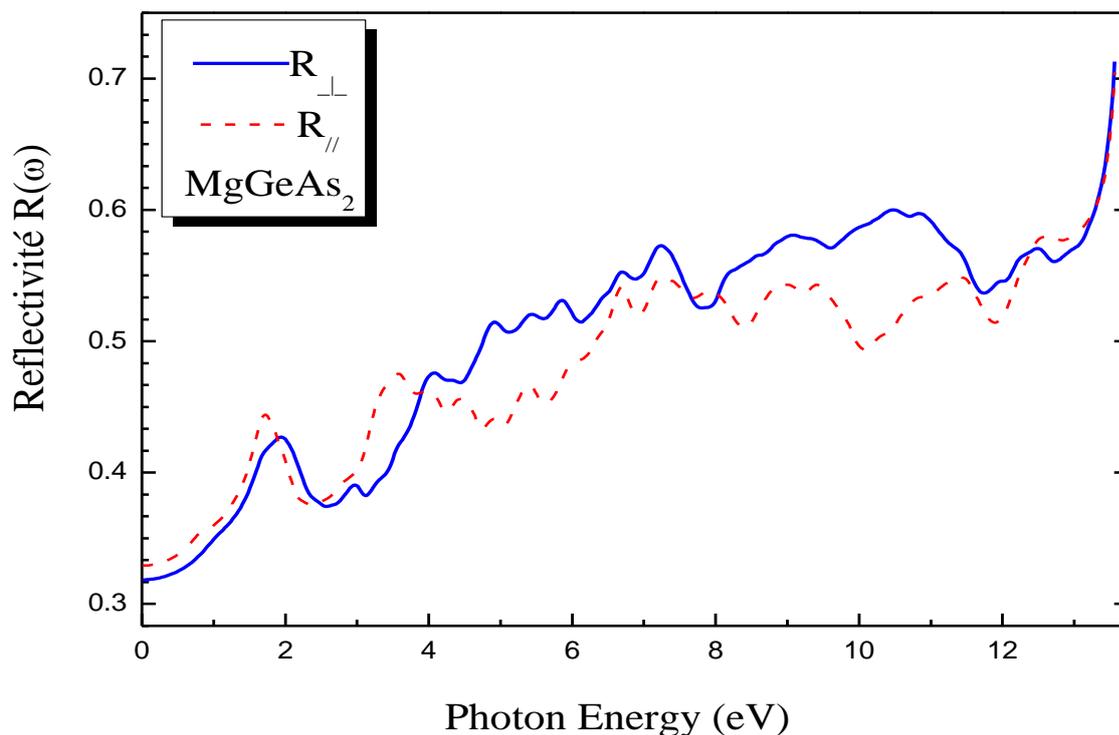


Figure.IV.15: Réflectivité de MgGeAs₂

Tableau.IV.3 : Valeurs statiques calculées pour la fonction diélectrique ($\epsilon_{//}(0), \epsilon_{\perp}(0)$), indice de réfraction ($n_{//}(0), n_{\perp}(0)$), réflectivité ($R_{\perp}(0), R_{//}(0)$) ainsi que la biréfringence $\Delta n(0)$ pour les composés MgSiAs₂ et MgGeAs₂.

Composés	$\epsilon_{\perp}(0)$	$\epsilon_{//}(0)$	$n_{\perp}(0)$	$n_{//}(0)$	$\Delta n(0)$	$k_{\perp}(0)$	$k_{//}(0)$	$R_{\perp}(0)$	$R_{//}(0)$
MgSiAs ₂	8,96	9,01	2,93	2,99	0,054	0,007	0,007	0,24	0,25
	11,3 ^a	11,692 ^a	3,373 ^a	3,4 ^a	0,046 ^a	-----	-----	0,295 ^a	0,3 ^a
MgGeAs ₂	12,8	13,2	3,146	3,236	0,089	0,009	0,009	0,27	0,29
	10,208 ^b	10,815 ^b	3,195 ^b	3,288 ^b	0,093 ^b	-----	-----	-----	-----

^aRef [34], ^bRef [35]

Les spectres des composantes normale et parallèle de la réflectivité sont montrés dans les figures IV.14 et IV.15 pour les composés MgSiAs₂ et MgGeAs₂, respectivement. La réflectivité est importante dans la région spectrale visible et ultraviolette. Les valeurs statiques de la réflectivité $R_{\perp}(0)$ et $R_{//}(0)$ sont mentionnées dans le tableau IV.3, elles sont proches de celles obtenues théoriquement dans d'autres travaux pour le composé MgSiAs₂. Les grandeurs $R_{\perp}(0)$

et $R_{//}(0)$ pour MgGeAs_2 sont supérieurs à celles de MgSiAs_2 . Les composés MgSiAs_2 et MgGeAs_2 présentent une réflectivité supérieure à 50%, donc ces composés peuvent être utilisés efficacement pour le blindage des rayonnements ultraviolets à haute fréquence.

IV.3.4. Propriétés Élastiques

Les propriétés élastiques d'un solide sont parmi les propriétés les plus fondamentales qui peuvent être prédites à partir de calculs d'énergie totale de l'état fondamental. La détermination des constants élastiques nécessite une connaissance de la courbure de la courbe d'énergie en fonction de la contrainte pour certaines déformations de la cellule unitaire. Les déformations [37] sont choisies de telle sorte que les systèmes déformés ont la symétrie maximale possible. Les constants élastiques fournissent les informations relatives à la stabilité matériaux. Les chalcopyrites ayant une structure tétragonale ont six constantes élastiques indépendantes C_{11} ; C_{12} ; C_{13} ; C_{33} ; C_{44} et C_{66} .

Les valeurs calculées des constants élastiques pour les composés MgXAs_2 ($X = \text{Si}$ et Ge) sont énumérées dans le tableau IV.4 Les résultats obtenus sont en accord raisonnable avec les données disponibles; cependant pour C_{44} et C_{66} nos valeurs sont un peu éloignées des valeurs théoriques disponibles. Pour les deux composés, la constante C_{44} est inférieure à C_{66} , ce qui indique que le cisaillement le long du plan (001) est facile relativement au cisaillement le long du plan (100). Egalement, on observe pour les deux composés que C_{11} est supérieure à C_{33} , ce qui montre que la compressibilité selon l'axe c est plus importante que celle selon l'axe x . Les constants élastiques calculés doivent répondre aux critères de stabilité mécanique qui pour les systèmes tétragonaux sont donnés par:

$$C_{11} > |C_{12}| ; (C_{11} + C_{12}) C_{33} > 2C_{13}^2 ; C_{44} > 0 ; C_{66} > 0$$

Afin de vérifier la cohérence des constantes élastiques calculées, nous pouvons comparer les modules de compressibilité calculés à l'aide de l'équation de Monaghan et ceux calculés à partir des constants élastiques. A partir des tableaux IV.1 et IV.4, nous constatons que ces modules de compressibilité ont presque des valeurs identiques.

Il est utile de calculer les propriétés mécaniques pour ces matériaux pour des applications appropriées. Le module de compressibilité B , le module de cisaillement G , le coefficient de Poisson ν sont évalués en utilisant les approximations Voigt-Reuss-Hill [37-40] ; ils sont donnés par les relations suivantes :

$$B_V = \frac{1}{9} (2C_{11} + C_{33} + 2C_{12} + 4C_{13}) \quad (\text{IV.5})$$

$$B_R = \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2}{C_{11} + C_{12} + 2C_{33} + 4C_{13}} \quad (\text{IV.6})$$

$$G_V = \frac{1}{30}(M + 3C_{11} - 3C_{12} + 2C_{44} + 6C_{66}) \quad (\text{IV.7})$$

$$G_R = 15 \left(\frac{18B_V}{C^2} + \frac{6}{(C_{11} - C_{12})} + \frac{6}{C_{44}} + \frac{3}{C_{66}} \right) \quad (\text{IV.8})$$

$$M = C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}$$

$$C^2 = (C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2$$

Les indices V et R indiquent les approximations de Voigt et Reuss, respectivement. Dans l'approximation Voigt-Reuss-Hill, B et G sont donnés par :

$$B = \frac{B_V + B_R}{2} \quad (\text{IV.9})$$

$$G = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (\text{IV.10})$$

Finalement le coefficient de poisson et le module de Young sont donnés par :

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad (\text{IV.11})$$

$$Y = \frac{9BG}{3B + G} \quad (\text{IV.12})$$

Le module de compressibilité est une mesure de la résistance au changement de volume par l'application d'une pression à un matériau, tandis le module de cisaillement caractérise la rigidité d'un matériau. L'indice de ductilité est le rapport B/G , selon Pugh [41], un faible (haut) rapport B/G , est associé à la nature fragile (ductile) d'un matériau. La valeur critique de ce rapport séparant la fragilité et la ductilité est 1.75, au-delà de cette valeur le matériau est ductile, en dessous de cette valeur il est fragile. Les résultats obtenus pour les composés étudiés sont donnés dans le tableau IV. 7. Nous constatons d'après ce tableau que les rapports B/G calculés pour les composés MgSiAs_2 et MgGeAs_2 sont égaux à 2.0 et 2.5 respectivement, montrant ainsi la nature ductile de ces matériaux. Nous pouvons également se référer à Frantsevich et al [59] pour montrer cette nature en termes de coefficient de poisson ν , le matériau est fragile si $\nu <$

0.26, sinon le matériau est ductile et nous remarquons d'après le tableau IV.8 que ν pour les deux composés est supérieure à 0.26, ce qui confirme bien que nos composés sont ductiles. Nos résultats sont en concordance raisonnable avec les autres travaux disponibles. Le module de Young traduit la rigidité d'un matériau ; plus il est important plus le matériau est rigide, nous constatons que MgSiAs_2 est plus rigide que MgGeAs_2 . (tableau.IV.8). Le coefficient de Poisson nous fournit également les informations relatives aux forces de liaison, s'il est égal à une valeur comprise entre 0.25 et 0.5, les forces de liaison sont des forces centrales, ce qui est le cas pour nos matériaux.

En utilisant les données C_{ij} , on peut évaluer la compressibilité linéaire selon les axes principaux du réseau. Pour la structure tétragonale les compressibilités linéaires χ_a et χ_c le long des axes a et c et la compressibilité volumique χ pour MgSiAs_2 et MgGeAs_2 sont données dans le Tableau.IV.7. Les valeurs calculées sont en très bon accord avec les données disponibles dans la littérature.

Tableau.IV.4 : Constants élastique calculées C_{ij} (GPa) pour MgXAs_2 (X=Si, Ge) dans la structure chalcopyrite.

composés	C_{11}	C_{33}	C_{44}	C_{66}	C_{12}	C_{13}
MgSiAs_2	95.3	77.9	66.1	28.5	55.0	54.4
	102.6 ^a	69.100 ^a	45.900 ^a	42.3 ^a	42.6 ^a	51.3 ^a
MgGeAs_2	80.1	71.4	34.8	29.9	53.1	48.8
	83.834 ^b	66.439 ^b	29.789 ^b	34.701 ^b	42.475 ^b	46.107 ^b

^aRef [8], ^bRef [5]

Tableau.IV.5 : Modules de compressibilité B (GPa), module de cisaillement G (GPa) et le rapport B/G pour les composés MgSiAs_2 et MgGeAs_2 .

composés	B_V	B_R	B	G_V	G_R	G	B/G
MgSiAs_2	66.2	65.4	65.8	39.1	27.2	33.2	2.0
	62.287 ^a	60.508 ^a	61.9 ^a	27.831 ^a	23.831 ^a	31.6 ^a	1.96 ^a
MgGeAs_2	58.0	58.8	58.4	25.7	21.0	23.4	2.5
	55.942 ^b	55.380 ^b	55.6 ^b	25.48 ^b	22.18 ^b	23.834 ^b	2.34 ^b

^aRef [8], ^bRef [5]

Tableau.IV.6 : Coefficient de Poisson, module de Young, compressibilités linéaires

χ_a , χ_c et compressibilité volumique χ calculés pour MgSiAs₂ et MgGeAs₂.

	v	$Y(GPa)$	$\chi_a (GPa^{-1})$	$\chi_c (GPa^{-1})$	$\chi (GPa^{-1})$	$\chi^{-1} \simeq B(GPa)$
MgSiAs ₂	0.300	85.20	0.004	0.007	0.001	65.47
	0.282 ^a	81.10 ^a	0.0037 ^a	0.0089 ^a	0.00164 ^a	61.0 ^a
MgGeAs ₂	0.300	61.80	0.005		0.002	58.76
	0.313 ^b	62.57 ^b	0.0075 ^b			

^a Ref [8], ^b Ref [5]

IV.3.5. Propriétés thermiques

Les propriétés thermiques des matériaux sont la base de la physique du solide et des applications technologiques. Il devient nécessaire d'étudier les propriétés thermiques des matériaux afin d'étendre nos connaissances sur leur comportement spécifique lorsqu'ils subissent de fortes contraintes de pression ou de température. Dans notre étude, nous avons examiné l'effet de la pression et de la température sur les propriétés thermiques des matériaux semi-conducteurs MgSiAs₂ et MgGeAs₂.

IV.3.5.1. Modèle quasi-harmonique de Debye

En physique statistique et en physique du solide, le modèle de Debye est une explication, développée par Peter Debye en 1912 [20] du comportement de la capacité thermique des solides en fonction de la température. Ce modèle permet d'étudier les vibrations du réseau d'atomes formant le solide. Le modèle de Debye rejoint également la Loi de Dulong et Petit [60] à haute température.

Afin d'examiner les comportements spécifiques de nos composés, quand ils sont soumis à des contraintes sévères telles que la haute pression et la haute température, nous avons utilisé le modèle quasi harmonique de Debye associé à la méthode FP-LAPW pour examiner les effets de ces paramètres sur nos matériaux. Dans notre étude, le modèle quasi-harmonique de Debye est implémenté dans le code Gibbs [44]. A partir des données calculées précédemment de l'énergie totale en fonction du volume, ce programme nous permet d'accéder aux propriétés macroscopiques en fonction de la température et de la pression en utilisant les relations thermodynamiques classiques.

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

$$G^*(V; P, T) = E(V) + PV + A_{vib} [\theta_D(V); T] \quad (IV.13)$$

où $E(V)$ est l'énergie totale par cellule unitaire, PV correspond à la constante de pression hydrostatique, $\theta_D(V)$ est la température de Debye, et A_{vib} est le terme vibrationnel, qui peut être écrit en utilisant le modèle de Debye de la densité d'état des phonons comme suit [45, 46] :

$$A_{vib}(\theta_D; T) = nk_B T \left[\frac{9\theta_D}{8T} + 3 \ln(1 - e^{-\theta_D/T}) D(\theta_D/T) \right] \quad (IV.14)$$

où n est le nombre d'atomes par molécule, $D(\theta_D/T)$ représente l'intégrale de Debye, et pour un solide isotrope, θ est exprimée par [45]:

$$\theta_D = \frac{\hbar}{k_B} \left[6\pi^2 V^{1/3} n \right]^{1/3} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_s}{M}} \quad (IV.15)$$

$f(\sigma)$ est donnée à partir des Refs [47, 48], le facteur de Poisson σ est pris égale à 0.25 [49].

M est la masse moléculaire, B_s est le module de compressibilité adiabatique, approximé par la compressibilité statique [44]:

$$B_s \cong B_T V \left(\frac{d^2 E}{dV^2} \right) \quad (IV.16)$$

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

$$\left[\frac{\partial G^*(V, P, T)}{\partial V} \right]_{P, T} \quad (IV.17)$$

Une fois l'état d'équilibre pour une pression et température (P, T) données a été obtenu, d'autres propriétés thermiques peuvent être également évaluées en utilisant le volume d'équilibre correspondant dans des expressions thermiques appropriées. Par exemple, La capacité calorifique à volume constant C_V , l'entropie et le coefficient de dilatation thermique α sont donnés par [40]:

$$C_V = 3nk \left[4D\left(\frac{\theta}{T}\right) - \frac{3\theta/T}{e^{\theta/T} - 1} \right] \quad (IV.18)$$

$$S = nk \left[4D\left(\frac{\theta}{T}\right) - 3 \ln(1 - e^{-\theta/T}) \right] \quad (IV.19)$$

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{B_T V} \quad (IV.20)$$

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

$$\gamma = -\frac{d \ln \theta(V)}{d \ln V} \quad (\text{IV.21})$$

En utilisant le modèle quasi-harmonique de Debye, nous avons pu calculer les propriétés thermiques pour différentes températures et pressions pour nos alliages à partir des données à l'équilibre E - V calculées pour $T = 0$ et $P = 0$, dans le cadre de l'approximation PBE-GGA. Les propriétés thermiques ont été déterminées dans l'intervalle de température allant de 0 à 1000 K, l'effet de pression a été étudié dans l'intervalle 0–6 GPa.

IV.3.5.2. Volume et module de compressibilité

La variation du volume ou bien nous pouvons dire la variation des constantes du réseau en fonction de la température à différentes pressions pour les composés ternaires MgSiAs_2 et MgGeAs_2 est montrée sur la figure.IV.16. Nous pouvons remarquer que le volume augmente avec l'augmentation de la température, mais le taux d'augmentation est modéré en faisant augmenter la pression. D'autre part, le volume décroît avec la croissance de la pression pour une température donnée.

La compressibilité est une caractéristique d'un corps, définissant sa variation relative de volume sous l'effet d'une pression appliquée. Elle a une valeur très grande pour les gaz, faibles pour les liquides et très faibles pour les solides usuels.

La variation du module de compressibilité en fonction de la température et de la pression pour les composés étudiés est donnée dans les figures.IV.17 et IV.18. Lorsque la température augmente, la compressibilité augmente et par conséquent le module de compressibilité diminue à une pression donnée. D'autre part lorsque nous faisons augmenter la pression à une température donnée, le module de compressibilité augmente, l'effet de la pression est opposé à celui de la température. Cela suggère qu'en augmentant la pression les matériaux deviennent moins compressibles.

Les valeurs calculées du module de compressibilité à $T=300$ K et $P=0$ GPa pour MgSiAs_2 et MgGeAs_2 sont 61.02 et 53.8 GPA, respectivement. Nous notons que les valeurs à l'équilibre du module de compressibilité ($T=0$ et $P=0$) calculées à partir du modèle quasi-harmonique de Debye (63.37 GPA et 58.05 GPA) pour Les composés MgSiAs_2 et MgGeAs_2 respectivement, sont proches aux valeurs calculées par les constants élastiques mentionnés dans le tableau.IV.6.

IV.3.5.3. Coefficient de dilatation thermique α

La dilatation thermique des solides est un phénomène général, certes peu visible, mais aux conséquences importantes. Dans un solide, les atomes possèdent une énergie thermique et vibrent autour de leur position d'équilibre. Cette vibration dépend de la température mais aussi du voisinage des atomes, plus précisément du potentiel interatomique créé par les atomes environnants. A basse température, les potentiels interatomiques peuvent être décrits de façon harmonique : pour des températures proches de $T = 0$ K, les atomes restent centrés sur leur position moyenne r_0 . Ce n'est plus le cas pour des températures élevées : l'anharmonicité des potentiels interatomiques introduit une dépendance de la position moyenne des atomes avec la température, ce qui cause le phénomène de dilatation thermique. Le coefficient de dilatation thermique reflète la dépendance entre la température et le volume. La figure IV.19 montre la variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température à différentes pressions pour les deux composés ternaires MgSiAs_2 et MgGeAs_2 . D'après cette figure, nous notons qu'à une pression donnée la dilatation thermique augmente brusquement avec l'augmentation de température jusqu'à la température 200 K. A partir de $T > 200$ K, la dilatation thermique augmente de façon lente avec la croissance de la température et la variation devient presque linéaire, nous pouvons dire dans ce cas que les hautes températures n'affectent pas la dilatation thermique. Nous avons observé aussi que la dilatation thermique est sensible à l'augmentation de la température pour $P=0$ GPa. A une température donnée, la dilatation thermique diminue avec l'augmentation de la pression. Les valeurs calculées du coefficient de dilatation thermique à $T=300$ K et $P=0$ GPa pour MgSiAs_2 et MgGeAs_2 sont $3.519 \times 10^{-5} \cdot \text{K}^{-1}$ et $6.436 \times 10^{-5} \cdot \text{K}^{-1}$ respectivement.

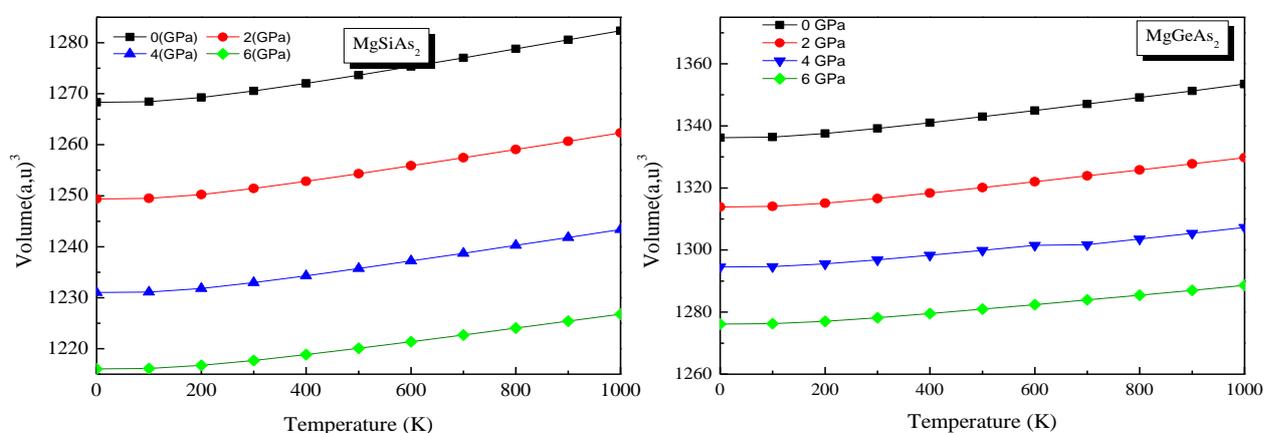


Figure.IV.16: Variation du volume en fonction de la température à différentes pressions pour MgXAs_2 ($X=\text{Si}, \text{Ge}$)

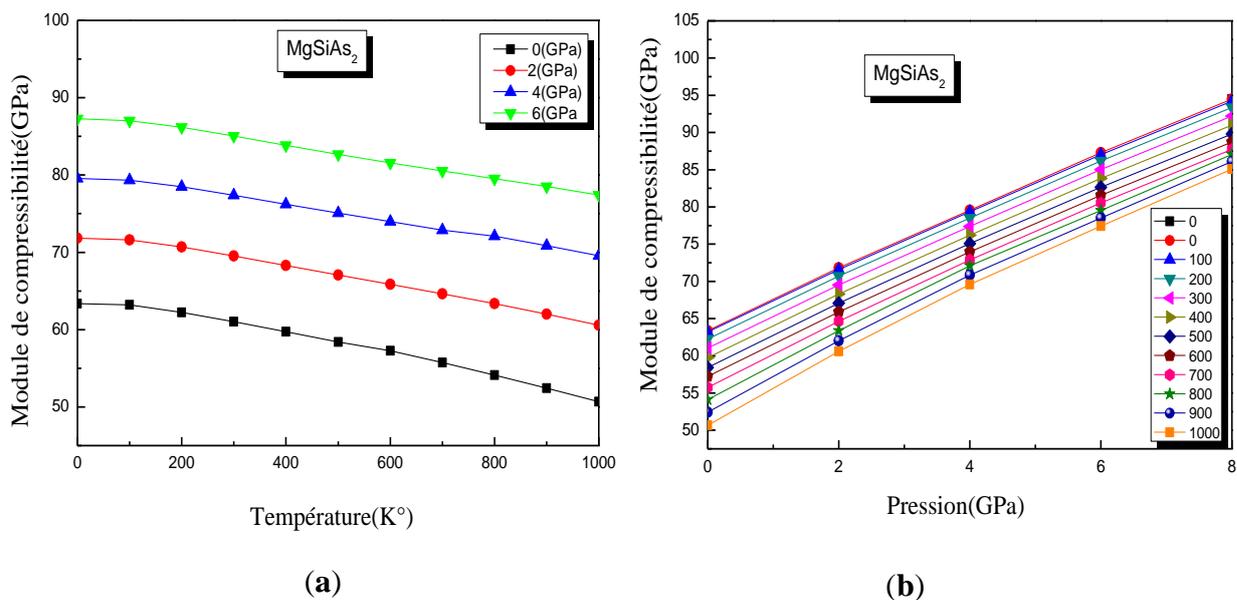


Figure.IV.17 : Variation du module de compressibilité en fonction de la température (a) et de la pression (b) pour MgSiAs₂

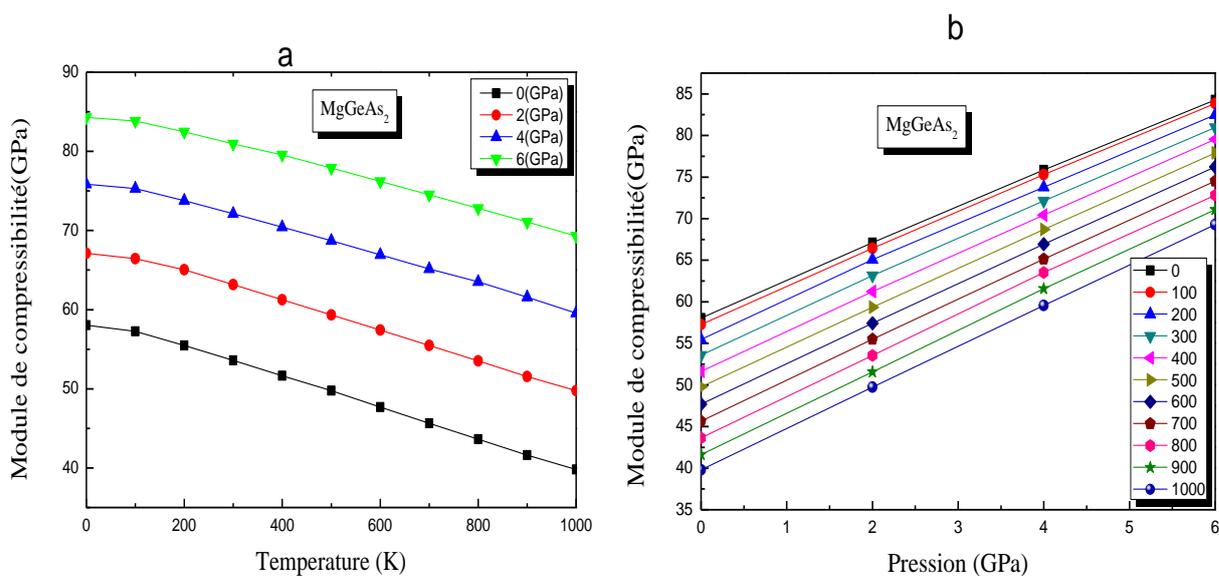


Figure.IV.18 : Variation du module de compressibilité en fonction de la température (a) et de la pression (b) pour MgGeAs₂

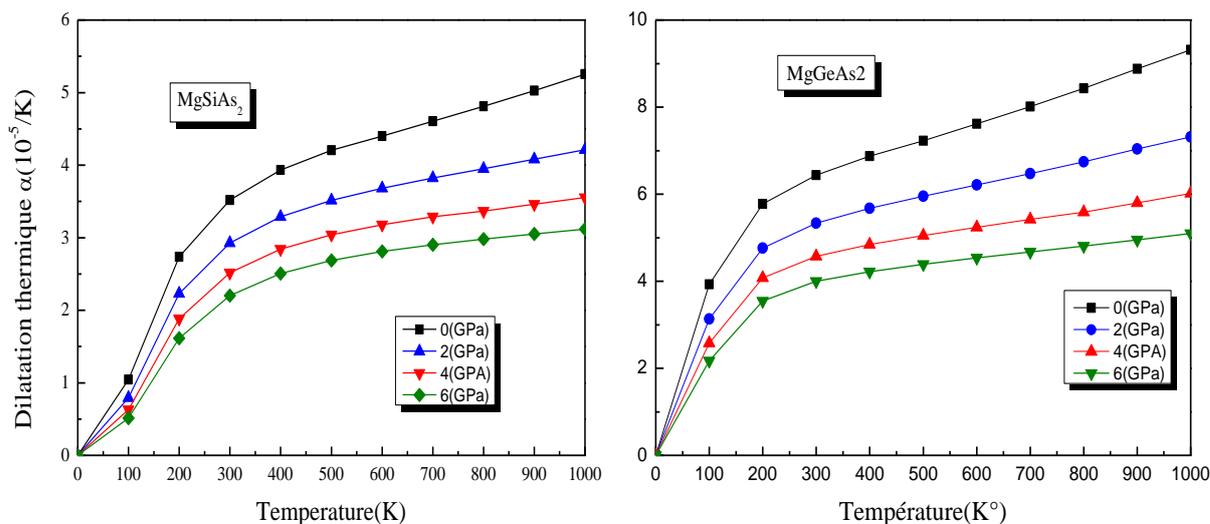


Figure.IV.19: Variation du coefficient de la dilatation thermique en fonction de la température à différentes pressions pour $MgXAs_2$ ($X=Si, Ge$)

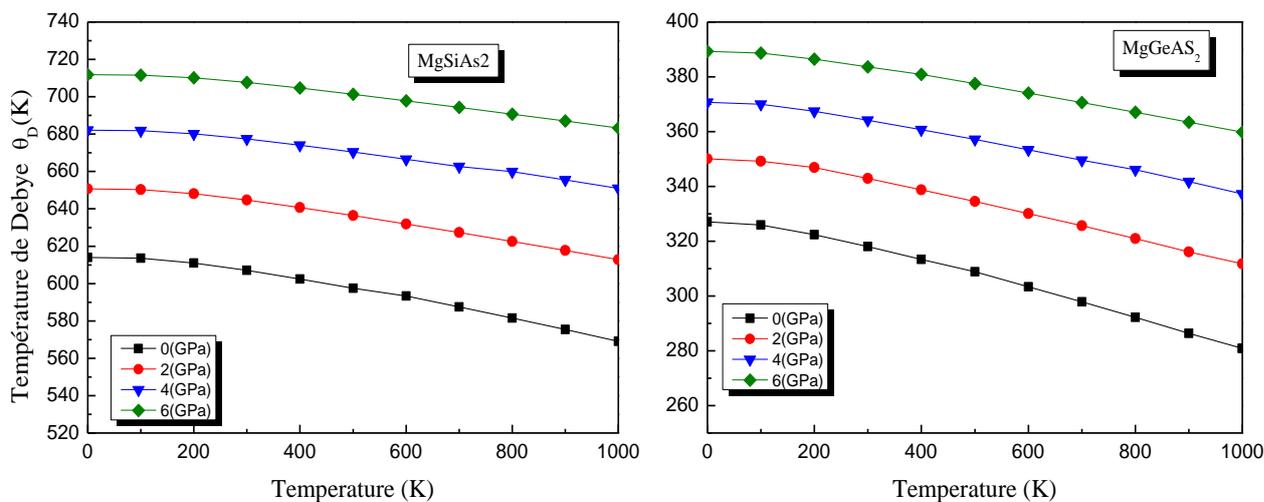


Figure.IV.20 : Variation de la température de Debye θ_D en fonction de la pression pour $MgSiAs_2$ et $MgGeAs_2$

IV.3.5.4. Température de Debye θ_D

La température de Debye est un paramètre fondamental important et étroitement lié aux nombreuses propriétés physiques des solides, tels que la chaleur spécifique et la température de fusion. La figure IV.20 montre la variation de la température de Debye θ_D en fonction de la température à différentes pressions pour les deux composés ternaires $MgSiAs_2$ et $MgGeAs_2$.

Nous pouvons distinguer que lorsque la pression est constante, la température de Debye diminue presque linéairement avec l'augmentation de la température. A une température donnée, la température de Debye augmente avec la pression appliquée. Ce comportement a été observé dans l'évolution du module de compressibilité en fonction de la température et de la pression. Ceci est lié au fait qu'un matériau dur présente une température de Debye élevée. Quand la pression appliquée est élevée, la température de Debye devient insensible à l'augmentation de la température.

IV.3.5.5. Capacité calorifique à volume constante C_V et à pression constante C_P

La recherche sur la capacité calorifique des cristaux est un ancien thème dans le domaine de la physique de la matière condensée [50-51]. La connaissance de la capacité calorifique d'une substance ne fournit pas seulement une donnée essentielle de ses propriétés vibrationnelles mais est également nécessaire dans beaucoup d'applications. La variation de la capacité calorifique à volume constant C_V en fonction de la température à différentes pressions appliquées est schématisée sur la figure IV.21 pour les composés $MgSiAs_2$ et $MgGeAs_2$. La capacité calorifique C_V des systèmes étudiés, révèle deux comportements différents en fonction de la température dans la gamme considérée, à des températures élevées, elle tend vers la limite de Dulong-Petit [52] ($C_V \approx 3R$ pour les solides monoatomiques); ce comportement est commun à tous les solides à haute température, par contre aux températures suffisamment basses, elle est proportionnelle à T^3 [53]. D'après la figure IV.21, lorsque la température augmente C_V augmente considérablement aux basses températures, puis l'augmentation devient lente aux températures élevées jusqu'à atteindre la limite de *Dulong-Petit* comme prévu par la théorie. Les valeurs de C_V obtenues à $T=300$ K et $P=0$ GPa pour $MgSiAs_2$ et $MgGeAs_2$ sont égales à 61.49 et 94.38 $J/mol.K$, respectivement.

La variation de la capacité calorifique à pression constante C_P en fonction de la température à différentes pressions pour $MgSiAs_2$ et $MgGeAs_2$ est illustrée sur la figure IV.22. Aux basses températures C_P et C_V ont le même comportement c'est-à-dire une évolution en T^3 . Cependant pour les hautes températures, C_P affiche un comportement différent à celui de C_V , elle ne tend pas vers une valeur constante, elle continue de croître. A une température $T=300$ K et à pression nulle, les valeurs obtenues de C_P sont égales à 62.79 et 98.42 $J/mol.K$ pour $MgSiAs_2$ et $MgGeAs_2$, respectivement. Nous notons que la pression n'a pas d'effet considérable sur la capacité calorifique.

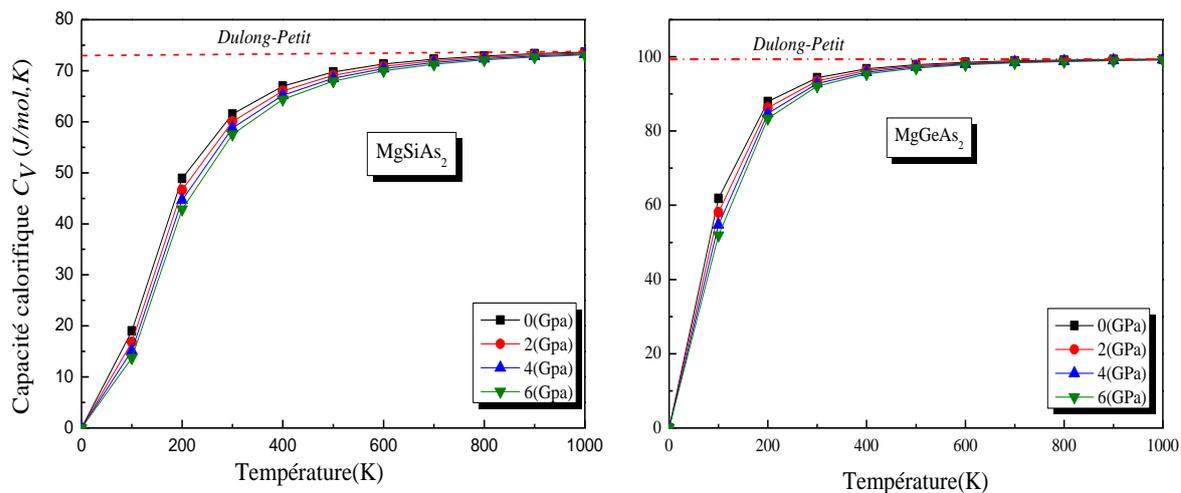


Figure.IV.21: Variation de la capacité calorifique à volume constant C_V en fonction de la température à différentes pressions pour $MgSiAs_2$ et $MgGeAs_2$

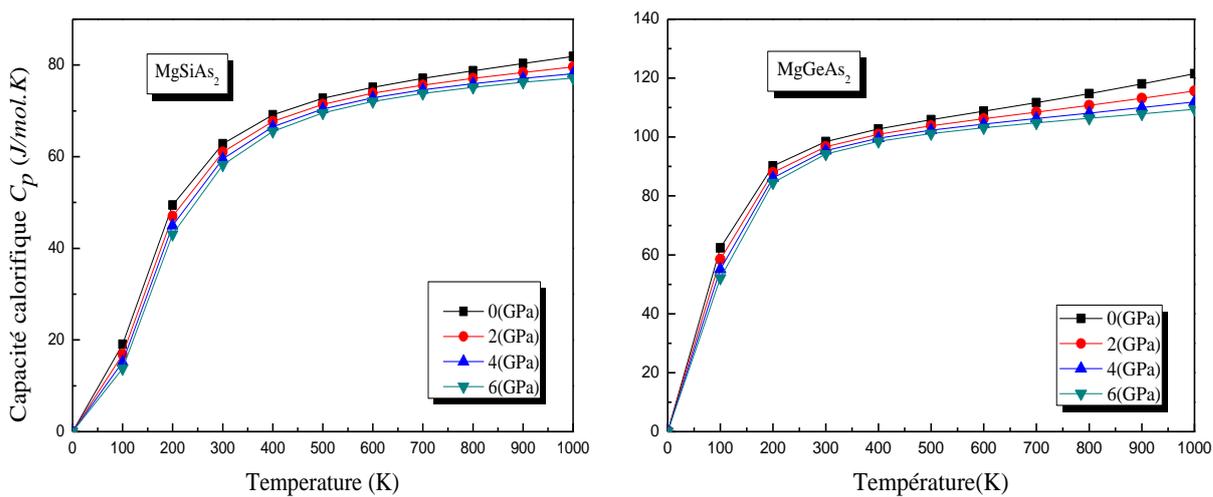


Figure.IV.22 : Variation de la capacité calorifique à pression constante en fonction de la température à différentes pressions pour $MgSiAs_2$ et $MgGeAs_2$

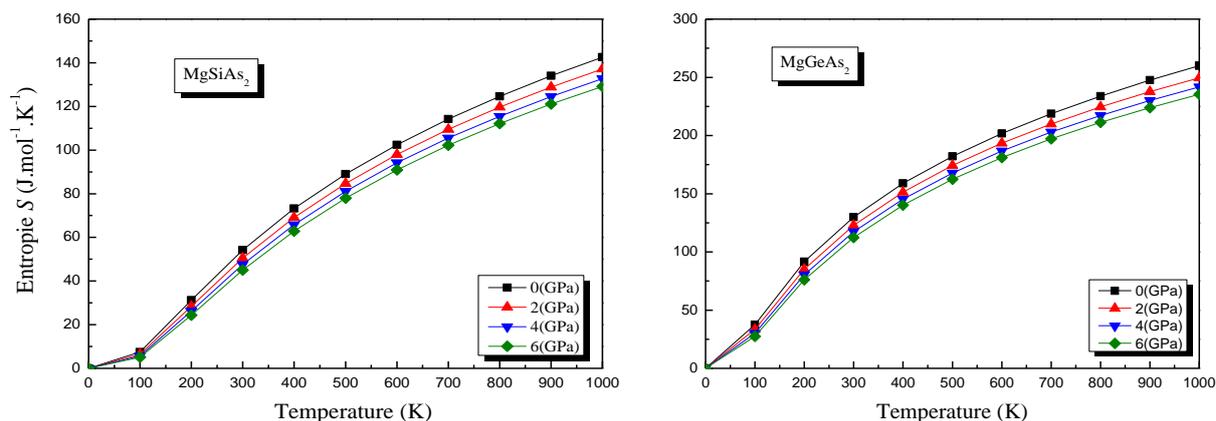


Figure.IV.23 : Variation de l'entropie S en fonction de la température et de la pression pour les composés MgSiAs_2 et MgGeAs_2

IV.3.5.6. L'entropie du système S

La dispersion de l'énergie et de la matière est décrite par l'entropie, elle est désignée par le symbole S . Sur une échelle microscopique, l'entropie peut être définie comme une mesure du désordre d'un système. La variation de l'entropie S par rapport à la température et à la pression est présentée sur la figure IV.23. Nous montrons que S augmente fortement avec l'augmentation de la température à une pression donnée et diminue avec l'augmentation de pression à une température donnée. Les valeurs calculées de l'entropie à $T=300$ K et $P=0$ GPa pour MgSiAs_2 et MgGeAs_2 sont 54.17 et 129.95 $J/mol.K$, respectivement.

IV.4. Etude d'alliages quaternaires

IV.4.1. Propriétés structurales

Comme première étape dans ce travail, nous calculons les propriétés structurales de l'alliage quaternaire $\text{MgSi}_{1-x}\text{Ge}_x\text{As}_2$ pour différentes concentrations choisies allant de 0 à 1. Nous avons modélisé ces alliages par des super cellules de seize atomes répétées périodiquement. Les concentrations sont obtenues en remplaçant les atomes Si par les atomes Ge. La figure IV.24 montre les cellules conventionnelles de $\text{MgSi}_{1-x}\text{Ge}_x\text{As}_2$ pour les différentes concentrations choisies. Pour les structures considérées, l'optimisation des paramètres structuraux a été effectuée en minimisant l'énergie totale par rapport aux paramètres de la cellule et aussi les positions atomiques. Les énergies totales calculées pour différents volumes autour du volume d'équilibre ont été ajustées à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [17]. Les constantes du réseau d'équilibre optimisées (a et c), le module de compressibilité (B) et le rapport tétragonal

($c/2a$) de $\text{MgSi}_{1-x}\text{Ge}_x\text{As}_2$ pour diverses concentrations de x sont résumés dans le tableau IV.9 et comparés aux données théoriques et expérimentales disponibles.

La comparaison de nos résultats avec les autres travaux n'est faite que pour les composés ternaires où comme a été mentionné dans l'étude de ces composés, une concordance a été observée. Pour l'alliage quaternaire nous nous sommes contentés uniquement de la présentation de nos résultats en raison de l'absence de données dans la littérature relative aux concentrations considérées.

Tableau.IV.7 : Paramètres du réseau, $\eta = c/2a$ et module de compressibilité pour l'alliage quaternaire

x	Paramètres du réseau(Å°)				$B(\text{GPa})$	Rapport tétragonal	
	a		c			$\eta=c/a$	
	<i>Ce travail</i>	<i>Autres Cal.</i>	<i>Ce travail</i>	<i>Autre Cal.</i>		<i>Ce travail</i>	<i>Autre Cal.</i>
0.00	5.873	5.804 ^a	10.847	11.09 ^{a, d}	63.12	0.923	0.906 ^b
		5.95 ^b		10.8 ^b ,			0.935 ^{a, d}
0.25	5.956	--	10,720	--	62.58	--	--
0.50	5.987	--	10.745	--	60.88	--	--
0.75	5.976	--	11.012	--	59.38	--	--
1.00	5.990	5.841 ^a	11.029	10.922 ^{a, d}	58.25	0.935	0.937 ^b
		6.0 ^b		11.27 ^b			0.949 ^{a, d}

^a Ref [19], ^b Ref [5], ^c Ref [1], ^d Ref [55]

D'après le tableau IV.9, nous constatons que les paramètres de maille a et c augmentent avec l'augmentation de la concentration du germanium, allant de ($a = 5,884 \text{ \AA}$, $c = 10,847 \text{ \AA}$) pour MgSiAs_2 à ($a = 5,99 \text{ \AA}$, $c = 11,029 \text{ \AA}$) pour MgGeAs_2 . En remplaçant l'atome de Si ayant un rayon atomique de 1.1 \AA par celui du germanium de rayon atomique 1.25 \AA , le paramètre du réseau augmente par contre le module de compressibilité diminue en raison de l'augmentation du volume de la cellule.

La stabilité de $\text{MgSi}_{1-x}\text{Ge}_x\text{As}_2$ peut être examinée en termes d'énergie de cohésion, qui est définie comme la différence entre l'énergie totale des atomes isolés et l'énergie totale de la cellule unitaire cristalline. Une énergie de cohésion positive indique la stabilité de l'alliage. La figure IV.25 montre l'énergie de cohésion pour l'alliage $\text{MgSi}_{1-x}\text{Ge}_x\text{As}_2$. A partir de cette figure, nous constatons que les valeurs de l'énergie de cohésion sont positives, ce qui signifie que l'alliage $\text{MgSi}_{1-x}\text{Ge}_x\text{As}_2$ est énergétiquement stable.

IV.4.2. Propriétés électroniques

Dans cette partie relative aux propriétés électroniques de l'alliage quaternaire $\text{MgSi}_{1-x}\text{Ge}_x\text{As}_2$, nous nous sommes intéressés au calcul des structures de bande et la densité d'états. Les structures de bandes ont été calculées le long des directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin. Pour toutes les concentrations considérées, le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction se situent au point Γ donnant un gap direct pour ces matériaux. La substitution de Si par Ge n'a pas affecté la nature du Gap, étant donné que les composés ternaires parents possèdent des gaps directs. Les valeurs numériques des gaps calculés pour les différentes concentrations sont données dans le tableau IV.10 avec les données théoriques et expérimentales disponibles pour les concentrations 0 et 1. Les calculs ont été effectués en utilisant les approximations WC-GGA et mBJ. Comme prototype, nous avons montré sur la figure IV.26 la structure de bande relative à la concentration $x = 0.25$ calculée par la mBJ.

Comme dans le cas des composés ternaires, les gaps énergétiques calculés par la mBJ sont supérieurs à ceux calculés par la WC-GGA. La variation du gap en fonction de la concentration est illustrée sur la figure IV.27, où une diminution du gap avec l'augmentation de la concentration est observée. La variation du gap en fonction de la concentration n'est pas linéaire, montrant une déviation par rapport à la linéarité appelée paramètre du désordre (bowing) égale à -0.43 et -0.11 eV, en utilisant la WC-GGA et mBJ, respectivement. Le paramètre du désordre est obtenu en ajustant la courbe donnant la variation du gap en fonction de la concentration à une fonction quadratique.

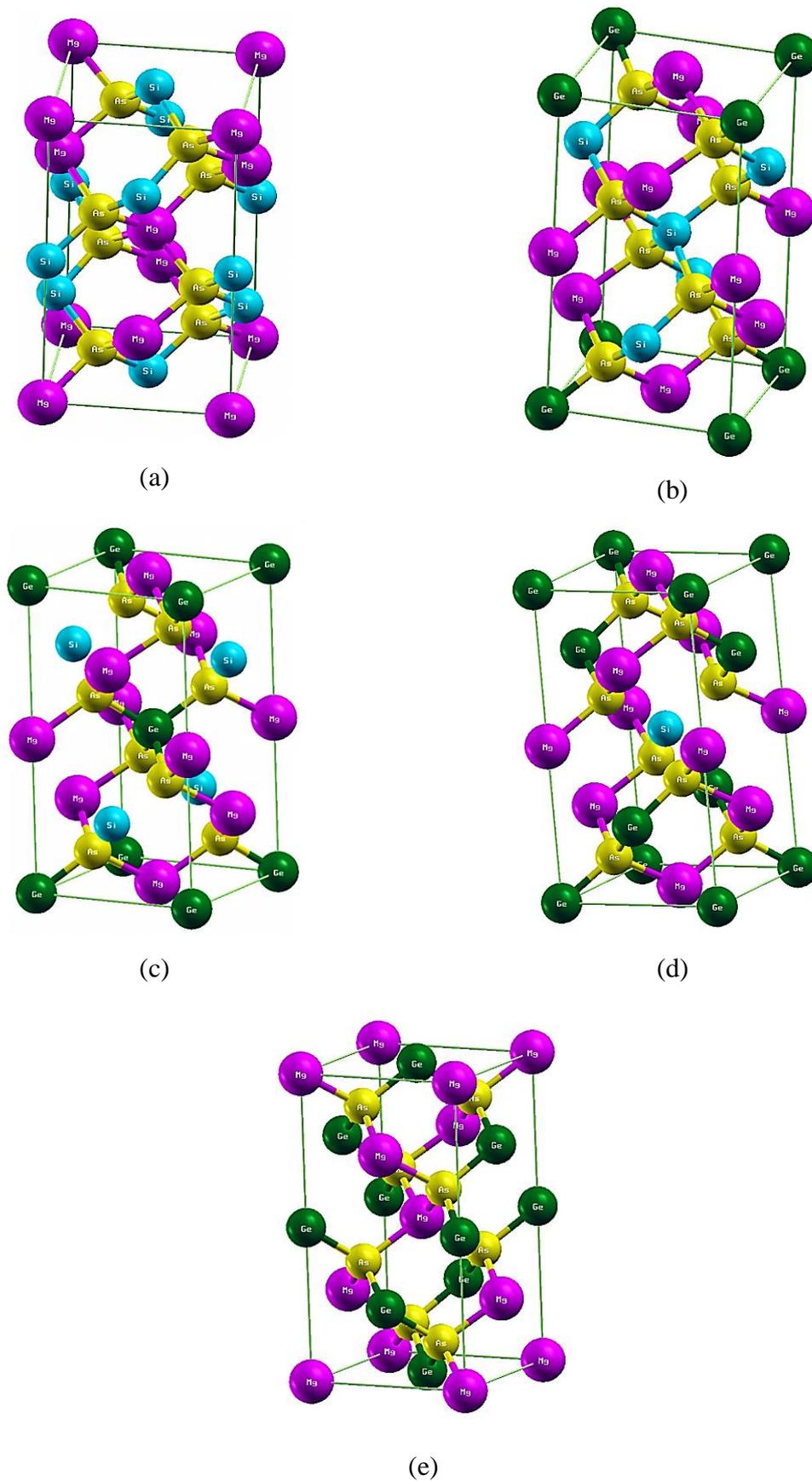


Figure.IV.24 : Structure cristalline en phase chalcopyrite pour $\text{MgSi}_{1-x}\text{Ge}_x\text{As}_2$ ((a) $x=1$, (b) $x=0.25$, (c) $x=0.5$, (d) $x=0.75$, (e) $x=1$).

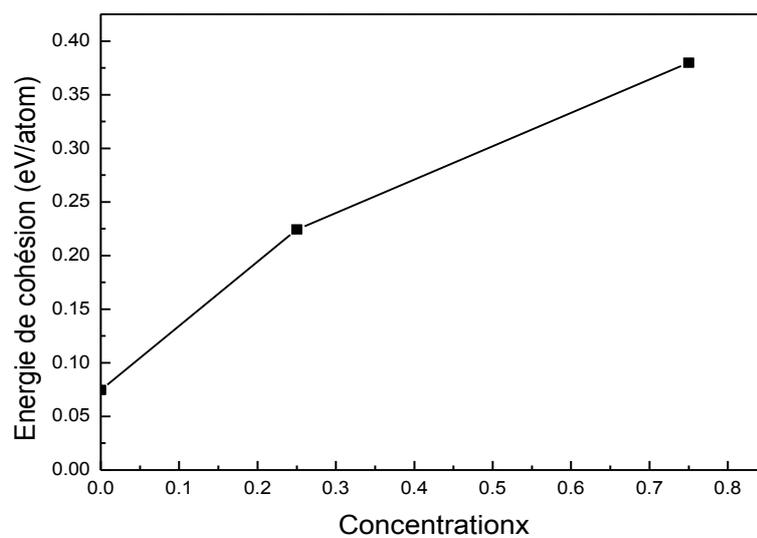


Figure.IV.25 : Energie de cohésion en fonction de la concentration pour l'alliage

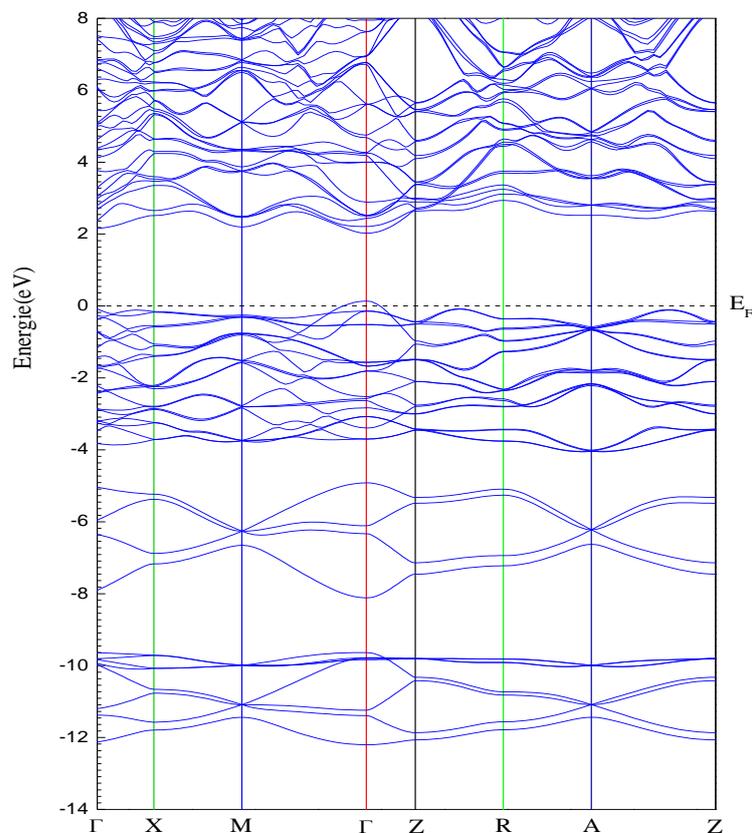


Figure.IV.26: Structure de bande de l'alliage $\text{MgSi}_{0.75}\text{Ge}_{0.25}\text{As}_2$

Tableau.IV.8 : Gap d'énergie E_g calculé par la WC-GGA et la mBJ pour l'alliage quaternaire $MgSi_{1-x}Ge_xAs_2$

x	Gap énergétique (eV)			
	WC-GGA	Autres Cal.	mBJ	Exp.
0.00	1.217	1.26 ^b	1,975	2.00 ^a
0.25	1.134	--	1.886	--
0.50	1.039	--	1.877	--
0.75	0.847	--	1.855	--
1.00	0.624	0.84 ^c	1,624	1.60 ^a

^a Ref [19], ^b Ref [5], ^c Ref [1]

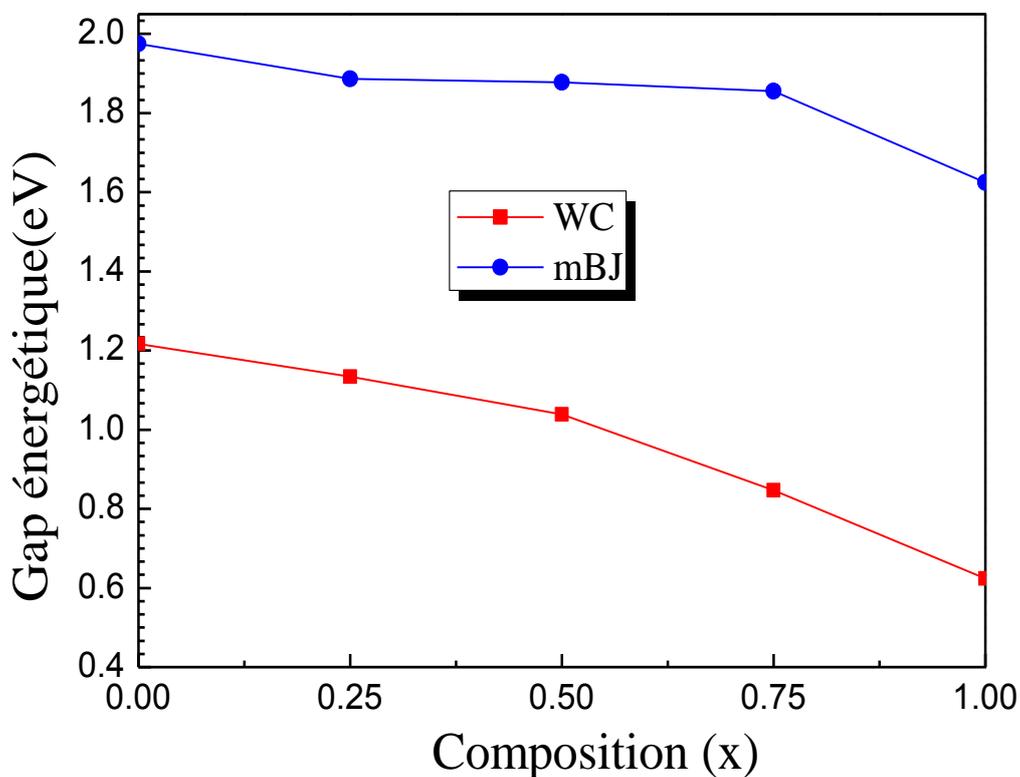
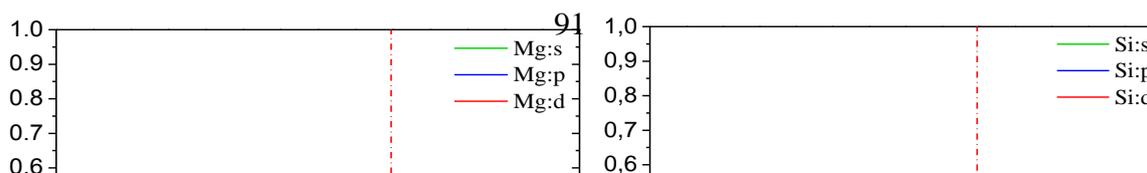


Figure.IV.27 : Variation du gap énergétique en fonction de la concentration pour l'alliage $MgSi_{1-x}Ge_xAs_2$



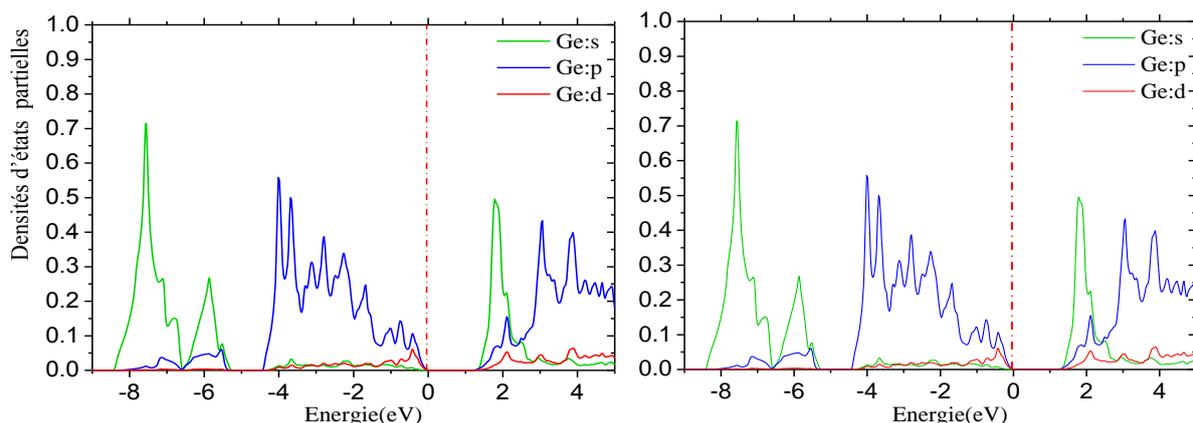


Figure.IV.28: Densités d'états partielles des atomes Mg, Si, Ge et As pour $\text{MgSi}_{0.75}\text{Ge}_{0.25}\text{As}_2$

IV.4.3. Propriétés optiques

L'étude des propriétés optiques de l'alliage quaternaire $\text{MgSi}_{1-x}\text{Ge}_x\text{As}_2$ est focalisée sur l'effet de la concentration sur les grandeurs optiques décrites précédemment. La partie réelle de la fonction diélectrique pour les concentrations $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1 est montrée sur la figure IV.29. Pour les concentrations $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1 , les valeurs obtenues de $\varepsilon_{\perp}(0)$ sont $12,88, 12,11, 11,70, 11,30, 10,83$, respectivement; pour $\varepsilon_{\parallel}(0)$, pour les mêmes concentrations, les valeurs obtenues sont $13,62, 12,83, 12,13, 11,69, 11,35$, respectivement. Il est clair que les composantes $\varepsilon_{\perp}(0)$ et $\varepsilon_{\parallel}(0)$ de la fonction diélectrique diminuent à mesure que la concentration augmente. Nous constatons que les pics principaux de la partie réelle et qui proviennent des transitions d'électrons de la bande de valence vers la bande de conduction, passent à des niveaux d'énergie plus élevés lorsque la concentration augmente de 0 à 1 .

Le spectre de la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\varepsilon_2(\omega)$, est représenté sur la figure IV.30, le seuil d'absorption est situé à $1,27, 1,20, 1,03, 0,82$ et $0,64$ eV pour les concentrations $x = 0, 0,25, 0,5, 0,75$ et 1 , respectivement, ce qui correspond aux valeurs des gaps évalués à ces concentrations. Au-delà de ces valeurs d'énergie, l'absorption augmente et atteint un maximum à une énergie particulière, puis diminue avec de petites oscillations. Les différents pics observés

sur ces spectres correspondent à des transitions optiques de la bande de valence à la bande de conduction. Une absorption élevée est observée dans la gamme d'énergie 3-5 eV pour les compositions étudiées.

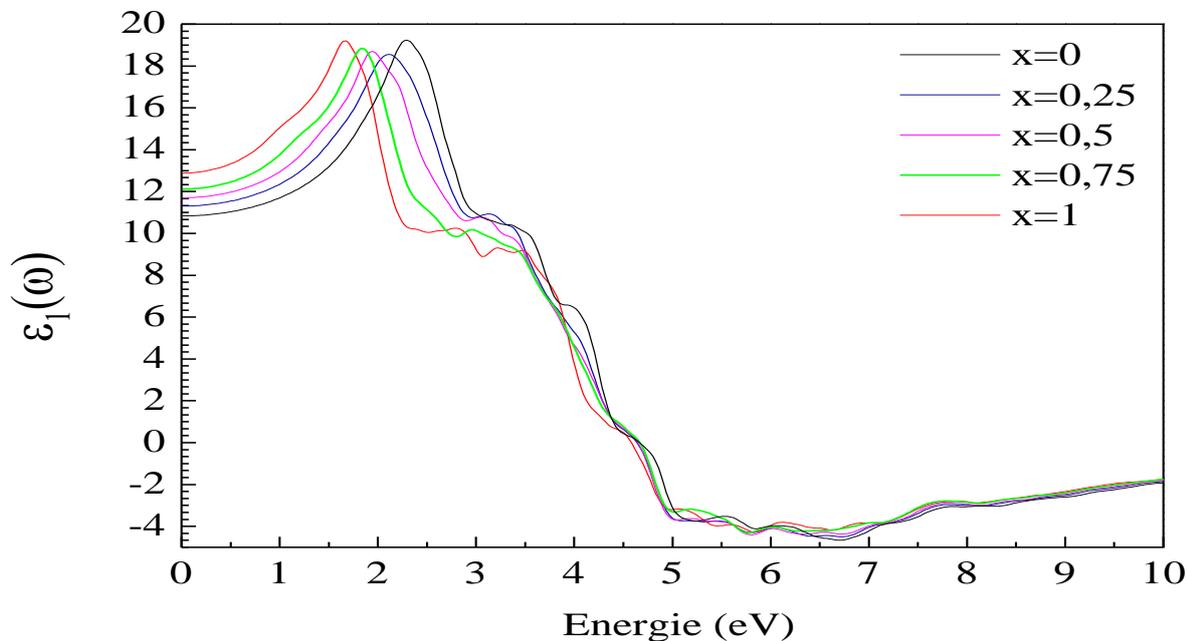


Figure.IV.29 : Partie réelle de la fonction diélectrique pour l'alliage $\text{MgSi}_{1-x}\text{Ge}_x\text{As}_2$.

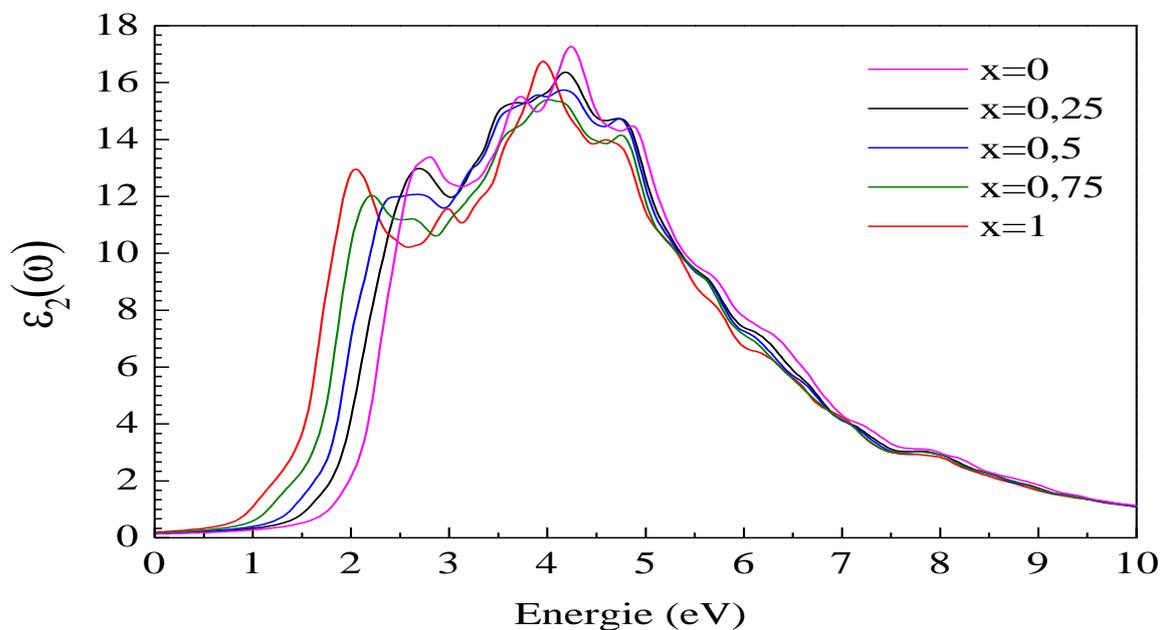


Figure.IV.30 : Partie imaginaire de la fonction diélectrique pour l'alliage $\text{MgSi}_{1-x}\text{Ge}_x\text{As}_2$.

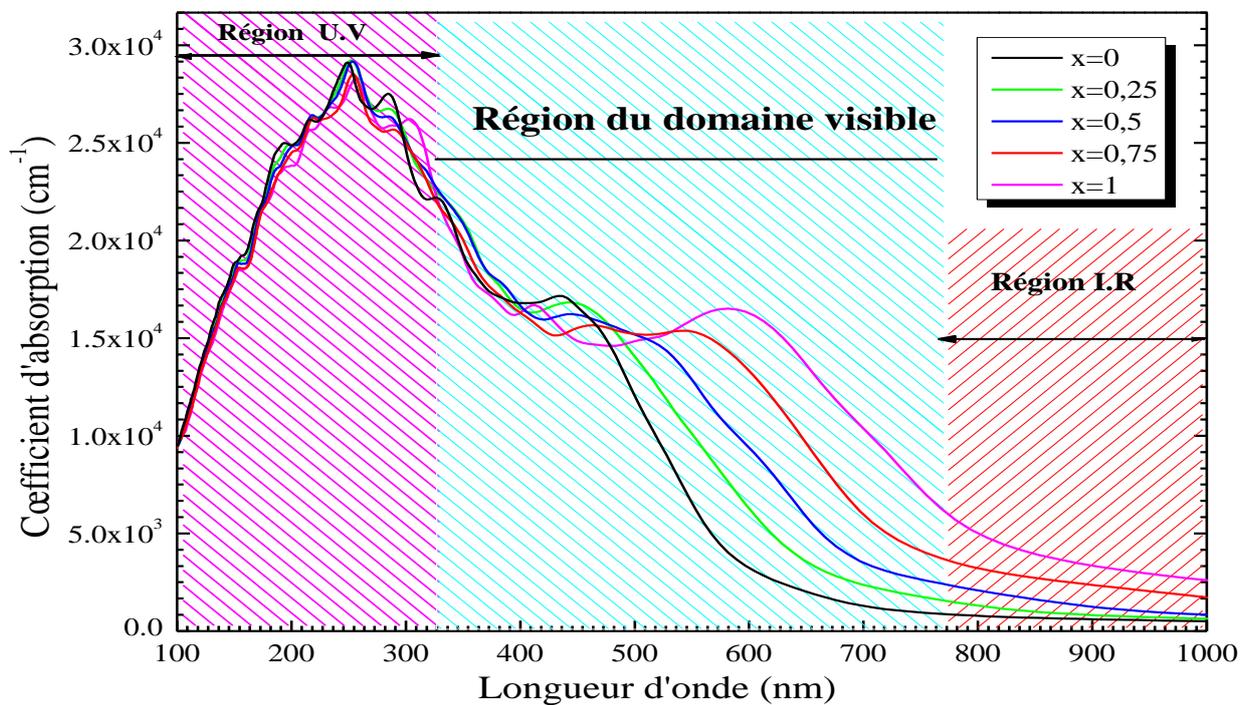
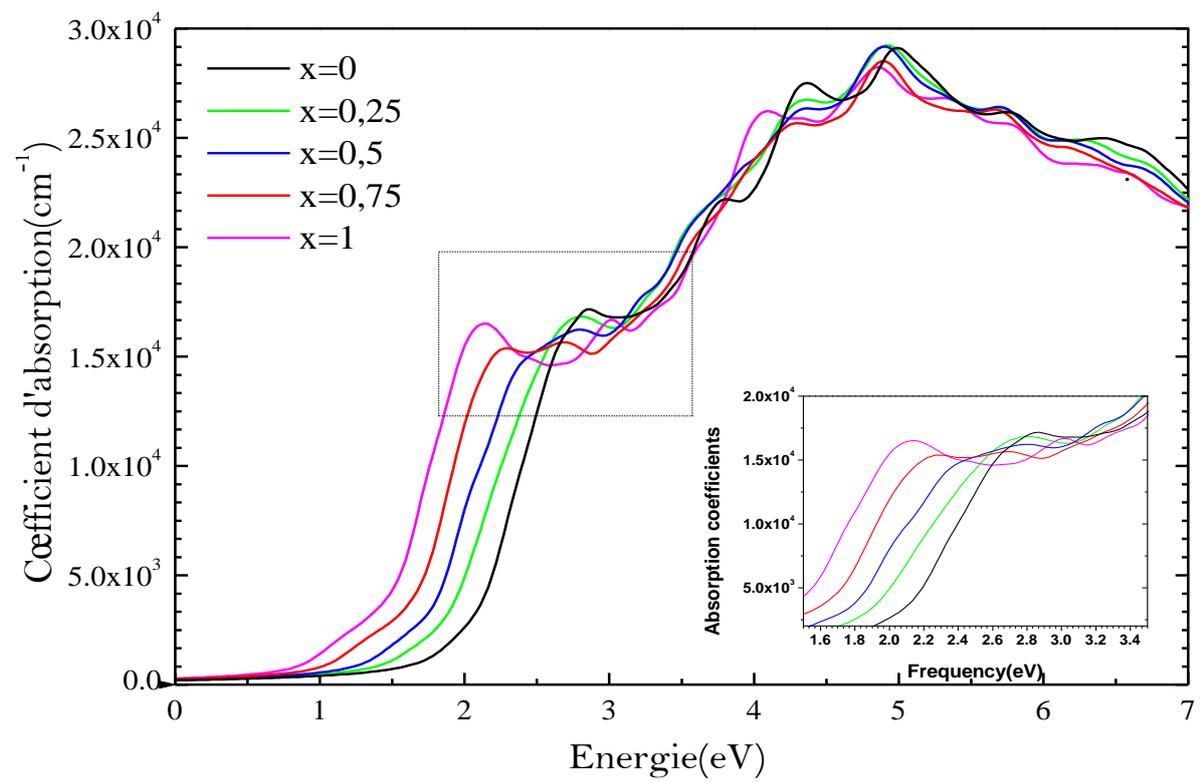


Figure.IV.31 : Spectre d'absorption pour l'alliage $\text{MgSi}_{1-x}\text{Ge}_x\text{As}_2$.

Références

- [1] F. Chiker, Z Kebbab, R Miloua, and N Benramdane, *Solid State Commun.* 151 (2011) 1568.
- [2] S. Choi, G-B Cha, S Cho Hong, S Cho, Y Kim, JB Ketterson, S-Y Jeong, and G-C Yi, *Solid State Commun.* 122 (2002) 165.
- [3] A.V. Kosobutsky, Yu.M. Basalaev, A.S. Poplavnoi, *Phys. Status Solidi B* 246 (2009) 364.
- [4] J.E. Van Nostrand, JD Albrecht, R Cortez, KD Leedy, B Johnson, and MJ Oâkeefe, *J. Electron. Mater.* 34 (2005) 13491356.
- [5] V.L. Shaposhnikov, AV Krivosheeva, VE Borisenko, J-LLazzari, and F Arnaud dâAvitaya, *Phys. Rev. B* 85 (2012) 20520.
- [6] Liwei Shi, Jing Hu, Yun Qin, Yifeng Duan, Ling Wu, Xianqing Yang, and Gang Tang, *J. Alloys Compd.* 611 (2014) 210.
- [7] Yu M Basalaev and PV Demushin, *J. Struct. Chem.* 51(2010) 1191.
- [8] B. Kocak and YO Ciftci, *Mater. Res. Bull.* 77 (2016)300.
- [9] F. Boukabrine, F Chiker, R Miloua, Z Kebbab, R Khenata, D. P. Rai, S Bin Omran, and KD Verma, *Opt. Mater.* 54 (2016) 200.
- [10] G K H Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, and L. Nordström, *Phys. Rev. B* 64 (2001) 195134.
- [11] K. Schwarz, P. Blaha, and GKH Madsen, *Comput. Phys. Commun.* 147 (2002) 7176.
- [12] P. Blaha, K. Schwarz, GKH Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, *wien2k. An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties*, 2001.
- [13] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* 136 (1964) B864.
- [14] F. Tran, R. Laskowski, P. Blaha, and K. Schwarz, *Phys. Rev. B* 75 (2007) 115131.
- [15] Z. Wu and R. E. Cohen, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 235116.
- [16] F. Tran and P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009) 226401.
- [17] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 30, (1947) 244; J.R. Macdonald and D.R. Powell, *J. Res. Nat. Bur. Stand. A* 75, (1971) 441.
- [18] K. Chen, LR Zhao, JS Tse, and JR Rodgers, *Phys. Lett. A* 331 (2004) 400.
- [19] J.E Jaffe and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 29(1984) 1882.
- [20] MA Blanco, E Francisco, and V Luana, *Comput. Phys. Commun.* 158 (2004) 57.
- [21] Shi, L., Hu, J., Qin, Y., Duan, Y., Wu, L., Yang, X., & Tang, G, *J. Alloys Compds* 611 (2014) 210.

- [22] <http://www.cryst.ehu.es/>
- [23] F. Tran and P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 102 (2009) 226401.
- [24] W. Hetaba, P. Blaha, F. Tran, and P. Schattschneider, Phys. Rev. B 85(2012) 205108.
- [25] C. Ambrosch-Draxl and Jorge O Sofo, Comput. Phys. Commun. 175 (2006) 1.
- [26] Z. Zhaochun, P. Ruiwu, and C. Nianyi, Mater. Sci. Eng. B 54(1998) 149.
- [27] K. Chen, LR Zhao, and J. S Tse, J. Appl. Phys. 93 (2003) 2414.
- [28] F. Chiker, Z. Kebbab, R. Miloua, N. Benramdane, Solid State Commun 151 (2011)1568.
- [29] R. L Kronig, JOSA, 12 (1926) 547557.
- [30] Lev Davidovich Landau, JS Bell, MJ Kearsley, LP Pitaevskii, EM Lifshitz, and JB Sykes, "Electrodynamics of continuous media", volume 8. Elsevier, 2013.
- [31] S. Saha, T.P. Sinha, Phys. Rev. B 62 (2000) 8828.
- [32] Anna Delin, Olle Eriksson, Rajeev Ahuja, Börje Johansson, MSS Brooks, Phys.Rev. B 54 (1996) 1673.
- [33] M. Dressel and G. Gruener. "Optical properties of electrons in matter" 2002.
- [34] P. Blaha, K. Schwarz, GKH Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz. wien2k. An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties, 2001.
- [35] D.R. Penn, Phys Rev. 128 (1962) 2093-2097.
- [36] C. Ambrosch-Draxl and Jorge O Sofo. Linear optical properties of solids within the full-potential linearized augmented planewave method. Comput. Phys. Commun 175 (2006):1-14.
- [37] M. Fox. Optical properties of solids. Oxford master series in condensed matter physics, 2001.
- [38] IR Shein and AL Ivanovski, Scripta Mater. 59 (2008) 1099.
- [39] W. Voigt. Lehrbuch der kristallphysik, edited by bg teubner and jw edwards, leipzig berlin. Ann Arbor, Mich, 1928.
- [40] A. Reuss. Berechnung der ieügrenze von mischkristallen auf grund der plastizitätsbedingung für einkristalle. ZAMM-Journal of Applied Mathematics and Mechanics /Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik, 9(1): (1929)4958
- [41] Richard Hill, Proceedings of the Physical Society. Section A 65 (1952) 349.
- [42] Pugh, S. F. "XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals." The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science 45.367 (1954): 823-843.
- [43] K. Chen, LR Zhao, JS Tse, and JR Rodgers. Elastic properties of platinum rh and rh 3 x compounds. Phys. Lett. A 331(2004):400-403.

- [44] Kuiying Chen, LR Zhao, and John S Tse. *Ab initio* study of elastic properties of Ti and Ti_3Al compounds. *Journal of applied physics*, 93: (2003)2414-2417.
- [45] MA Blanco, E Francisco, and V Luana. Gibbs: isothermal-isobaric thermodynamics of solids from energy curves using a quasi-harmonic Debye model. *Comput. Phys. Commun.* 158(2004):57-72.
- [46] Blanco, M. A., Martín Pendás, A., Francisco, E., Recio, J. M., and Franco, R.J. *Molec. Struct.Theochem.*368 (1996) 245.
- [47] Flórez, M., Recio, J. M., Francisco, E., Blanco, M. A., and Martín Pendás, A, *Phys. Rev. B.* 66, (2002) 144112.
- [48] Francisco, E., Recio, J. M., Blanco, M. A., Martín Pendás, A. 1998, *J. Phys. Chem.* 102 (1998) 1595.
- [49] Francisco, E., Blanco, M.A. and Sanjurjo, G., *Phys. Rev. B.* 63, (2001) 094107.
- [50] Poirier, J. P. *Introduction to the Physics of the Earth's Interior*, Oxford: Cambridge University Press, (2000) 39.
- [51] Einstein, A. *Ann. Phys.*, 22, (1907) 180.
- [52] Debye, P. *Ann. Phys.*, 39, (1912) 789.
- [53] Petit, A. T., Dulong, P. L. *Ann. Chim. Phys.* 10, (1819) 395.
- [54] L.G. Ferreira, S.-H. Wei, J.E. Bernard, A. Zunger, *Phys. Rev. B* 40 (1999) 3197.
- [55] F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 30 (1944) 244.
- [56] Zunger, Alex, S. Wagner, and P. M. Petroff. *J. Electron. Mater.* 22(1993): 3-3
- [57] A.V. Krivosheeva, V.L. Shaposhnikov, F.A.D. Avitaya, J.L. Lazzari, In *Phys. Chem. Appl. Nanostruct.: Rev. Short Notes*, in: *Proc. Int. Conf. NANOMEET*, 620, 2011
- [58] Murtaza, G., R. Khenata, and A. H. Reshak. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 26, (2014):79-86.
- [59] I. N. Frantsevich, F. F. Voronov, and S. A. Bakuta, *Elastic Constants and Moduli of Elasticity of Metals and Non-metals* (Naukova Dumka, Kiev, 1982)
- [60] P. Dulong, A.T. Petit, *Ann. Chim. Phys.* 10 (1819) 395.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Nous avons étudié dans ce manuscrit les propriétés structurales, électroniques, optiques et thermiques des composés chalcopyrites MgSiAs_2 et MgGeAs_2 et leur alliage quaternaire en employant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées FP-LAPW basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT.

La première partie de ce travail a été consacrée à l'étude des composés ternaires. Les paramètres structuraux de ces matériaux concordent bien avec les données expérimentales et théoriques disponibles.

Les structures de bande calculées pour ces matériaux montrent que ces derniers sont des semi-conducteurs à gap direct Γ - Γ . Les valeurs des gaps d'énergie calculées par l'approximation WC-GGA sont en accord avec d'autres calculs théoriques et sont sous-estimées par rapport aux données expérimentales. Les valeurs obtenues des gaps énergétiques par l'approximation mBJ sont très proches de l'expérience et ainsi meilleurs que celles de la WC-GGA.

Les propriétés optiques de ces composés ont été étudiées à travers le calcul de la fonction diélectrique, l'indice de réfraction, et la réflectivité. Les spectres des différentes grandeurs optiques font apparaître un comportement anisotrope entre les deux composantes perpendiculaire et parallèle. La valeur de $\varepsilon_1(0)$ diminue lorsque le gap énergétique augmente, ce qui est en accord avec la loi de Penn. La biréfringence a été calculée pour les deux composés, les résultats obtenus concordent bien avec ceux des autres travaux publiés. La biréfringence $\Delta n(0)$ de MgSiAs_2 est plus grande que celle de MgGeAs_2 . Le calcul de la réflectivité a montré que celle-ci est importante dans la région spectrale visible et ultraviolette. Les valeurs statiques de la réflectivité sont proches de celles obtenues théoriquement dans d'autres travaux pour le composé MgSiAs_2 . Nous avons également calculé les constants élastiques de ces matériaux, les valeurs obtenues concordent assez bien avec les données disponibles à l'exception de C_{44} et C_{66} où celles-ci sont légèrement différentes de celles obtenues dans d'autres travaux. Les constants élastiques calculés répondent aux critères de stabilité mécanique qui pour les systèmes étudiés. Les propriétés mécaniques des ternaires MgSiAs_2 et MgGeAs_2 ont été déterminées par l'utilisation des constants élastiques où nous avons montré la nature ductile de ces matériaux.

Dans une autre étape, nous avons déterminé les propriétés thermiques des composés ternaires en utilisant le modèle quasi-harmonique de Debye, où nous avons montré les effets de la température et de la pression sur certaines propriétés macroscopiques de ces composés comme le volume, le module de compressibilité, le coefficient de dilatation thermique α , la température

de Debye, ainsi que les capacités calorifiques C_v et C_p , et l'entropie S . Des résultats importants ont été obtenus montrant la validité de ce modèle.

Dans la dernière partie de la thèse, nous avons abordé l'étude de l'alliage quaternaire $\text{MgSi}_{1-x}\text{Ge}_x\text{As}_2$ pour différentes concentrations choisies allant de 0 à 1 où nous avons examiné l'effet de la substitution de Si par Ge. Nous constatons que les paramètres de maille a et c augmentent avec l'augmentation de la concentration du germanium tandis que le module de compressibilité diminue et par conséquent le matériau devient plus compressible.

La stabilité de $\text{MgSi}_{1-x}\text{Ge}_x\text{As}_2$ peut être examinée en termes d'énergie de cohésion, celle-ci est positive indiquant la stabilité de l'alliage.

Concernant les propriétés électroniques, il a été trouvé que le gap énergétique diminue avec l'augmentation de la concentration de Ge. Dans la partie optique, Nous constatons que lorsque la concentration de Ge augmente, l'absorption de l'alliage augmente, ce comportement est attribué aux valeurs des gaps d'énergie des composés ternaires parents. L'absorption est importante dans le domaine de l'ultraviolet ce qui révèle à ces matériaux des applications technologiques dans ce domaine spectrale.

Les résultats servent de références pour de futurs travaux expérimentaux sur ces matériaux. En outre, ce travail présente une nouvelle idée pour de nouvelles cellules solaires qui devraient être utiles dans la conception de nouveaux matériaux.

