

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



جامعة باجي مختار-عنابة

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR- ANNABA

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE

PHYSIQUE



LABORATOIRE DE PHYSIQUE ET RAYONNEMENTS

THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de **Doctorat en Sciences**

**Etude de 1^{er} Principe des propriétés fondamentales de
chalcopyrites dopées à savoir BeSiAs_2 et MgSiAs_2**

Option : **PHYSIQUE DES RAYONNEMENTS**

par : ***Mourad AMRANI***

Directeur de thèse Sebti GHEMID Professeur UBM Annaba

Devant le jury

Président : Hocine MERADJI Professeur UBM Annaba

Examineurs : Selma TOUAM M.C.A U El-Taref

 Souheila GUAGUI M.C.A U Oum El Bouaghi

ANNÉE 2021

Remerciements

Un très grand merci au bon DIEU qui est toujours présent avec moi dans le bonheur et dans le pire.

*Je tiens en premier lieu à exprimer ma profonde et sincère gratitude envers Mr **Sebtí GHEMID** Professeur à l'université de **BADJI Mokhtar ANNABA** d'avoir proposé, dirigé et suivi ce travail.*

*Je tiens à remercier vivement Monsieur **Hocine MERADJI** Professeur à l'université de **BADJI Mokhtar ANNABA** de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury, et de m'avoir aidé dans la réalisation de ce travail.*

*Je remercie également Melle **Selma TOUAM** Maitre de Conférences A à l'université d'El Taref et à Madame **Souheila Guagui** Maitre de conférences A à l'université d'Oum El Bouaghi d'avoir accepté d'examiner ce travail.*

Je remercie également tous mes collègues, grâce auxquels ce travail a pu être effectué dans une ambiance agréable et sereine. Je leur transmets ici l'expression de ma sympathie.

*Enfin, je tiens du fond du cœur, à remercier **ma femme** qui a su m'épauler et me remonter le moral. Merci aussi pour son aide scientifique.*



Je dédie ce travail :

A la mémoire de mon père, qu'Allah le garde dans son vaste paradis.

A ma mère, Celle qui s'est toujours sacrifiée pour me voir réussir

A ma femme et mes enfants

A mes frères et sœurs,

*A tous ceux qui m'ont enseigné depuis ma toute jeune enfance
jusqu'à aujourd'hui.*

Résumé

Dans ce travail, nous présentons les résultats des propriétés structurales, électroniques, et thermiques ainsi que l'effet de la pression sur les semi-conducteurs ternaires MgSiAs_2 et BeSiAs_2 en utilisant la méthode FP-LAPW basée sur la théorie de la fonctionnelle de la (DFT).

L'effet du dopage sur les alliages $\text{MgSi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{As}_2$ et $\text{BeSi}_{1-x}\text{Ge}_x\text{As}_2$ a été aussi étudié en utilisant la même méthode. Les constantes de réseau à l'équilibre (a , c , u) et le module de compressibilité B sont en bon accord avec les résultats disponibles pour les composés non dopés et dans les conditions normales. Les calculs des propriétés électroniques en utilisant différentes approximations montrent que les composés ternaires sont des semi-conducteurs à bande interdites directes. La variation du gap en fonction de la pression est presque linéaire.

L'approche quasi-harmonique du modèle de Debye a été utilisée pour voir l'effet de la température et la pression sur quelques grandeurs telles que le module de compressibilité, la température de Debye et la capacité calorifique : les résultats obtenus ont été discutés

La modélisation des alliages $\text{MgSi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{As}_2$ et $\text{BeSi}_{1-x}\text{Ge}_x\text{As}_2$ au moyen de structures ordonnées est décrite en termes de supercellules répétées périodiquement. L'influence de la concentration (x) sur les paramètres de réseau et les bandes interdites ont été étudiés.

Mots clés : FP-LAPW, chalcopyrite, DFT, pression, dopage, gap, propriétés thermiques, Wien2k.

ملخص

في هذا العمل ، نقدم نتائج الخصائص البنيوية والإلكترونية والحرارية بالإضافة إلى تأثير الضغط على أشباه النواقل الثلاثية MgSiAs_2 و BeSiAs_2 باستخدام طريقة FP-LAPW بناءً على نظرية الكثافة الدالية (DFT). كما تم دراسة تأثير التطعيم على الخلائط $\text{MgSi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{As}_2$ و $\text{BeSi}_{1-x}\text{Ge}_x\text{As}_2$ باستخدام نفس الطريقة. تتفق ثوابت التوازن الشبكي (a ، c ، u) ومعامل الانضغاط B بشكل جيد مع النتائج المتاحة للمركبات غير المطعمة تحت الظروف العادية. تظهر حسابات الخصائص الإلكترونية باستخدام تقديرات تقريبية مختلفة أن المركبات الثلاثية هي أشباه نواقل ذات فجوة طاقة مباشرة. يكون تغير فجوة الطاقة كدالة للضغط خطيًا تقريبًا. تم استخدام التقريب شبه التوافقي لنموذج ديبياي لمعرفة تأثير درجة الحرارة والضغط على بعض المقادير مثل معامل الانضغاط ودرجة حرارة ديبياي والسعة الحرارية: تمت مناقشة النتائج التي تم الحصول عليها أيضا. تم وصف نمذجة خلائط $\text{MgSi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{As}_2$ و $\text{BeSi}_{1-x}\text{Ge}_x\text{As}_2$ باستخدام البنيات المرتبة من حيث الخلايا الفائقة المتكررة بشكل دوري. تم التحقيق في تأثير التركيز (x) على ثوابت الشبكة وفجوات الطاقة كذلك..

كلمات مفتاحية: Wien2k, DFT, pression, propriétés thermiques, gap, dopage, chalcopyrite, FP-LAPW.

Abstract

In this work, we present the results of structural, electronic, and thermal properties as well as the effect of pressure on MgSiAs_2 and BeSiAs_2 ternary semiconductors using the FP-LAPW method based on the theory of the functional density (DFT).

The effect of doping on $\text{MgSi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{As}_2$ and $\text{BeSi}_{1-x}\text{Ge}_x\text{As}_2$ alloys was also investigated using the same method. The equilibrium lattice constants (a , c , u) and the bulk modulus B agree well with the results available for undoped compounds and under normal conditions. Calculations of electronic properties using different approximations show that ternary compounds are direct band gap semiconductors. The variation of the gap as a function of the pressure is almost linear. The quasi-harmonic approach of the Debye model was used to see the effect of temperature and pressure on some quantities such as compressibility modulus, Debye temperature and heat capacity: the results obtained were discussed.

Modeling of $\text{MgSi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{As}_2$ and $\text{BeSi}_{1-x}\text{Ge}_x\text{As}_2$ alloys using ordered structures is described in terms of periodically repeated supercells. The influence of concentration (x) on lattice parameters and band gaps were investigated.

Keywords: FP-LAPW, chalcopyrite, DFT, pressure, doping, band gap, thermal properties, Wien2k.

Table Des Matières

<i>Introduction générale</i>	2
Références	4

Chapitre I : Propriétés fondamentales des chalcopyrites

I.1 Introduction	6
I.2 Origine des Chalcopyrites	6
I.3. Structure cristallographique des chalcopyrites	7
I.4. Différents types des chalcopyrites	9
I.4.1. Les chalcopyrites pures.....	9
I.4.2. Les chalcopyrites dopées	10
I.5. Choix de nos composés BeSiAs_2 et MgSiAs_2	10
I.5.1 Propriétés des éléments choisis	11
I.5.1.1 Le Béryllium	11
I.5.1.2 Le Silicium	12
I.5.1.3 L'Arsenic	13
I.5.3.4 Le Magnésium	13
I.5.3.5 Le Germanium	14
I.5.3.6 L'Etain	15
I.6. Propriétés structurales	15
I.7. Propriétés électroniques	16
I.7.1. Structure de bandes d'énergie	16
I.8. Propriétés optiques	16
I.9. Propriétés thermiques	18
Références	20

Chapitre II : Fondements de la DFT

II.1. Introduction	23
II.2 Approximation de Born Oppenheimer	24
II.3 Approximation de Hartree-Fock	24
II.4 Densité électronique et DFT	26

II.4.1 Densité électronique	26
II.4.2 Théorèmes de Hohenberg et Kohn	27
II.4.2.1 Premier théorème	27
II.4.2.2 Deuxième Théorème de Hohenberg-Kohn	28
II.5 Approche de Kohn et Sham	29
II.6 L'approximation de la densité locale (LDA)	30
II.7. Résolution de l'équation de la DFT	30
II.7.1 Introduction	30
II.7.2 Méthode de choix et propriétés	31
II.7.3. La méthode LAPW	31
II.7.4. La méthode FP-LAPW	33
Références	34

Chapitre III : Introduction au Code Wien 2k

Introduction	36
III.1 Description générale du code Wien2k	36
III.2 Propriétés obtenues à partir du code Wien2k	37
III.3 Eléments de base du code wien2k	37
III.3.1 Démarrage du système	37
III.3.2 Création d'une nouvelle session	37
III.3.3 Création du fichier Struct	37
III.4 Structure du programme Wien2k	39
III.4.1 L'Initialisation	40
III.4.2. Calcul du cycle SCF	41
Références	43

Chapitre IV : Résultats et Discussions

IV.1 Introduction	45
IV.2 Détails des calculs	45
IV.3 Etude des chalcopyrites ternaires	46
IV.3.1 Propriétés structurales à l'équilibre	46

IV.3.1.1 Introduction	46
IV.3.1.2 Résultats et discussion	47
IV.3.2 Propriétés électroniques	49
IV.3.4. Propriétés thermiques	52
IV.3.4.1 Introduction	52
IV.3.4.2 Présentation et discussion des résultats	52
IV.4 Etude des chalcopyrites ternaires sous pression appliquée	56
IV.4.1 Pression de transition	56
IV.4.2 Propriétés structurales sous pression	57
IV.4.3 Propriétés électroniques sous pression appliquées	60
IV.5 Etude des propriétés des Chalcopyrites dopés	62
IV.5.1 Propriétés structurales	62
IV.6 Propriétés électroniques	65
Références	67
Conclusion générale	70
Annexe.....	71

Liste des figures

<i>Figure</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
Figure I.1	Origine de la structure Chalcopyrite	6
Figure I.2	Structure d'une double cellule ZnS et d'une unité cellulaire de chalcopyrite CuInS ₂	8
Figure I.3	Structure des composés BeSiAs ₂ et MgSiAs ₂ .	11
Figure III.2	livre Wien 2k page17.	39
Figure III.3	Déroulement du programme dans WIEN2k.	42
Figure IV.1	Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé MgSiAs ₂ .	48
Figure IV.2	Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés BeSiAs ₂	48
Figure IV.3	Structure de bande du composé MgSiAs ₂ en utilisant les méthodes mBJ, Pbe et Wc-GGA respectivement à P=0 GPA.	50
Figure IV.4	Structures de bandes du composé BeSiAs ₂ en utilisant les méthodes mBJ, Pbe et Wc-GGA respectivement à P=0GPA.	51
Figure IV.5	Variation du module de compressibilité B en fonction de la température à différentes pressions pour les composés (a) BeSiAs ₂ and (b) MgSiAs ₂	53
Figure IV.6	Variation de la température de Debye Θ_D avec des pressions à différentes pressions pour BeSiAs ₂ et MgSiAs ₂ .	54
Figure IV.7	Variation de la capacité calorifique Cv en fonction de la température à différentes pressions pour BeSiAs ₂ et MgSiAs ₂	55
Figure IV.8	Calcul de l'enthalpie en fonction pression P(Gpa) pour le composé BeSiAs ₂	56
Figure IV.9	Calcul de l'enthalpie en fonction de la pression P(Gpa) pour le composé MgSiAs ₂	57
Figure IV.10	Energie du Gap en fonction de la pression pour le composé MgSiAs ₂	61
Figure IV.11	Energie du Gap en fonction de la pression pour le composé	61

	BeSiAs ₂	
Figure IV.12	Variation des paramètres du réseau (<i>a</i>) et (<i>c</i>) en fonction de la concentration pour l'alliage MgSi _{1-x} Sn _x As ₂	64
Figure IV.13	Variation des paramètres du réseau (<i>a</i>) et (<i>c</i>) en fonction de la concentration pour l'alliage BeSi _{1-x} Ge _x As ₂	64
Figure IV.14	E _g en fonction de la concentration pour les alliages MgSi _{1-x} Sn _x As ₂ (a) et (b) BeSi _{1-x} Ge _x As ₂	65

Liste des Tableaux

<i>Tableau</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
<i>Tableau IV.1</i>	Paramètres structuraux du composé BeSiAs ₂	49
<i>Tableau IV.2</i>	Paramètres structuraux du composé MgSiAs ₂	49
<i>Tableau IV.3</i>	Valeurs des Gaps des composés BeSiAs ₂ et MgSiAs ₂ en (ev)	52
<i>Tableau IV.4</i>	Paramètres cristallins du composé BeSiAs ₂ en fonction de la pression.	58
<i>Tableau IV.5</i>	Paramètres cristallins du composé MgSiAs ₂ en fonction de la pression	59
<i>Tableau IV.6</i>	Positions atomiques en fonction de la concentration pour l'alliage MgSi _{1-x} As ₂	63
<i>Tableau IV.7</i>	Positions atomiques en fonction de la concentration pour l'alliage BeSi _{1-x} Ge _x As ₂	63

Introduction générale

Introduction générale

Les différentes propriétés des matériaux peuvent en principe être caractérisées fidèlement en appliquant les méthodes ab-initio fondés sur les principes théoriques de la mécanique quantique et de l'électromagnétisme. Parmi ces méthodes, la DFT (théorie de la fonctionnelle de la densité) est la plus largement utilisée en physique de la matière condensée car elle permet de déterminer l'état d'un système électronique à partir de sa densité. Ainsi, l'objectif de la DFT est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique dans l'équation connue de Schrödinger par la densité électronique. A partir de cette théorie, des simulations quantiques permettent de nos jours d'étudier les différentes propriétés physiques des matériaux sans pour autant avoir la connaissance des paramètres expérimentaux. Une grande partie de la communauté scientifique utilise ces méthodes dans le but d'aboutir sur de nouveaux matériaux et d'améliorer les propriétés des matériaux existants notamment au moyen du dopage.

En raison de leur importance dans le secteur industriel, les semi-conducteurs ont suscité un important intérêt de la communauté scientifique. Au-delà des progrès énormes enregistrés dans la technologie des semi-conducteurs, la conception de nombreux nouveaux matériaux a été primordiale. Offrant une large gamme d'applications, les semi-conducteurs d'origine chalcopyrite sont utilisés dans la recherche et l'industrie.

Les composés chalcopyrites de formule II-IV-V₂ cristallisent dans une structure tétragonale avec un groupe d'espace $I\bar{4}2d$. Ils possèdent des propriétés importantes et variées exploitables dans les domaines de la conversion d'énergie solaire, diodes électroluminescentes et divers dispositifs thermoélectriques. [1-4].

Dotés d'une large bande de transparence dans les régions visibles et infrarouges [5], ces types de matériaux ont des propriétés physiques fascinantes. Parmi les chalcopyrites II-IV-V₂, nous nous sommes intéressés aux composés MgSiAs₂ et BeSiAs₂.

Il existe plusieurs travaux consacrés à ces composés [6-8], cependant nous n'avons pas trouvé d'étude expérimentale ou théorique consacrées à l'effet de la pression sur ses différentes propriétés ou au dopage de ces matériaux avec des atomes de Sn et Ge.

Le but de cette thèse est d'une part d'étudier les différentes propriétés structurales, électroniques et thermiques des composés MgSiAs₂ et BeSiAs₂ et l'effet de la pression sur

Introduction Générale

elles d'une part, et l'étude des propriétés structurales et électroniques des alliages $\text{MgSi}_{1-x}\text{SnAs}_2$ et $\text{BeSi}_{1-x}\text{Ge}_x\text{As}_2$ d'autre part.

La méthode utilisée est celle des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) basée sur la théorie de la densité (DFT) et implémentée dans le code Wien2k. La thèse repose sur 4 chapitres, le premier fait une description des chalcopyrites en général et de nos composés en particulier avec une explication des différentes propriétés physiques. Le second chapitre traite l'aspect théorique de la DFT et les étapes successives pour son aboutissement. Le troisième chapitre fait la description du logiciel wien2k d'un point de vue principalement informatique en expliquant la manière de son utilisation et de fonctionnement. La dernière partie de cette étude et pour laquelle un intérêt particulier a été consacré est l'investigation des propriétés structurales, électroniques et thermiques sous effet de la pression ainsi que l'étude des alliages issus des deux composés.

Références

- [1] A.S. Verma, *Philos. Mag.* 89 (2009) 183.
- [2] C. Catella, D. Burlage, *Mater. Res. Bull.* 23 (1998) 28.
- [3] M.C. Ohmer, J.T. Goldstein, D.E. Zelmon, A. Waxler, S.M. Hegde, J.D. Wolf, P.G. Schunemann, T.M. Pollak, *J. Appl. Phys.* 86 (1999) 94.
- [4] A.S. Verma, S.R. Bhardwaj, *Phys. Scr.* 79 (2009) 015302.
- [5] V.V. Badikov, O.N. Pivovarov, Y.V. Skokov, O.V. Skrebneva, N.K. Trotsenko, *Kvant. Electron.* (1975).
- [6] S.C Erwin and I.Zutic, *Nat Meter* 3,410 (2004)
- [7] V.L Shaposnikov, *Physical Review B* 85, 205201 (2012)
- [8] S.Fahad and G,Murtaza/*J.of Alloys and compounds* 646 (2015)

I.1. Introduction

Actuellement, l'étude des chalcopyrites est l'objet d'un intérêt croissant en raison de nombreuses propriétés physiques des matériaux possédant de telles structures. Les composés caractérisant les chalcopyrites appartiennent au groupe d'espace $I\bar{4}2d$. Le réseau est décrit par une maille ayant la forme d'un parallélépipède rectangle de côtés a , a et c . Elle est constituée de deux réseaux cubiques à faces centrées interpénétrés.

I.2. Origine des chalcopyrites

A l'origine, la chalcopyrite est un sulfure minéral de fer ayant pour formule chimique $CuFeS_2$. Les dimensions de la maille élémentaire sont $a = 5,289 \text{ \AA}$ et $c = 10,423 \text{ \AA}$. La structure cristalline de la chalcopyrite a été décrite pour la première fois par Burdick et Ellis en 1917 [1]. La structure de la chalcopyrite est déduite de la structure diamant car selon la règle Grimm-Sommerfeld [2], si le nombre moyen d'électrons de valence par atome est égal à quatre alors une structure tétragonale est formée. En 1953, Hahn et Al [3] ont synthétisé un groupe de matériaux présentant une structure chalcopyrite et ayant une composition d'atomes des colonnes I-III-V₂; la croissance et la caractérisation structurale de ces composés ont été effectuées par diffraction des rayons X.

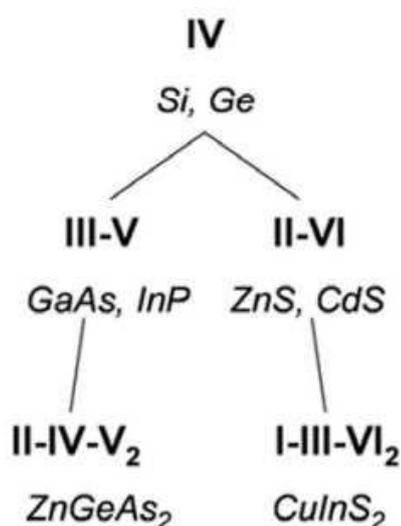


Fig I.1 : Origine de la structure Chalcopyrite.

En raison de leur structure tétragonale similaire, ce groupe de matériaux a été nommé chalcopyrite minérale ($CuFeS_2$). En 1954, Goodman et Douglass [3] ont discuté de la possibilité de semi conductivité relative à ces matériaux. Par conséquent, ces matériaux sont alors connus comme étant des chalcopyrites de type semi-conducteur. Plus de cinquante de

ces composés appartenant aux groupes I - III - VI₂ et II - IV - V₂ sont maintenant connus . Les propriétés et les applications prometteuses de ces matériaux ont été largement étudiées par Shay et Wernick [2].

D'un point de vue expérimental ou théorique, les alliages composés de chalcopyrites c'est-à-dire dopés sont des candidats intéressants quant à leur application potentielle dans des domaines variés tels que l'électro-optique, l'optique non linéaire, l'optoélectronique, les cellules solaires, etc. Ils forment un important groupe de matières semi-conductrices ayant des diverses propriétés optiques, électriques et structurelles [3].

Initialement les composés à structure chalcopyrite étaient étudiés en raison de leur faible conductivité thermique . De nos jours, leurs applications sont nombreuses comme la fabrication des cellules solaires [4], des détecteurs photovoltaïques, des modulateurs, des filtres optiques [5] et des diodes électroluminescentes [6]. Les chalcopyrites peuvent être dopés par de nombreux types d'impuretés, y compris les impuretés magnétiques afin de concevoir une nouvelle classe de matériaux, comme les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) pour les applications spintroniques [7], les dispositifs optoélectroniques [8] ou les cellules solaires [4].

Il y a donc une large gamme d'applications de la chalcopyrite et des chalcopyrites semi-conducteurs.

I.3. Structure cristallographique des chalcopyrites

Les composés chalcopyrites ternaires de type A^IB^{II}C₂^{VI} et A^{II}B^{IV}C₂^V sont analogues aux composés binaires A^{II}B^{VI} et A^{III}B^V de type zinc blende [9]. En effet la cellule tétragonale unitaire d'un semi-conducteur de chalcopyrite typique se compose de deux cellules unitaires blende de zinc (figure I.2).

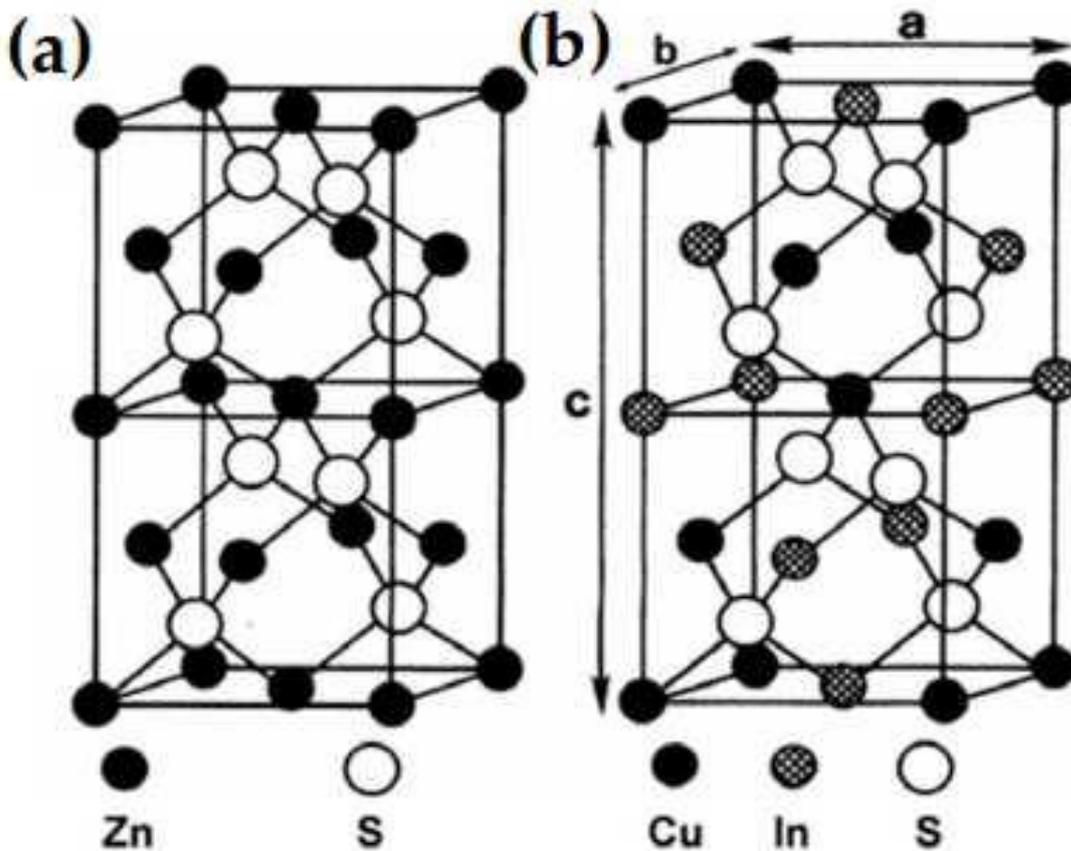


Fig 1.2 : Structure d'une double cellule ZnS et d'une unité cellulaire de chalcopyrite CuInS₂

On remarque d'après la figure 1.2 que la moitié des cations (Zn) peuvent être remplacés par des atomes de cuivre tandis que l'autre moitié par des atomes d'indium, tandis que les atomes restent dans la même position inchangée. Il y a donc un seul cation dans une structure zinc blende alors que la chalcopyrite ternaire en comporte 2 et a ainsi des propriétés physiques et chimiques différentes. En raison des deux types différents d'atomes occupant les sites cationiques, le réseau est légèrement déformé. Par conséquent, les distances interatomiques entre les anions C et les cations A et B respectivement sont en général différentes dans la structure de chalcopyrite. Cette déformation tétragonale est représentée par le paramètre (η) où le rapport $\eta=c/2a$ entre les paramètres de maille diffère de 1 [100]. D'autre part, les anions sont déplacés des sites du zinc blende car dans les composés binaires zinc blende (AC), chaque cation A possède quatre anions C comme plus proches voisins (et vice versa) alors que pour les chalcopyrites ternaires de type ABC₂ chaque paires de cation A et B ont quatre anions C comme plus proches voisins. Les anions C ont ainsi deux cations A et deux cations B comme plus proches voisins. En conséquence, l'anion C adopte généralement à l'équilibre une position plus proche d'une paire de cations que de l'autre.

Ceci se manifeste par une contribution structurelle due à l'existence d'une liaison inégale

($R_{AC} \neq R_{BC}$) dans le système ternaire, c'est-à-dire un déplacement anionique non idéal $u - 1/4 \neq 0$ [10]. On appelle u le paramètre de distorsion, il est donné par la formule suivante :

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

Les distances entre plus proches voisins R_{AC} et R_{AB} sont données par les relations suivantes

$$R_{BC} = a \left[\left(u^2 - \frac{1}{2} \right)^2 + \frac{1+\eta^2}{16} \right]^2 \quad (\text{I-2})$$

$$R_{AC} = a \left[u^2 + \frac{(1+\eta^2)}{16} \right]^2 \quad (\text{I-3})$$

Enfin, les positions atomiques dans les chalcopyrites pures sont données comme suit :

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

I.4. Différents types des chalcopyrites

I.4.1. Les chalcopyrites pures

Les composés cristallisant dans la structure chalcopyrites sont dites chalcopyrites pures. Ils se cristallisent à température ambiante. Cependant de nombreux auteurs obtiennent la forme sphalérite (zinc Blende) sous certaines conditions expérimentales. Les structures chalcopyrite et sphalérite sont toutes deux des généralisations de la structure Diamant par différenciation des atomes.

Diamant → sphalérite : par différenciation entre anion et cations.

Sphalérite → chalcopyrite par différenciation des cations entre eux.

I.4.2. Les chalcopyrites dopées

Etant donné les chalcopyrites dérivant de leur analogues binaires voir fig. (I.1), il est donc possible de substituer un élément additionnel M dans les composés ternaires $A^{II}B^{IV}C_2^V$ sans violer la règle des quatre électrons par site du réseau.

Dans le cas d'une substitution insolente (même charge), le nouveau composé quaternaire obtenu $A^{II}B_{1-x}^{IV}M_x^{IV}C_2^V$ (substitution de B par M) possède toujours une structure chalcopyrite.

Cependant, si la substitution est logée dans le réseau cristallin par la formation de lacunes associées, la substitution est dite non-insolente et le composé quaternaire prend la forme $A_{1-2x}^{II}M_x^{IV}B^{IV}C_2^V$ appelés chalcopyrites défauts.

Dans notre étude, nous avons successivement dopé nos deux composés $BeSiAs_2$ et $MgSiAs_2$ par le germanium Ge et l'étain Sn pour obtenir les quaternaires suivants $BeSi_{1-x}Ge_xAs_2$ et $MgSi_{1-x}Sn_xAs_2$

I.5. Choix de nos composés $BeSiAs_2$ et $MgSiAs_2$

Il existe deux principaux aspects intéressants pour utiliser les matériaux chalcopyrites semi-conducteurs tels que nos composés : l'émission de lumière et l'effet photovoltaïque [11]. Pour les cellules solaires, un matériau doit posséder un coefficient d'absorption élevé et donc avoir un gap direct de préférence suffisamment grand (proche de 1,4 eV) pour absorber la lumière du spectre visible [12].

Du fait qu'une attention particulière a été portée ces dernières années sur l'étude du composé $CuInSe_2$ (écart de bande d'environ 1,0 eV)[13] , déjà utilisé pour des cellules solaires à haut rendement grâce à sa grande capacité d'absorption.

Il est intéressant de trouver d'autres matériaux avec des propriétés similaires qui ont en même temps un écart de bande optimal pour une plus grande efficacité des dispositifs possibles. Dans notre étude nous avons trouvé peu de documents consacrés aux chalcopyrites contenant du Mg, et aucune donnée expérimentale disponible pour les composés Be-IV-V₂, c'est pourquoi nous avons opté sur l'investigation des différentes propriétés physiques des composés $BeSiAs_2$ et $MgSiAs_2$ (I.4) et (I.5) respectivement.

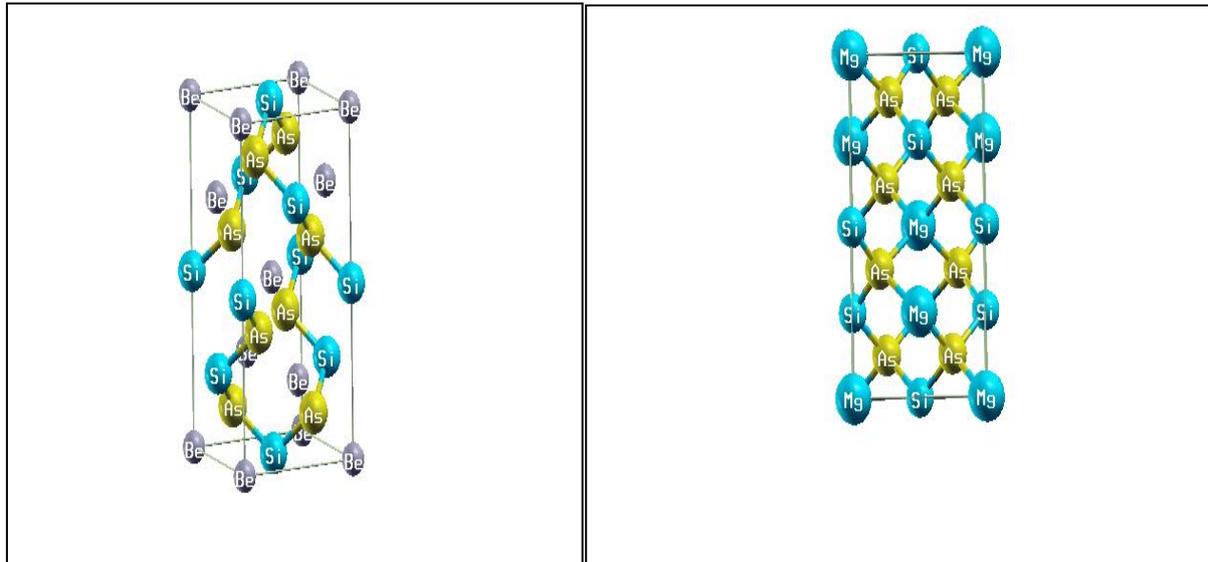


Fig I.3 : Structure des composés BeSiAs₂ et MgSiAs₂.

La structure de nos composés utilisés pour la simulation est identique à celle du CuInSe₂. Cependant, le rapport des paramètres de réseau c/a est habituellement légèrement différent de 2, et le paramètre de distorsion u diffère de la valeur $1/4$ idéale, ce qui pourrait fournir de nouvelles propriétés fondamentales électroniques et optiques des matériaux en raison de l'abaissement de la symétrie et différentes dispositions des cations [14].

D'après Shaposhnikov [15], il a trouvé pour les chalcopyrites semi-conducteurs de type $A^{II}B^{IV}C_2^V$ qu'il a étudié des gaps variant de 0.2 à 2.2 eV.

I.5.1 Propriétés des éléments choisis

Dans ce qui suit une recherche sur les principales propriétés des éléments utilisés pour la constitution de nos composés et leur dopage a été faite.

I.5.1.1 Le Béryllium

Le Béryllium est un métal Alcalino-Terreux de symbole Be de valence 2 et de numéro atomique 4 découvert en 1798 par Louis-Nicolas Vauquelin. C'est un élément qui se produit naturellement uniquement avec d'autres éléments dans les minéraux. Voici quelques-unes de ces propriétés :

Configuration atomique : [He] $2s^2$

Masse molaire : 9.0121 (g/mol)

Masse volumique : 1.848 (g/cm³)

Point de fusion : 1278.0°C

Point d'ébullition : 2970.0°C

Rayon atomique : 112 (pm)

Rayon de covalence : 90 (pm)

Conductivité électrique $2.5 \cdot 10^7$ (S/m) (conducteur)

Structure cristalline : Hexagonal

Paramètres de la structure : a=2.286Å, c=3.584Å

Température de Debye : 726.85°C

I.5.1.2 Le Silicium

Le Silicium est un métalloïde de symbole Si et de numéro atomique 14. C'est un élément tétravalent découvert en 1824 par Jons Jakob Berzelius. Ses principales propriétés sont les suivantes :

Configuration atomique : [Ne] 3s²3p²

Masse molaire : 28.0855 (g/mol)

Masse volumique : 2.33 (g/cm³)

Point de fusion : 1414.85°C

Point d'ébullition : 3265.0°C

Rayon atomique : 132 (pm)

Rayon de covalence : 111 (pm)

Conductivité électrique $1 \cdot 10^7$ (S/m) (Semi-conducteur)

Structure cristalline : Cubique

Paramètres de la structure : a=5.4307Å

Température de Debye : 371.85°C

1.5.1.3 L'Arsenic

Découvert en 1250, l'Arsenic est un métalloïde de symbole As et de numéro atomique 33. Il est présent généralement à l'état naturel en association avec le soufre et des métaux et également sous forme de cristal élémentaire pur. Ses principales propriétés sont mentionnées ci-dessous.

Configuration atomique : $[\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^3$

Masse molaire : 74.9216 (g/mol)

Masse volumique : 5.72 (g/cm³)

Point d'ébullition : 613.0°C

Rayon atomique : 139 (pm)

Rayon de covalence : 119 (pm)

Conductivité électrique $3.3 \cdot 10^6$ (S/m)

Structure cristalline : Rhomboédrique

Paramètres de la structure : $a=0.4123 \text{ \AA}$, $\alpha=54.17^\circ$

Température de Debye : 11.85°C

1.5.3.4 Le Magnésium

Découvert en 1808, le Magnésium de symbole Mg et de numéro atomique 12 fait partie des métaux alcalino-terreux. Le Magnésium possède la même configuration de l'enveloppe électronique des autres éléments de la deuxième colonne produisant une structure cristalline similaire. C'est le quatrième élément le plus présent sur terre (après le fer, l'oxygène et le silicium). Les principales caractéristiques du magnésium sont citées dans ce qui suit.

Configuration atomique : $[\text{Ne}] 3s^2 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$

Masse molaire : 24.3050 (g/mol)

Masse volumique : 1.738 (g/cm³)

Point de fusion : 650°C

Point d'ébullition : 1090°C

Rayon atomique : 160 (pm)

Rayon de covalence : 130 (pm)

Conductivité électrique $2.3 \cdot 10^7$ (S/m) (Semi-conducteur)

Structure cristalline : Hexagonale

Paramètres de la structure : $a=0.32029\text{Å}$, $c=0.520\text{Å}$

Température de Debye : 44.85°C.

I.5.3.5 Le Germanium

Découvert en 1886, le germanium est un métalloïde de symbole Ge et de numéro atomique 32. Le Germanium purifié est un semi-conducteur d'aspect très similaire au silicium élémentaire.

Utilisé dans le dopage de nos 2 chalcopyrites le germanium se caractérise par les propriétés suivantes.

Configuration atomique : $[\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^2$

Masse molaire : 72.64 (g/mol)

Masse volumique : $5.323(\text{g}/\text{cm}^3)$

Point de fusion : 937.5°C

Point d'ébullition : 2833.0°C

Rayon atomique : 122.5 (pm)

Rayon de covalence : 122 (pm)

Conductivité électrique $2 \cdot 10^3$ (S/m) (Semi-conducteur)

Structure cristalline : Cubique

Paramètres de la structure : $a=5.660\text{Å}$

Température de Debye : 86.85°C.

I.5.3.6 L'Étain

L'étain est connu depuis l'antiquité, c'est un semi-conducteur de symbole Sn est de numéro atomique 50. A l'état naturel, il est essentiellement extrait d'un minerai appelé cassérite où il se trouve sous forme d'oxyde SnO₂.

Choisi aux cotés de l'étain quant au dopage de nos chalcopyrites, ses propriétés sont présentées dans ce qui suit.

Configuration atomique : [Kr] 4d¹⁰ 5s²5p²

Masse molaire : 118.710 (g/mol)

Masse volumique : 7.29 (g/cm³)

Point de fusion : 231.93°C

Point d'ébullition : 2602.0°C

Rayon atomique : 162 (pm)

Rayon de covalence : 141 (pm)

Conductivité électrique 9.1.10⁶(S/m) (Semi-conducteur)

Structure cristalline : Tetragonal

Paramètres de la structure : a=5.831Å ; c=3.181 Å

Température de Debye : 103.15°C.

I.6. Propriétés structurales

Dans le but de déterminer les propriétés de l'équilibre (tel que le paramètre du réseau a, le module de compressibilité B et sa dérivée par rapport à la pression B', un calcul auto-cohérent de l'énergie totale est effectué pour plusieurs paramètres du réseau "a" au voisinage du paramètre expérimental a₀, ensuite on interpole ces valeurs à une équation d'état (EOS) de Murnaghan [4] donnée par l'expression suivante :

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

Où B et B' sont respectivement le module de compressibilité à l'équilibre et sa dérivée par rapport à la pression, et V₀ étant le volume à l'équilibre de la maille élémentaire. La constante

du réseau a correspondant à l'état fondamental est déduite à partir du minimum de la courbe $E(V)$ et le module de compression B_{est} déterminé par :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (I-5)$$

I.7. Propriétés électroniques

I.7.1. Structure de bandes d'énergie :

Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont représentées dans un espace réciproque. Dans le but de simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées. Pour les semi-conducteurs le spectre est caractérisé par la présence de bandes de valence et de bandes de conduction. La plus haute et la plus basse de ces bandes sont séparées par une bande dite interdite ou Gap.

I.8. Propriétés optiques.

Dans la physique du solide, l'interaction entre un matériau et les radiations électromagnétiques sont décrites à travers les propriétés optiques en étant représentée par des effets de polarisation et un déplacement d'électrons de conduction. La fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ joue un rôle important dans la description de ces phénomènes relatifs aux propriétés optiques.

Ainsi les champs électriques $E(\omega)$ et le déplacement électronique $D(\omega)$ sont reliés au moyen de la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ grâce à l'équation suivante :

$$D(\omega) = \varepsilon(\omega)E(\omega) \quad (I-6)$$

Dans le cas d'un champ dynamique, la fonction diélectrique est une fonction complexe [17-20] composée d'une partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et d'une partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ telles que :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (I-7)$$

La partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ étant reliées respectivement à la polarisation et à la transition électronique, les deux parties réelles et imaginaires peuvent être obtenues à partir des relations de Kramers-Kronig [18,19]

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega_{12}^2} d\omega' \quad (\text{I-8})$$

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

Où ω et P représentent respectivement la fréquence légère et la valeur principale de l'intégrale de Cauchy.

D'autre part l'indice de réfraction complexe N est important afin de connaître les propriétés optiques qui décrivent l'interaction entre la lumière et le milieu.

Dans la technologie moderne, la conception et l'analyse des lasers à hétéro-structures et autres dispositifs de guidages d'ondes sont basés sur la connaissance de cet indice. [20]

Il est donné au moyen de l'équation suivante qui le relie à l'indice de réfraction n et le coefficient d'extinction k

$$N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) \quad (\text{I-10})$$

Il est à noter aussi que l'indice de réfraction réel n et le coefficient d'extinction k peuvent s'écrire en fonction des parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique, on a alors :

$$\varepsilon_1(\omega) = n^2 - k^2 \quad (\text{I-11})$$

$$\varepsilon_2(\omega) = 2nk \quad (\text{I-12})$$

On aboutit ainsi à l'équation suivante :

$$n(\omega) = \left[\frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \sqrt{\frac{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}{2}} \right]^{1/2} \quad (\text{I-13})$$

A basse fréquence $\omega=0$, nous obtenons la relation suivante $n(0) = \varepsilon^{1/2}(0)$

La connaissance de l'indice de réfraction est essentielle pour le perfectionnement des appareils utilisant des cristaux photoniques, des guides d'ondes, des cellules solaires ou des détecteurs [22].

Aussi la relation entre l'indice de réfraction n et les énergies du Gap E_g pour les composés semi-conducteurs a été l'objet d'un grand intérêt ces dernières années.

L'expression proposée par Ravindra [22] est la suivante :

$$n = \alpha + \beta E_g \quad (\text{I-14})$$

Avec $\alpha = 4.084$ et $\beta = -0.62 \text{ eV}^{-1}$

Quant à Herve et Vandamme [23] ils ont donné la relation suivante

$$n = \sqrt{1 + \left(\frac{A}{E_g + B} \right)^2} \quad (\text{I-15})$$

Avec $A = 13.6 \text{ eV}$ et $B = 3.4 \text{ eV}$.

I.9. Propriétés thermiques

Tout mouvement de type vibratoire dans un solide peut être représenté comme étant la superposition d'un certain nombre de modes normaux de vibrations élémentaires de fréquence (ν) où chaque atome est considéré comme un oscillateur harmonique.

En conséquence, l'énergie totale du cristal aura la forme suivante :

$$E = E_0 + \sum_{j=1}^{3N} h\nu_j \left(\nu_j + \frac{1}{2} \right) \quad (\text{I-16})$$

E_0 dépend du volume et du nombre d'atome dans le cristal, j étant le rang des différents modes normaux de vibration, et ν_j est un nombre quantique vibrationnel associé au mode j ($j = 0, 1, 2 \dots$).

D'autre part, l'énergie interne U , la pression P et l'entropie S sont décrites successivement par les relations thermodynamiques suivantes :

$$U = k_B T^2 \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_{N,V} \quad (\text{I-17})$$

$$P = k_B T \left(\frac{\partial Q}{\partial V} \right)_{N,T} \quad (\text{I-18})$$

$$S = k_B T \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_{N,V} + k_B \ln Q \quad (\text{I-19})$$

Pour étudier tous les modes possibles de vibration du cristal, la température de Debye est calculée comme suit :

$$\Theta_D = \frac{h\nu_D}{k_B} = \frac{h\bar{c}}{k_B} \left(\frac{3\eta_r}{4\pi V_r} \right)^{1/3} \quad (\text{I-20})$$

ν_D étant la fréquence de coupure de Debye qui représente la densité d'états à une fréquence donnée,

V_r le volume moléculaire, η_r le numéro d'atome par formule moléculaire et \bar{c} la vitesse moyenne de propagation du son dans le cristal.

La capacité calorifique C_V à volume constante peut être exprimée en fonction de Θ_D selon l'équation suivante :

$$C_V = 3\eta_r R \left[4D(\Theta_D/T) - \frac{3\Theta_D/T}{e^{\Theta_D/T} - 1} \right]. \quad (\text{I-21})$$

Références

- [1] Burdick C. L *et al.*, J. Amer. Chem. Soc., **39** (1917) 2518.
- [2] J.L. Shay, I.H.Wernick, Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties and Applications, Pergamon Press, New York, 1975.
- [3] F.D. Murnaghan, Proc. Natl.Acad. Sci. USA 30 (1944), 5390.
- [4] Kazmerski L. L. Nuovo Cimento., **D2** (1983) 2013
- [5] Horinaka H. *et al.*, J. Appl. Phys., **32** (Suppl. 32–33) (1993) 109.
- [6] Shay J. L.*et al.*, J. Appl. Phys., **43** (1972) 2805.Wagner S.*et al.*, Appl. Phys. Lett., **22** (1973) 351.
- [7] Koroleva L.I.*et al.*, Physics of the Solid state. **51** (2009) 303.
- [8] Park,*et al.*, J. Appl. Phys., **84** (1998) 1567
- [9] Shaukat A.*et al.*, J. Phys. Chem. Solids., **39** (1978) 1269.
- [10] Jaffe J.E.*et al.*, Phys. Rev., B **29** (1984) 1882.
- [11] Rosencher and B.Vinter, *Optoelectronics* (Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2002).
- [12] R. H. Bube, *Photovoltaic Materials* (Imperial College Press, London, 1998), pp. 1–33.
- [13] W. N. Shafarman and L. Stolt, in *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, edited by A. Luque, S. Hegedus (Wiley, Chichester, UK, 2003), pp. 567–616.
- [14] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Let. **77**, 3865 (1996).
- [15] Shaposhnikov, Phys.Rev B **85**, 205201 (2012)
- [16] J.S. Tell, Phys. Rev. 104, (1956) 1760.
- [17] L.D. Landau, E.M. Lifshitz, *Electrodynamics in Continuous Media*, Pergamon Press, Oxford, (1960).
- [18] H.A. Kramers, *Collected Science Papers*, North Holland, Amsterdam, (1956) 333.
- [19] R.De.L. Kronig, J. Opt. Soc. Am. 12, (1926) 547
- [20] A.Pourghazi, M. Dadsetani, Physica B 370 (2005) 35.
- [21] N.M. Ravindra, P. Ganapathy, J. Choi, Infrared Phys. Technol. 50 (2007) 21.

[22] N.M. Ravindra, S. Auluck, V.K. Srivastava, Phys. State Sol. B 93 (1979) 155.

[23] J.P.L. Herve, L.K.J. Vandamme, Infrared Phys. Technol. 35 (1994) 609.

II-1.Introduction

Erwin Schrödinger (prix Nobel de Physiques en 1933) est celui qui a mis au point une équation d'onde décrivant le mouvement d'un ensemble d'électrons et d'atomes.

Cependant, la résolution exacte de cette dernière ne fut valable que pour des systèmes atomiques ou moléculaires ne comprenant qu'un seul électron. Afin d'atteindre des valeurs approchées des énergies d'ions et d'atomes, il a fallu passer par de multiples approximations successives.

Une première approximation de Born-Oppenheimer [1] négligeant le mouvement atomique et donc l'énergie cinétique de ces derniers a été faite. En 1930, vint l'approximation Hartree-Fock [2] étant une méthode de champs moyens considérant qu'un électron ne subit que l'influence moyenne des autres électrons.

Il s'est plus tard avéré que l'approximation d'Hartree-Fock n'est pas assez précise car elle ne prend pas en compte le phénomène de corrélation électronique englobant l'interaction simultanée des électrons de valence.

Les méthodes ab-initio (établies à partir des principes fondamentaux de la mécanique quantique) sont considérées comme étant des méthodes prenant en compte la corrélation électronique, elles sont aussi appelées les méthodes post Hartree-Fock.

Puis vint la théorie surnommée DFT (théorie de la fonctionnelle de la densité) dont l'objectif consiste à définir l'énergie comme étant une fonctionnelle de la densité électronique au lieu d'une fonction multiélectronique comportant $3N$ variables à définir.

L'idée d'utiliser la densité électronique a pour origine les débuts de la mécanique quantique avec les travaux de Thomas [3] et Fermi [4] qui ont tenté d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur. En raison de l'absence du terme d'échange et de corrélation la précision obtenue était inférieure à celle de Hartree-Fock. Dirac a amélioré cette théorie en ajoutant au modèle de Thomas et Fermi une énergie d'échange fonctionnelle de la densité électronique. Mais le terme de corrélation électronique était toujours absent dans cette nouvelle approche.

II.2 Approximation de Born Oppenheimer

Soit un système constitué de M noyaux et N électrons, il est nécessaire de résoudre l'équation de Schrödinger afin de connaître les valeurs de l'énergie et de la fonction d'onde Ψ

$$H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad (\text{II-1})$$

Où l'hamiltonien H est défini comme suit

$$H = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{A,i} \frac{Z_A e^2}{r_{Ai}} + \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{A,B \neq A} \frac{Z_A Z_B e^2}{R_{A,B}} \quad (\text{II-2})$$

Soit

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

Où T_e et T_n représentent respectivement l'énergie cinétique des électrons et des noyaux.

V_{en} représente l'interaction coulombienne noyaux-électron

V_{ee} représente l'interaction coulombienne électron-électron

V_{nn} représente l'interaction coulombienne noyau-noyau

L'Hamiltonien étant trop complexe afin de résoudre l'équation de Schrödinger, l'approximation de Born-Oppenheimer [1] consiste à séparer le mouvement des noyaux à celui des électrons.

L'énergie cinétique est ainsi négligeable pour les noyaux et le terme de répulsion entre eux est considéré comme étant constant. L'Hamiltonien se réduit donc comme suit

$$H = T_e + V_{en} + V_{ee} \quad (\text{II-4})$$

Ou bien

$$H = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{A,i} \frac{Z_A e^2}{r_{Ai}} + \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (\text{II-5})$$

II.3 Approximation de Hartree-Fock

Selon cette approximation, les électrons subissent l'influence des autres électrons sous forme d'un potentiel effectif $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$

Afin que chaque électron puisse se mouvoir indépendamment des autres Hartree [2] a introduit un champ extérieur grâce auquel l'Hamiltonien peut s'écrire sous la forme suivante

$$H_e = \sum_{i=1}^n H_i \quad (\text{II-6})$$

Où l'Hamiltonien correspondant à l'électron i est donné par

$$H_i = -\frac{\hbar}{2m}\Delta_i + V(r_i) + \Omega_i(r_i) \quad (\text{II-7})$$

$\Omega(r_i)$ représente l'énergie potentielle d'un électron (i) soumis à l'action du champ moyen produit par tous les autres électrons.

$V(r_i)$ représente l'énergie potentielle de cet électron dans le champ moyen produit par tous les noyaux du cristal.

Ainsi, la forme de la fonction d'onde totale devient le produit de fonctions d'onde de chacun des électrons, car l'hamiltonien ne renferme dorénavant plus de termes d'énergie relatifs aux interactions électroniques.

$$\Psi_e(r_1, r_2, \dots, r_n) = \prod_i^n \Psi_i(r_i) \quad (\text{II-8})$$

D'où l'énergie totale est égale à la somme des énergies des autres électrons.

$$E_e = \sum_i^n E_i \quad (\text{II-9})$$

Par conséquent l'équation de Hartree devient équivalente à l'expression suivante

$$\frac{-\hbar^2}{2m}\Delta\Psi_i(r) + \left[\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int |\Psi_j(r_j)|^2 \frac{e^2}{r_{ij}} \right] \Psi_i(r_i) + V_{i,j}(r_i, R_j) \Psi_i(r_i) = E_i \Psi_i(r_i) \quad (\text{II-10})$$

Afin de résoudre le problème du spin électronique relatif au principe d'exclusion de Pauli, l'approximation de Hartree-Fock [5] exprime la fonction d'onde multiélectronique ψ comme un déterminant de Slater [6] construit à partir de N fonctions d'onde mono-électroniques. Une combinaison convenable de fonctions d'onde des électrons prise à part est décrite comme suit :

$$\Psi_e(x_1, x_2, x_3, \dots) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(x_1)\Phi_2(x_1) \dots \dots \Phi_{N_e}(x_1)\Phi_1(x_2)\Phi_2(x_2) \dots \dots \Phi_{N_e}(x_2) \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \Phi_1(x_n) \dots \dots \dots \Phi_{N_e}(x_{N_e}) \end{vmatrix} \quad (\text{II-11})$$

En utilisant le déterminant de Slatter afin d'exprimer Ψ_e , on aboutit à l'équation suivante de l'Energie :

$$E = \int \Psi_e^*(x_1, x_2, \dots) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i, \dots, R_i, \dots) \right] \Psi_e(x_1, x_2, \dots) dx_e + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int \Psi_e^*(x_1, x_2, \dots) \frac{e^2}{r_{ij}} \Psi_e(x_1, x_2, \dots) dx_e \quad (\text{II-12})$$

En déduction de l'équation (II-12), l'Hamiltonien contient un terme décrivant l'interaction coulombienne classique entre les électrons correspondant à l'énergie d'Hartree et un terme d'échange d'origine purement quantique en accord avec le principe de Pauli.

II.4 Densité électronique et DFT

II.4.1 Densité électronique

Etant donné la probabilité de présence d'un électron dans un élément de volume peut être estimée, la densité électronique $\rho(r)$ lui correspondante est associée. Les électrons doivent donc être considérés dans leur aspect collectif (nuage électronique) et la densité électronique permet de connaître les régions de l'espace où les électrons séjournent le plus souvent. La densité électronique est une fonction positive dépendant uniquement des 3 coordonnées (x, y, z) de l'espace.

Cette quantité s'annule à l'infini et vaut N nombre total d'électrons lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace.

$$\begin{cases} \lim_{r \rightarrow \infty} \rho(r) = 0 \\ \int \rho(r). dr = N \end{cases} \quad (\text{II.13})$$

Où $\rho(r)$ représente donc, la probabilité de trouver un électron dans un volume unitaire.

L'ensemble de ces arguments indique que la densité électronique suffit à la détermination complète des propriétés d'un système atomique et c'est pour cette raison que plusieurs tentatives de mise en place d'un formalisme quantique basé sur cette quantité ont été proposées. Mais c'est à Hohenberg et Kohn [7] que nous devons la proposition d'un formalisme exact énoncé sous la forme de deux théorèmes.

II.4.2 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

II.4.2.1 Premier théorème

Le premier théorème de Hohenberg et Kohn [7] a démontré que tous les aspects de la structure électronique d'un système dans un état fondamental non dégénéré sont complètement déterminés par sa densité électronique $\rho(r)$ au lieu de sa fonction d'onde. Elle s'écrit sous la forme :

$$E = E[\rho(r)] \quad (\text{II.14})$$

Rappelons que pour un système électronique décrit par l'hamiltonien H , l'énergie et la fonction d'onde de l'état fondamental sont déterminées par la minimisation de la fonctionnelle $E[\psi]$. Pour un système à N électrons, le potentiel externe $V_{ext}(r)$ fixe complètement l'hamiltonien H . Ceci signifie que si nous connaissons le nombre d'électrons N du système ainsi que le potentiel externe $V_{ext}(r)$, alors nous pouvons déterminer de façon unique l'hamiltonien et donc accéder à l'énergie et à la fonction d'onde de l'état fondamental.

Cependant, le premier théorème de Hohenberg et Kohn, consiste à donner une justification théorique à l'idée qu'à une densité électronique donnée correspond un potentiel extérieur unique. Le potentiel $V_{ext}(r)$ est en effet déterminé, à une constante près par la densité électronique $\rho(r)$.

Puisque $\rho(r)$ fixe le nombre d'électrons, il s'ensuit que la densité électronique détermine également de façon unique la fonction d'onde et toutes les propriétés électroniques du système.

L'équation (II.14) s'écrit comme suit :

$$E[\rho(r)] = T_e[\rho(r)] + V_{e-e}[\rho(r)] + V_{e-n}[\rho(r)] \quad (\text{II.15})$$

Où :

$$\begin{cases} E[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int \rho(r) \cdot V_{\text{ext}}(r) dr \\ F[\rho(r)] = T_e[\rho(r)] + V_{e-e}[\rho(r)](r) \end{cases} \quad (\text{II.16})$$

Et :

$V_{\text{ext}}(r)$ est le potentiel extérieur.

$F[\rho(r)]$ est la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn.

Les termes indépendants du système sont alors regroupés au sein d'une fonctionnelle de Hohenberg-Kohn $F[\rho(r)]$. Cette nouvelle fonctionnelle contient, l'énergie cinétique électronique $T_e[\rho(r)]$ et l'énergie potentielle due à l'interaction entre électrons $V_{e-e}[\rho(r)]$. Par conséquent la fonctionnelle $F[\rho(r)]$ à la différence de $E[\rho(r)]$ ne dépend pas du potentiel extérieur $V_{\text{ext}}(r)$. Le problème essentiel est que les expressions explicites de ces deux fonctionnelles ne sont pas connues.

II.4.2.2 Deuxième Théorème de Hohenberg-Kohn

Le second théorème de Hohenberg et Kohn montrent que la vraie densité de l'état fondamental est celle qui minimise $E[\rho(r)]$. C'est-à-dire :

$$E_0 = \min E[\rho(r)] \quad (\text{II.17})$$

D'autre part on a les équations (II.18) et (II.19) déduites de (II.15) et (II.16).

$$E[\rho(r)] = \langle \Psi | \hat{T} + V_{ee} + \hat{V} | \Psi \rangle \quad (\text{II.18})$$

$$F[\rho(r)] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \psi \rangle \quad (\text{II.19})$$

Par conséquent, si la fonctionnelle universelle $F[\rho(r)]$ est connue, alors il sera relativement facile d'utiliser ce principe variationnel pour déterminer l'énergie fondamentale et la densité électronique pour un potentiel extérieur donné. Malheureusement, les théorèmes de Hohenberg et Kohn ne permettent pas de calculer de manière exacte la fonctionnelle $F[\rho(r)]$. Il est donc nécessaire d'utiliser des approximations correspondant aux équations de Kohn et Sharn dans le but d'apporter les fondements essentiels afin d'exploiter à ces théorèmes.

II.5 Approche de Kohn et Sham

Etant donné que Hohenberg et Kohn [7] ont montré que la densité électronique ρ (dans les atomes, les molécules ou les solides) de l'état fondamental définit de façon unique l'énergie totale E , c'est-à-dire, $E(\rho)$ doit être une fonctionnelle de la densité.

Il n'est donc pas nécessaire de connaître la fonction d'onde à plusieurs corps. Les particules non-interagissantes de ce système auxiliaire évoluent dans un potentiel local efficace à une particule, constitué d'une partie classique de champ moyen (Hartree) et d'une partie d'échange corrélation V_{XC} (due à la mécanique quantique) qui intègre en principe tous les effets de corrélation. Selon le principe variationnel, un ensemble d'équations de Schrödinger à une particule efficace, appelées équations de Kohn-Sham (KS) [8] est décrite à partir de l'équation suivante (II.20).

$$\left[\vec{\nabla}_i^2 + V_{\text{ext}}(\vec{r}) + V_H[\rho(\vec{r})] + V_{XC}[\rho(\vec{r})] \right] \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.20})$$

Où les quatre termes représentent respectivement l'opérateur d'énergie cinétique des électrons sans interaction, le potentiel externe créé par le noyau, le potentiel de Coulomb classique créée entre paires d'électrons et le potentiel d'échange et corrélation contenant aussi la correction de l'énergie cinétique.

Etant donné l'énergie d'échange et corrélation n'étant pas connue exactement, l'utilisation d'approximations dans l'approche de Kohn et sham s'impose.

Les équations de KS doivent être résolues de manière itérative jusqu'à ce que l'auto-cohérence soit atteinte. Les cycles d'itération sont nécessaires en raison de l'interdépendance entre les orbitales et les potentiels. Dans le schéma KS, la densité électronique est obtenue en faisant la somme sur tous les états occupés sur l'ensemble des orbitales occupés selon l'équation suivante :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^{\text{occ}} [\Psi_i(\vec{r})]^2 \quad (\text{II.21})$$

A partir de la densité électronique, les potentiels V_H et V_{XC} pour la prochaine itération peuvent être calculés, ce qui définit les orbitales KS fermant ainsi la boucle SCF.

Le potentiel d'échange et corrélation V_{XC} ne pouvant être déterminé avec exactitude, les premières approximations de la densité locale (LDA) ont été réalisées en utilisant les résultats

de calculs Monte Carlo quantiques considérant un gaz électronique homogène et pour lesquels le problème d'échange et de corrélation peut être résolu avec précision.

II.6 L'approximation de la densité locale (LDA)

La LDA fonctionne raisonnablement bien mais présente certaines lacunes comme par exemple des constantes de réseau trop petites. Les versions modernes de DFT, en particulier celles utilisant l'approximation de gradient généralisée (GGA) ont été mises au point afin, d'améliorer la LDA en y ajoutant des termes de gradient de densité électronique. On note en particulier la version de Perdew, Burke, Ernzerhof (PBE) [9].

Dans l'étude des grands systèmes, la stratégie diffère pour les systèmes basés sur HF ou DFT. Dans les méthodes basées sur HF, le hamiltonien est bien défini mais ne peut être résolu qu'approximativement (par exemple, en raison de jeux de bases limités). En DFT, cependant, il faut d'abord choisir la fonction qui est utilisée pour représenter les effets d'échange et de corrélation (ou les approximations), on peut alors résoudre cet Hamiltonien effectif presque exactement, c'est-à-dire avec une très grande précision.

Cette perspective illustre l'importance dans les calculs DFT d'améliorer la fonctionnalité, car elle définit la qualité du calcul.

II.7. Résolution de l'équation de la DFT

II.7.1 Introduction

De nombreux programmes informatiques capables de résoudre les équations DFT sont disponibles, mais ils diffèrent par leurs ensembles de base.

Beaucoup utilisent un schéma LCAO (combinaison linéaire des orbitales atomiques) sous une forme ou une autre. Certains utilisent des orbitales de type gaussien ou Slater (GTO ou STO), d'autres utilisent des ensembles de base d'ondes planes (PW) avec ou sans augmentation, et d'autres utilisent des orbitales muffins tin (MTO) comme dans la combinaison linéaire de MTO (LMTO) ou d'ondes sphériques augmentées (ASW).

Dans les schémas précédents, les fonctions de base sont données sous forme analytique, mais dans ce dernier cas, les fonctions d'ondes radiales sont obtenues en intégrant numériquement l'équation radiale de Schrödinger, tandis que la dépendance angulaire est donnée analytiquement.

La forme explicite des fonctions d'onde, pouvant être bien représentée, elle est étroitement liée à l'ensemble de bases utilisées. Celles-ci peuvent être des pseudos fonctions d'ondes ou des fonctions d'ondes entièrement électroniques incluant une structure radiale complète et une description correcte à proximité du noyau.

II.7.2.Méthode de choix et propriétés

En raison des aspects décrits ci-dessus, différentes méthodes présentent des avantages ou des inconvénients pour le calcul de différentes quantités.

Par exemple, les propriétés qui reposent sur la connaissance de la densité proche du noyau (champs hyperfins, gradients de champs électriques, etc.), nécessitent une description entièrement électronique plutôt qu'une approche pseudo-potentielle avec des fonctions d'onde non physiques au niveau du noyau. D'autre part, pour une optimisation efficace d'une structure, dans laquelle la forme (et la symétrie) de la cellule unitaire change, il est très utile de connaître le tenseur de contrainte correspondant. Ces tenseurs sont beaucoup plus faciles à obtenir dans des schémas de pseudo-potentiels et sont donc disponibles.

Dans les schémas d'augmentation, cependant, ces algorithmes deviennent plus fastidieux et ne sont par conséquent souvent pas implémentés. D'un autre côté, les méthodes entièrement électroniques ne dépendent pas du choix de pseudo-potentiels et ne contiennent pas les informations sur toute la fonction d'onde.

Ainsi, le choix de la méthode pour une application particulière pour l'obtention de propriétés spécifiques peut affecter la précision, la facilité ou la difficulté de les calculer.

II.7.3.La méthode LAPW

Dans la méthode LAPW [10], la cellule unitaire est divisée en sphères atomiques (non chevauchantes) centrées sur les sites atomiques (I) et une région interstitielle (II).

Pour la construction des fonctions de base - et seulement pour cela - on utilise l'approximation de muffin tin (MTA) selon laquelle le potentiel est supposé être sphérique dans les sphères atomiques mais constant à l'extérieur. Les fonctions de type atomique sont utilisées dans la région I mais les ondes planes (PW) dans la région II. Chaque onde plane (PW) est complétée par une solution atomique correspondante à l'intérieur des sphères atomiques.

Trois schémas d'augmentation (APW, LAPW, APW + l_0) ont été proposés au fil des ans et illustrent les progrès de ce développement des calculs de type APW qui ont été discutés dans

différents articles [11]. Ici, seul un bref résumé sera donné. La dépendance énergétique des fonctions radiales atomiques $U_l(r, E)$ peut être traitée de différentes manières. Dans APW de Slater [12], cela a été fait en choisissant une énergie fixe E , ce qui conduit à un problème de valeur propre non linéaire, puisque les fonctions de base deviennent dépendantes de l'énergie. Dans LAPW, proposé par Andersen [13], une linéarisation de cette dépendance énergétique est utilisée en résolvant l'équation radiale de Schrödinger pour une énergie de linéarisation fixe E_l , mais en ajoutant une dérivée énergétique de cette fonction.

A l'intérieur de la sphère α la fonction atomique est donnée par une somme d'ondes partielles (fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques), où L marque les nombres quantiques (l, m).

$$\sum_L [a_L^{\alpha K} u_l^\alpha(r') + b_L^{\alpha K} \dot{u}_l^\alpha(r')] Y_L(r') \quad (\text{II-22})$$

Les deux coefficients a et b correspondants (poids pour la fonction et la dérivée) peuvent être choisis de manière à ce que chaque onde plane (caractérisée par K) corresponde à une solution en valeur et pente à la limite de la sphère [10,11]. Dans la méthode APW plus orbitales locales (APW + lo) de Sjöstedt et al. [14] la correspondance est à nouveau (comme dans APW) seulement en valeur.

Les fonctions d'onde cristalline (de type Bloch) sont développées dans ces APW (conduisant dans les deux derniers cas de LAPW ou APW + lo) à un problème de valeurs propres générales. La taille de la matrice est principalement donnée par le nombre d'ondes planes (PW) mais elle est légèrement augmentée par les orbitales locales supplémentaires utilisées. En règle générale, il faut environ 50 à 100 PW pour chaque atome de la cellule afin de parvenir à une bonne convergence. La méthode APW + lo mène d'une part à une accélération significative (d'un ordre de grandeur) et, d'autre part, à une précision élevée comparable par rapport à LAPW [15]. Le développement historique et les détails de ce dernier développement sont donnés dans [11,15]. De nouvelles versions combinent les meilleures fonctionnalités de toutes les méthodes basées sur APW. On sait que LAPW converge un peu plus lentement que APW en raison de la contrainte d'avoir des fonctions de base différentielles et il est donc avantageux de revenir à APW. Cependant, la base indépendante de l'énergie introduite dans LAPW est cruciale, car elle évite le problème des valeurs propres non linéaires d'APW, elle est donc conservée. Les orbitales locales fournissent la flexibilité vibrationnelle nécessaire pour rendre le nouveau schéma efficace [11, 14,15].

II.7.4. La méthode FP-LAPW

L'approximation Muffin Tin MTA était fréquemment utilisé dans les années 1970 et fonctionne raisonnablement bien dans des systèmes hautement coordonnés (emballés en vrac). Cependant, pour les solides liés par covalence, les structures ouvertes ou en couches, elle représente une approximation médiocre et conduit à de sérieux écarts avec l'expérience. Dans tous ces cas, un traitement complet est essentiel. Dans les schémas de potentiel complet, le potentiel et la densité de charge sont étendus en harmoniques de réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique et en une série de Fourier dans la région interstitielle comme l'explicité respectivement les équations II-23 et II-24.

$$\sum_{LM} V_{LM}(r) Y_{LM}(r) \quad (\text{II-23})$$

$$\sum_{\mathbf{K}} V_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} \quad (\text{II-24})$$

Ainsi, un tel schéma prenant cette forme comme indiqué dans les équations (II-23) et (II-24) est nommé calcul à plein potentiel. Le travail de pionnier du groupe Freeman menant à la FP-LAPW [16,17] a jeté les bases. Dans le but d'obtenir une valeur minimale de valeurs LM dans l'expansion des harmoniques de réseau (Eq. (II-23)), un système de coordonnées local pour chaque sphère atomique est défini en fonction de la symétrie du groupe de points de l'atome correspondant. Une matrice de rotation relie le système local au système de coordonnées global de la cellule d'unité. En plus de réduire le nombre de termes LM dans Eq. (II-23) le système de coordonnées local fournit également des orbitales correctement orientées, ce qui peut faciliter l'interprétation.

Le choix des rayons de sphère n'est pas très critique dans les calculs de potentiel total, contrairement au MTA, dans lequel on obtiendrait, par exemple, différents rayons comme choix optimal selon que l'on regarde le potentiel (maximum entre deux atomes adjacents) ou la densité de charge (minimum entre deux atomes adjacents). Par conséquent, dans la méthode MTA, il faut faire un compromis entre ces deux critères qui sont tous deux raisonnables. Dans les calculs de potentiel complet, on peut traiter efficacement ce problème plutôt insensible au choix des rayons de la sphère atomique.

Références

- [1] M.Born,J.R. Oppenheimer,Ann.Phys87,457 (1927)
- [2] D.R.Hartree, Proc.Cambridge Philos.Soc.24,89(1928)
- [3] L.H.Thomas, Proc. Cam. Phil. Soc. 26 (1930) 376.
- [4] E. Fermi, Z. Phys. 48 (1928) 73.
- [5] V. Fock, Z. Phys 61, 126 (1930) 795.
- [6] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [7] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136B (1964) 864–871.
- [8] W. Kohn, L.S. Sham, Phys. Rev. 140 (1965) A1133–A1138.
- [9] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865–3868.
- [10] D.J. Singh, Plane Waves, Pseudopotential and the LAPW Method,
Kluwer Academic Publisher, Boston, Dordrecht, London, 1994.
- [11] K. Schwarz, P. Blaha, G.K.H. Madsen, Comput. Phys. Commun.
147 (2002) 71–76.
- [12] J.C. Slater, Phys. Rev. 51 (1937) 151–156.
- [13] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12 (1975) 3060–3083.
- [14] E. Sjöstedt, L. Nordström, D.J. Singh, Solid State Comm. 114
(2000) 15–20.
- [15] G. H. K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, L.
Nordström, Phys. Rev. B 64 (2001) 195134-1-9.
- [16] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, A.J. Freeman, Phys. Rev.
B 24 (1981) 864–875.
- [17] M. Weinert, E. Wimmer, A.J. Freeman, Phys. Rev. B 26 (1982)
4571–4578.

Introduction

Il existe plusieurs groupes utilisant la méthode FP-LAPW tels que tels que FLAPW (groupe Freeman), FLEUR (groupe Blugel), le code de D. Singh et autres. Cependant, le code Wien est celui utilisé dans notre étude, il a été développé durant les trois dernières décennies et il est utilisé dans de nombreuses universités et laboratoires industriels à travers le monde. [1]

En fait, le code Wien est un ensemble de programmes élaborés par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [1]. Il a permis de traiter avec succès les systèmes supraconducteurs à hautes températures [2], les minéraux [3], les surfaces des métaux de transition, les oxydes non ferromagnétiques [4], les molécules ainsi que le gradient du champ électrique.

D'autres versions du code Wien sont disponibles dont Wien97 [5], qui a été par la suite améliorée pour donner le Wien2K.

Toutefois, la version originale (Wien) est celle qui a utilisé pour la première fois, la méthode FP-LAPW avant qu'elle ne soit mise à la disposition d'autres utilisateurs.

III.1 Description générale du code Wien2k

Le code de simulation WIEN 2k a été développé à l'institut de Chimie des Matériaux à l'université Technique de Vienne et publié par Blaha P [1].

Ce code a été constamment révisé et a subi plusieurs mises à jour. Plusieurs versions du code WIEN original ont été mises au point (elles sont nommées, selon l'année de leur parution, WIEN93, WIEN95 et WIEN97). Dans notre étude, la version WIEN2k (année 2000) est celle qui a été utilisée.

Le package WIEN2k est écrit en FORTRAN90 et fonctionne sous un système d'exploitation LINUX (disponible sur les ordinateurs personnels PC à microprocesseurs Intel). Il est constitué de plusieurs programmes indépendants qui exécutent des calculs de structure électronique dans les corps solides en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).

III.2 Propriétés obtenues à partir du code Wien2k

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

- les bandes d'énergie, la densité des états et le 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 isomériques, les champs hyperfins,
- la polarisation des spins (structures ferro ou antiferromagnétique ou autres), le couplage spin-orbite,
- les spectres d'émission et d'absorption aux rayons X,
- les propriétés optiques.
- Les propriétés thermiques et thermodynamiques
- Les propriétés élastiques.

III.3 Eléments de base du code wien2k

III.3.1 Démarrage du système

Afin de démarrer l'interface utilisateur w2web sur l'ordinateur dans lequel nous souhaitons exécuter WIEN2k, il est nécessaire d'utiliser la commande :

W2web -p xxxx où xxxx représente le port utilisé pour desservir l'interface, il doit être compris entre 1024 et 65536.

Aussi, lors du premier démarrage du serveur, il est également demandé de configurer un nom d'utilisateur et un mot de passe, essentiels pour se connecter à ce serveur.

III.3.2Création d'une nouvelle session

L'interface utilisateur w2web utilise des sessions pour distinguer différents éléments de travail et pour passer rapidement d'un calcul à un autre. Il est impératif de créer une nouvelle session (ou en sélectionner une ancienne). Puis entrer le nom de la session fichier (par ex : "MgSiAs2" et cliquez sur la commande "Créer".

III.3.3Création du fichier Struct

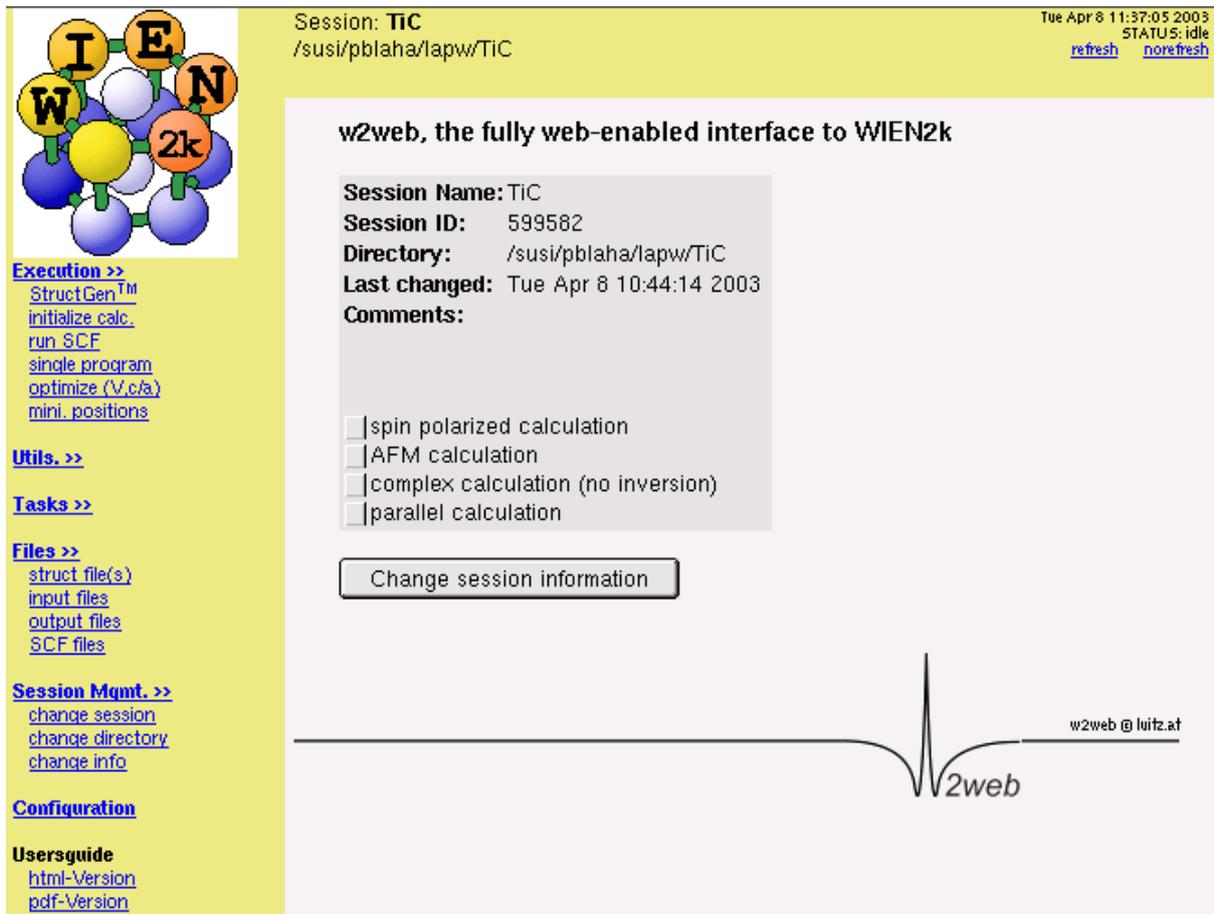
Après avoir créé un nouveau fichier, une fenêtre telle illustrée sur la figIII.1 apparaît.

Il faut ensuite cliquer sur la commande Struct Gen et indiquer le nombre d'atome dont notre composé comporte (par exemple dans notre cas pour le MgSiAs₂, 3atomes de type différents).

Après avoir effectué cette étape, on obtient la fenêtre suivante fig III-2 où il est nécessaire d'introduire les paramètres suivants :

- Le groupe d'espace de notre composé
- Les paramètres de réseau issus de la littérature où à défaut une valeur approximative est introduite.
- Les positions atomiques pour chaque atome.

Après avoir introduit les paramètres de départ, on actionne la commande Save Struct puis la commande initialize.calc pour aboutir aux différentes propriétés souhaitées.



The screenshot displays the w2web web interface for WIEN2k. The top header shows the session name 'TiC' and the directory '/susi/pblaha/lapw/TiC'. The date and time are 'Tue Apr 8 11:37:05 2003', and the status is 'idle'. There are links for 'refresh' and 'norefresh'.

The main content area is titled 'w2web, the fully web-enabled interface to WIEN2k'. It displays the following session information:

- Session Name:** TiC
- Session ID:** 599582
- Directory:** /susi/pblaha/lapw/TiC
- Last changed:** Tue Apr 8 10:44:14 2003
- Comments:**

Below the session information, there are four checkboxes for calculation options:

- spin polarized calculation
- AFM calculation
- complex calculation (no inversion)
- parallel calculation

A button labeled 'Change session information' is located below the checkboxes.

The left sidebar contains several navigation menus:

- Execution >>**
 - [StructGen™](#)
 - [initialize.calc.](#)
 - [run SCF](#)
 - [single program](#)
 - [optimize \(V,c/a\)](#)
 - [mini_positions](#)
- Utils. >>**
- Tasks >>**
- Files >>**
 - [struct file\(s\)](#)
 - [input files](#)
 - [output files](#)
 - [SCF files](#)
- Session Mgmt. >>**
 - [change session](#)
 - [change directory](#)
 - [change info](#)
- Configuration**
- Usersguide**
 - [html-Version](#)
 - [pdf-Version](#)

The bottom right corner of the interface features a logo for 'w2web @ luitz.at' and a stylized 'w2web' logo.

Fig. III.1 : livre Wien2k page16

Session: [\[TiC\]](#) 11:18:04 idle
/susi/pblaha/lapw/lectures/TiC-UG [\[refresh\]](#) | [\[no refresh\]](#)

StructEdit /susi/pblaha/lapw/lectures/TiC-UG

StructGen™

You have to click "Save Structure" for changes to take effect!

Title:

Lattice:
Type: F

[\[Spacegroups from Bilbao Cryst Server\]](#)

Lattice parameters in Å

a= b= c=
 α = β = γ =

Inequivalent Atoms: 2

Atom 1: Z= RMT= [\[remove atom\]](#)
 Pos 1: x= y= z= [\[remove\]](#) [\[split\]](#)
[\[add position\]](#)

Atom 2: Z= RMT= [\[remove atom\]](#)
 Pos 1: x= y= z= [\[remove\]](#) [\[split\]](#)
[\[add position\]](#)

[\[add an atom\]](#)

Number of symmetry operations: generate

You have to click "Save Structure" for changes to take effect!

Fig. III.2 : livre Wien 2kpage17

III.4 Structure du programme Wien2k

Le déroulement et l'utilisation des différents programmes du WIEN2k sont illustrés dans le diagramme suivant (Figure III-1). Il est composé essentiellement de l'initialisation et du calcul du cycle scf qui est à la base de la détermination des différentes propriétés souhaitées.

III.4.1 L'Initialisation

La première étape de calcul est l'initialisation consistant à exécuter une série de sous programmes auxiliaires qui vont produire des entrées pour les programmes principaux.

C'est-à-dire qu'à travers les paramètres initiaux relatifs à notre matériaux que l'on va incorporer dans le fichier d'entrée (fichier *struct*), l'exécution de l'initialisation par la commande de ligne *init_lapw* effectue 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 égal 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 énumérant 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 déterminant 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 (par exemple si on choisit la méthode 13 de Perdew [6] ou d'autres méthodes. De plus ce sous-programme demande l'énergie de coupure (cut-off) qui sépare les états du coeur de ceux de valence, habituellement prise égale $-6,0$ Ry [7].
- **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.

III.4.2 Calcul du cycle SCF

L'initialisation du calcul ayant ainsi créée 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 V_C et du potentiel d'échange et corrélation V_{xc} ; il utilise la densité d'électrons calculée dans DSTART 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) [8].

- 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 : utilise le fichier *cas.vector* ; il calcule l'énergie de Fermi, les expansions des densités d'électron de valence constituées des densités d'électrons dans la région interstitielle (exprimée par une série de Fourier).
- LCORE : calcule les états du coeur de la partie sphérique du potentiel [7].
- 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 [7] qui sera utilisée à l'itération 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).

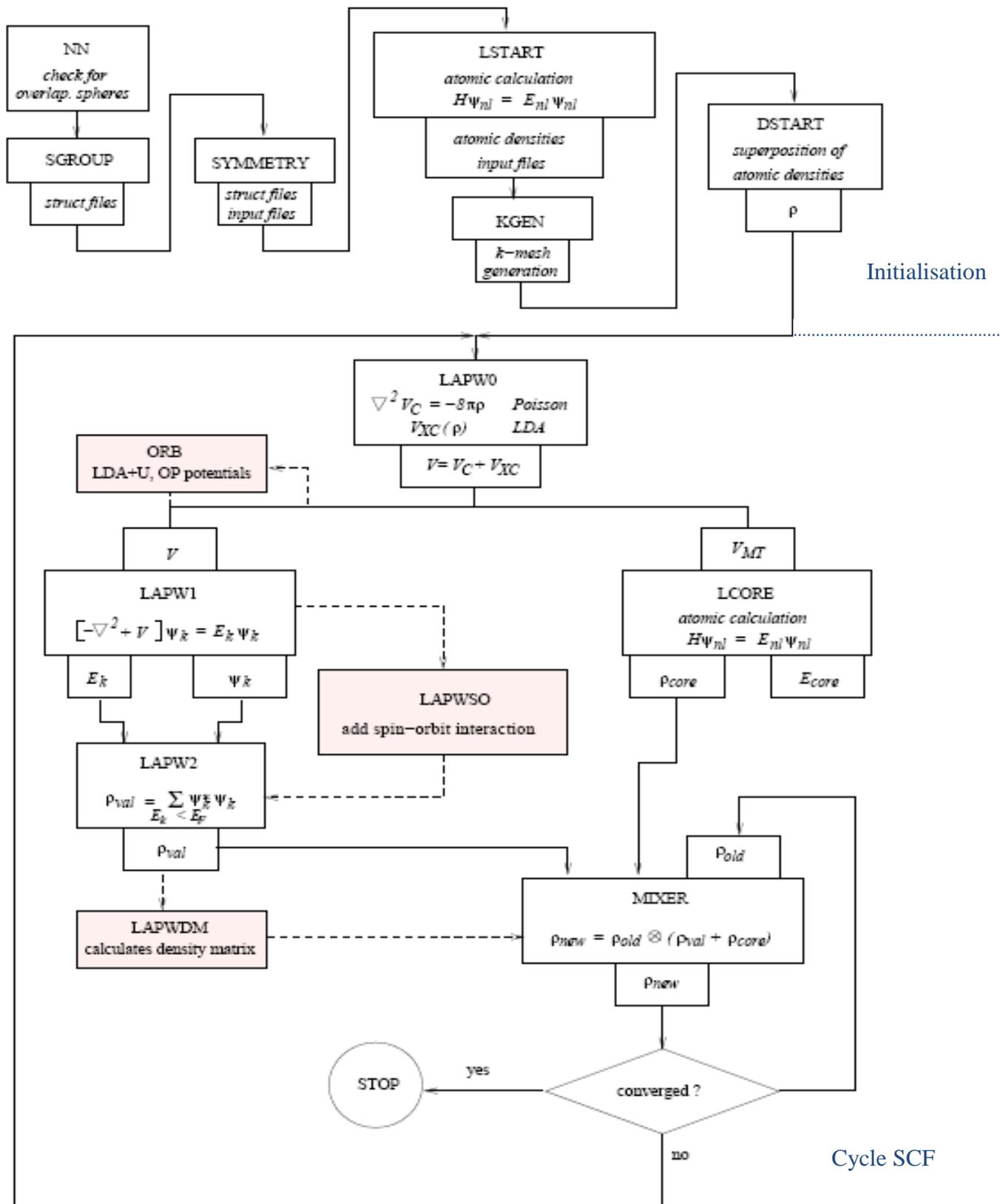


Figure III.3 : Déroulement du programme dans WIEN2k [7].

Références

- [1] Blaha P., Schwarz K., and Luitz J., Wien2k; an improved and updated version of unix original copyrighted Wien2k code, which was published by Blaha P., Schwarz K., Sorintin P. and Trickey S. B., *Comput. Phys. Commun.* 59, 399 (1990).
- [2] D. J. Singh, *Phys. Rev. B* 44 (1991) 7451.
- [3] P. Blaha, K. Schwarz, R. Augustyn, *Computer Code WIEN93*, Technical University Vienna 93.
- [4]:K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, P. Blaha, (Charge distribution and electric-field gradients in YBaCuO, *Phys. Rev. B* 42, 2051 (1990).
- [5] B. Winkler, P. Blaha, K. Schwarz, (ab-initio calculation of electric-field-gradient tensors of forsterite), *Am. Mineralogist*, 81, 545 (1996).
- [6] Perdew J. P., Burke S and Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* 77 3865.
- [7] Blaha P., Schwarz K., Madsen G., Kvasnicka D., Luitz J., *Wien2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, Techn. Universitat, Vienna, Austria, 2001, ISBN 3-9501031-1-2.
- [8] Dohmen R., Pichlmeier J., Petersen M., Wagner F., et Scheffler M., *Computing in Science et Engineering*, pp.18-28 (2001).

IV.1.Introduction

A partir de la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW), nous avons étudié en détail les propriétés fondamentales des composés chalcopyrites M_gSiAs_2 et $BeSiAs_2$ sans pression et sous différentes pressions appliquées. Notre recherche s'est axée aussi sur l'étude des propriétés structurales et électroniques ses alliages $M_gSi_{1-x}Sn_xAs_2$ et $BeSi_{1-x}Ge_xAs_2$. C'est pourquoi nous avons divisé ce chapitre en trois parties principales.

La première partie expose les résultats obtenus concernant les propriétés structurales, électroniques, optiques et thermiques des composés M_gSiAs_2 et $BeSiAs_2$ à une pression nulle.

La seconde partie résume les propriétés structurales et électroniques obtenues en utilisant différentes pressions.

Quant à la dernière partie, elle est consacrée à l'étude de nos composés lorsqu'ils sont dopés respectivement avec de l'étain et du germanium.

IV.2.Détails des calculs

Afin de calculer les propriétés structurelles, électroniques et optiques à différentes pressions, la méthode d'onde plane augmentée linéarisée (FP-LAPW) [1] est utilisée pour résoudre les équations de Kohn-Sham. Les calculs ont été faits à partir du code WIEN2k [2] dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [3,4]. Le potentiel d'échange et de corrélation a été calculé à partir de la méthode WC-GGA sous sa nouvelle forme proposée par Wu et Cohen [5] et l'approximation du gradient de généralisation de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE-GGA) [6]. Les fonctions d'onde de Kohn-Sham sont exprimées en termes de fonctions harmoniques sphériques dans des sphères muffin-tin non chevauchantes et d'ondes planes basées sur l'espace restant de la cellule unitaire (région interstitielle).

Un maillage de 99 points spéciaux pour nos composés a été pris dans la zone irréductible de la zone de Brillouin. Le nombre quantique maximum l pour l'expansion de la fonction d'onde à l'intérieur des sphères atomiques a été confiné. La coupure d'onde plane est donnée par la relation $R_{MT}.K_{max} = 8.0$ (où R_{MT} est le plus petit rayon de muffin-tin dans la cellule unitaire). Il représente l'expansion des fonctions d'onde dans la région interstitielle alors que la densité de charge de Fourier est $G_{MAX} = 14$ (Ryd)^{1/2}.

Le rayon de muffin R_{MT} calculé est de 2,22, 1,76, 2,27 et 1,77 pour Mg, Si, As et Be atomes, respectivement pour la pression de référence $p = 0$ GPa.

Les configurations électroniques des 6 atomes utilisés sont :

[Mg] : [Ne] $3s^2$

[Si] : [Ne] $3s^2 3p^2$

[As] : [Ar] $4s^2 3d^{10} 4p^3$

[Be] : [He] $2s^2$

[Sn] : [Kr] $5s^2 4d^{10} 5p^2$

[Ge] : [Ar] $4s^2 3d^{10} 4p^2$

IV.3. Etude des chalcopyrites ternaires

IV.3.1 Propriétés structurales à l'équilibre

IV.3.1.1 Introduction

La détermination des paramètres structuraux des composés est fondamentale, car c'est grâce à eux que toutes les autres propriétés peuvent être calculées.

Le code Wien2k [2] utilisée dans notre simulation nous permet en effet de trouver aisément les différents paramètres structuraux dont les principaux sont les paramètres de mailles a et c de nos matériaux, le module de compressibilité B et sa dérivée B' , le volume à l'équilibre V_0 et l'énergie E de l'état fondamental et même le paramètre de distorsion u .

Le calcul des propriétés structurales se réalise en trois étapes successives comme suit :

- **La création du fichier structural (StructGen)** : dans cette étape, on définit la structure par la création d'un fichier de base qui est constitué par les indications microscopiques du matériau chalcopyrite (le nombre des atomes, le type de maille, le groupe de symétrie spatial, le paramètre de réseau et les positions atomiques de chaque atome).
- **L'initialisation** : c'est un enchainement de programmes consistant à vérifier le chevauchement entre les atomes, la symétrie, l'énergie de séparation entre les états de cœur et les états de valence, ainsi que la détermination de $R_{MT}K_{MAX}$, le nombre de points k , le type du potentiel d'échange et corrélation ainsi que le calcul de la densité de départ (DSTART).
- **L'optimisation** : cette opération est composée de quatre étapes comme suit :
 - Optimisation du volume avec c/a constant : cette optimisation consiste à faire varier l'énergie totale (E_{tot}) en fonction du volume (V) de la maille primitive (compression et dilatation). Cette étape permet d'obtenir le volume d'équilibre.

- Optimisation de c/a avec V constant : dans cette optimisation, on varie l'énergie en fonction de c/a . Ensuite, on ajuste la courbe obtenue à un polynôme de degré cinq en utilisant le programme origin.
- Optimisation de u (paramètre interne) : En utilisant la commande **min position**, ceci nous permet d'obtenir le paramètre de distorsion u .
- Optimisation du volume : on calcule de nouveau l'énergie en fonction du volume, ce qui nous permet de trouver les paramètres de la maille à l'équilibre et le module de compressibilité ainsi que sa première dérivée. Pour cela, on ajuste les points $E_{\text{tot}}(V)$ calculés à partir de l'équation d'état de Murnaghan[7] suivante :

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

Où E , V_0 , B_0 , B'_0 désignent respectivement l'énergie, le volume à l'équilibre, le module de compressibilité à l'équilibre et sa dérivée.

IV.3.1.2 Résultats et discussion

Les composés de chalcopirite ternaire BeSiAs_2 et MgSiAs_2 ont des structures tétraogonales centrées sur le corps (bct) avec huit atomes et deux nœuds de réseau par cellule unitaire.

Les positions de Be, Si, As d'une part et Mg, Si, As d'autre part dans la cellule unitaire sont respectivement $(0, 0, 0)$, $(0, 0, 0.5)$ et $(u, 0.25, 0.125)$, où u représente le paramètre de distorsion. Les courbes d'optimisation à $P = 0 \text{ GPa}$ sont représentés dans la figure IV.1 pour BeSiAs_2 et la figure IV.2 pour MgSiAs_2 . On peut observer à partir de ces figures que l'énergie de la cellule unitaire diminue avec une augmentation du volume et devient ensuite minimale à un volume particulier de la cellule unitaire ; au-delà de ce point, l'énergie recommence à augmenter. L'état d'énergie minimum est appelé énergie de l'état fondamental (E_0 (Ry.)).

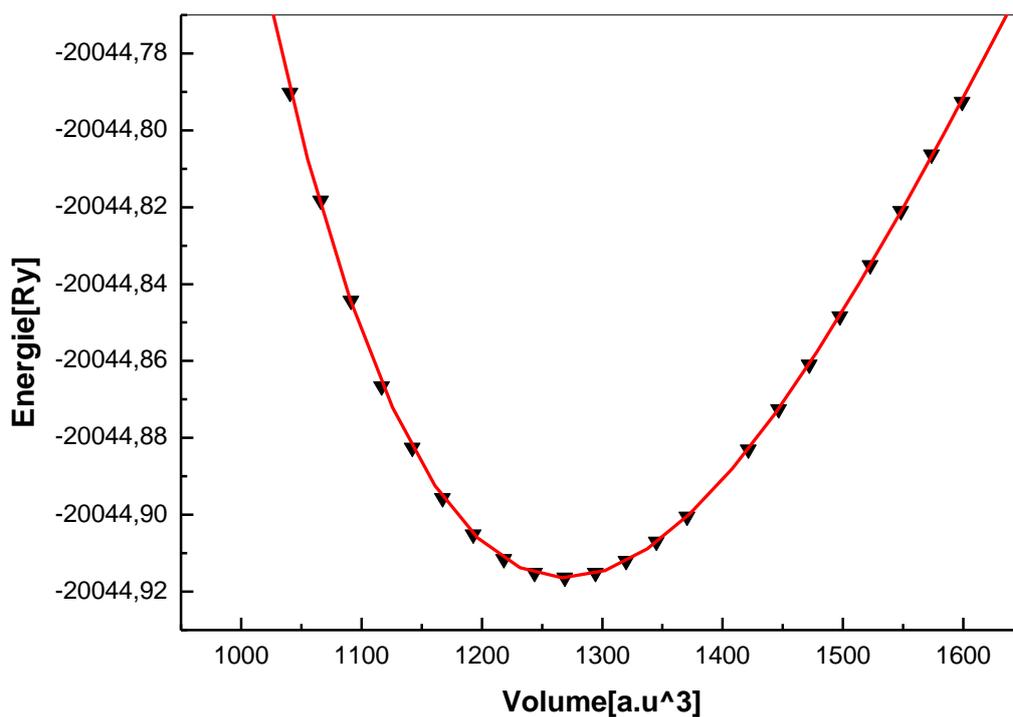


Fig IV.1 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé MgSiAs₂.

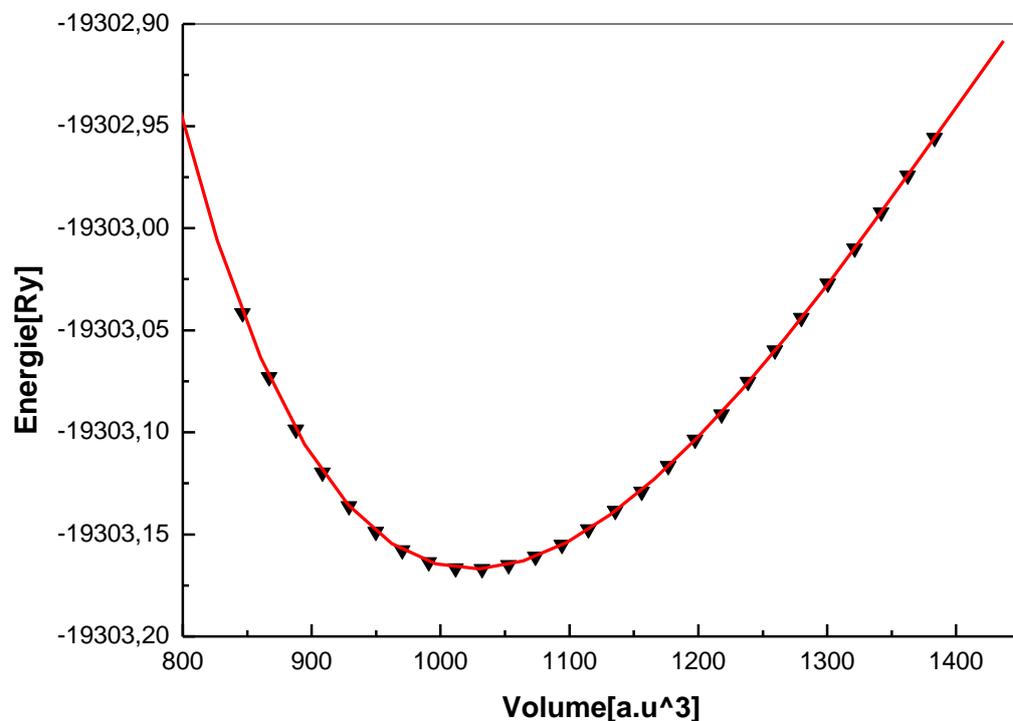


Fig IV.2 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés BeSiAs₂.

Nous avons déterminé les constantes théoriques du réseau, c'est-à-dire a et c , le module de compressibilité B_0 (GPa), les paramètres internes u de l'énergie de l'état fondamental.

Tous ces paramètres sont présentés dans les tableaux IV.1 et IV.2. Les constantes de réseau, le rapport (c/a) et les paramètres u sont en accord étroit avec les études théoriques antérieures [8-10].

a (Å)	c (Å)	u	$E_0(R_y)$	B (Gpa)
5.3325	10.5951	0.23047	-19303.1669	84.5581
5.32[8]	10.625	0.231[8]	-19303.10[8]	89.38[8]
5.36 [9]	10.711[9]			

Tab IV.1 : Paramètres structuraux du composé BeSiAs₂

a (Å)	c (Å)	u	$E_0(R_y)$	B (Gpa)
5.9616	10.5778	0.2919	-20044.91669	64.9782
5.954[9]	10.800[9]	0.286[9]		
5.956[10]	10.613[10]	0.290[10]		

Tab IV.2 : Paramètres structuraux du composé MgSiAs₂

IV.3.2 Propriétés électroniques

Il est bien établi que la structure de bande et les valeurs des gaps leur correspondants contribuent de manière fondamentale à la mise au point de matériaux de base pour la fabrication efficace de dispositifs.

Ainsi, les propriétés électroniques des matériaux de chalcopyrite MgSiAs₂ et BeSiAs₂ sont étudiées en termes de structures de bandes à l'équilibre et s'obtiennent à l'aide des paramètres optimisés de maille issus des propriétés structurales.

Le calcul de structure de bandes dans le code *wien2k* s'exécute en quatre étapes :

- **Création de fichier struct** : défini dans la section (IV.3.1.1).
- **L'initialisation** : défini dans la section (IV.3.1.1).
- **Le calcul du cycle scf** : on exécute le cycle scf (cycle auto cohérent ou self consistant) par la commande `run_scf` qui nous donne l'énergie totale calculée.

- **La création des structures de bande :** cette étape s'effectue à partir de la commande Tasks.

Ces structures de bande ainsi calculées en utilisant les approximations du potentiel MBJ, WC et PBE-GGA qui sont illustrées dans les figures IV.3 et IV.4.

Nos résultats indiquent que nos composés correspondent à des transitions directes de bande interdite de 0,92eV et 1,09eV pour les chalcopyrites BeSiAs₂ et MgSiAs₂ respectivement.

Comme les études précédentes [10,11], les maxima de la bande de valence (VB) et les minima de la bande de conduction (CB) se situent sur le même point de symétrie (Γ - Γ) dans la zone de Brillouin pour nos deux composés.

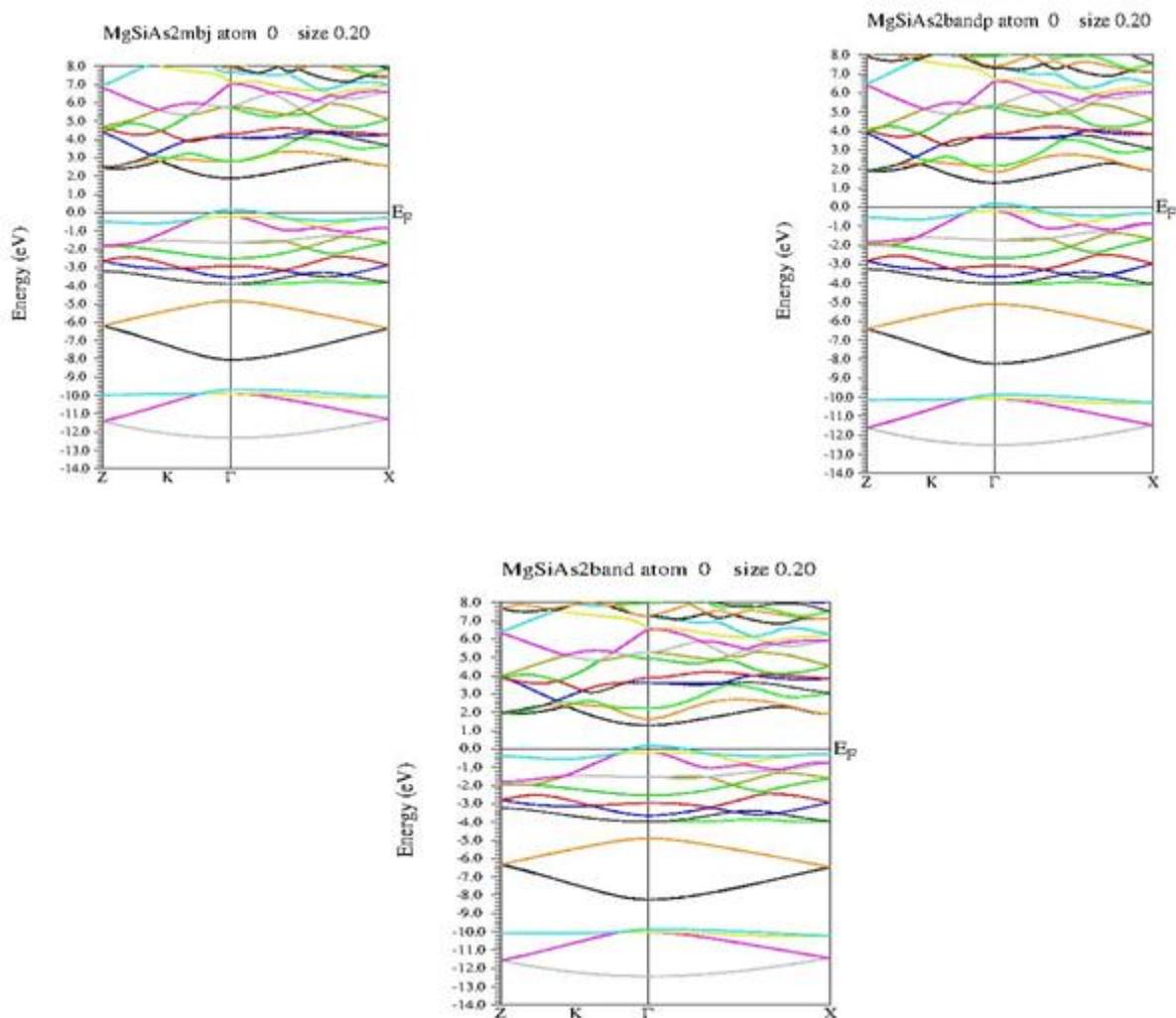


Fig IV.3 : Structure de bande du composé MgSiAs₂ en utilisant les méthodes MBJ, PBE et WC-GGA respectivement à P=0 GPa.

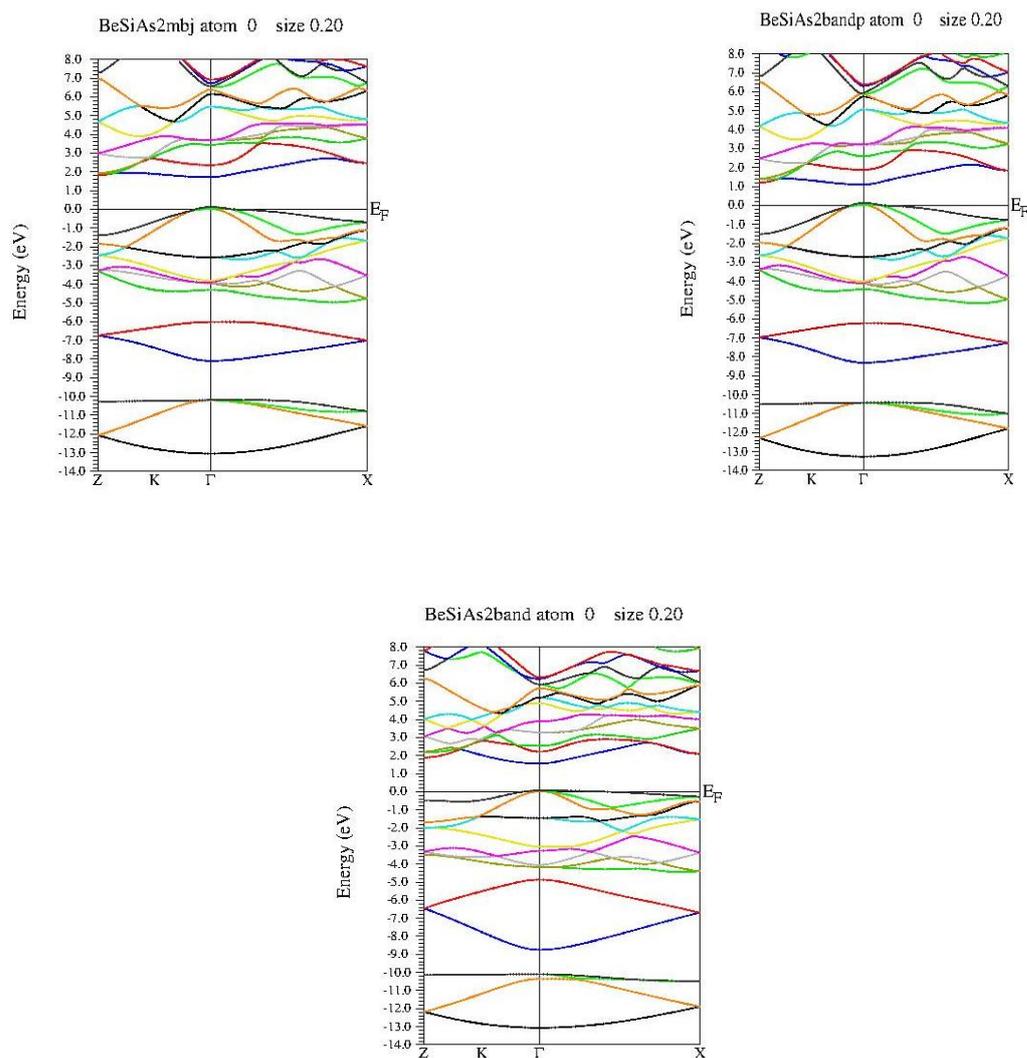


Fig IV.4 : Structures de bandes du composé BeSiAs₂ en utilisant les méthodes MBJ, PBE et WC-GGA respectivement à P=0 GPa.

Pour les différentes méthodes utilisées, on remarque que les valeurs des gaps obtenues sont proches des valeurs expérimentales, néanmoins les valeurs obtenues à partir de la méthode mbj est surestimée pour la chalcopyrite BeSiAs₂ et elle est plus proche de la valeur expérimentale concernant le composé MgSiAs₂.

Les valeurs des différents gaps obtenus sont résumées dans le tableau IV.3.

Tab IV.3 : Valeurs des Gaps des composés BeSiAs₂ et MgSiAs₂ en (eV).

Comps	E_g^{WC}	E_g^{PBE}	E_g^{mBJ}	E_g^{exp}
BeSiAs ₂	0.92471	0.97601	1.5769	1.1 [8]
	0.84 [10]	0.95 [10]	1.68 [9]	
MgSiAs ₂	1.09167	1.10055	1.73423	2.08 [8]
			1.95 [9]	

IV.3.4. Propriétés thermiques

IV.3.4.1 Introduction

L'étude de nos matériaux à des températures et pression élevées est très importante pour comprendre le comportement de nos composés face à des conditions extrêmes.

De plus, le calcul des différentes propriétés à des températures et pressions très élevées s'avère souvent difficile ou impossible expérimentalement, c'est pourquoi le modèle quasi-harmonique de Debye implémenté dans le code Gibbs[18] est utilisé afin de déterminer les propriétés thermiques des composés MgSiAs₂ et BeSiAs₂ à des températures variant de 0 à 1800K et des pressions comprises entre 0 et 21GPa.

IV.3.4.2 Présentation et discussion des résultats

A partir de la figure IV.5, on observe une légère diminution du module de compressibilité de 0K à 100K, cette diminution s'accroît pour les températures supérieures à 100K concernant les composés BeSiAs₂ et MgSiAs₂.

En comparant le comportement des deux composés, on note que le composé contenant du Be possède un module de compressibilité plus élevé, ce qui est en accord avec des études menées précédemment [19]. Par conséquent, on peut dire que le composé BeSiAs₂ est moins compressible que le composé MgSiAs₂.

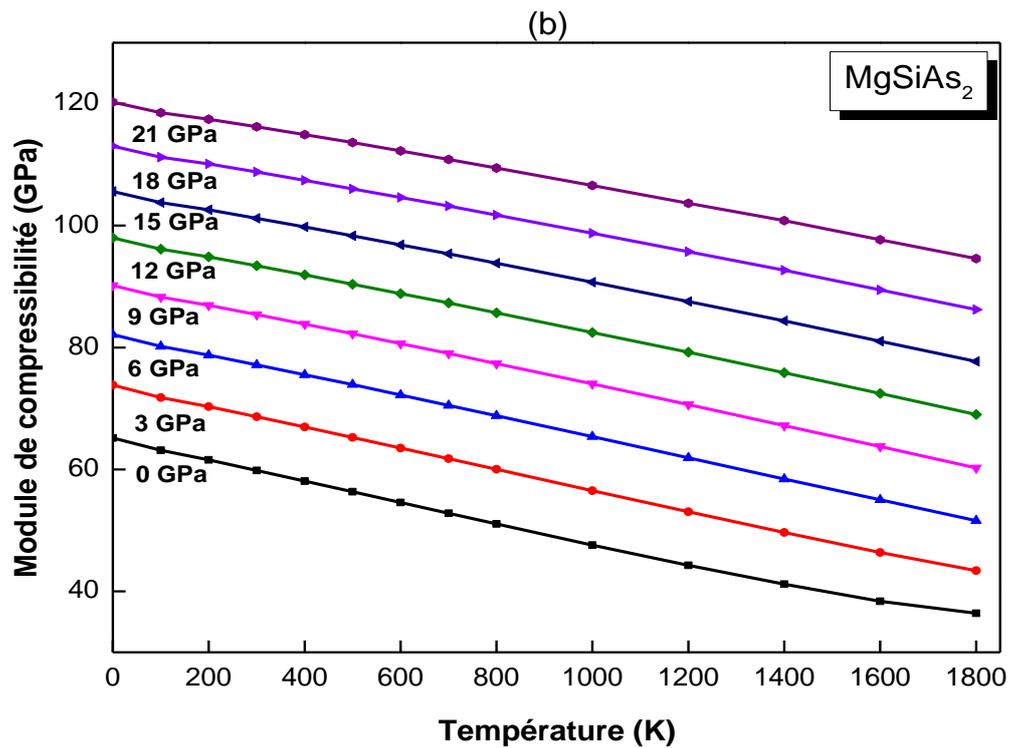
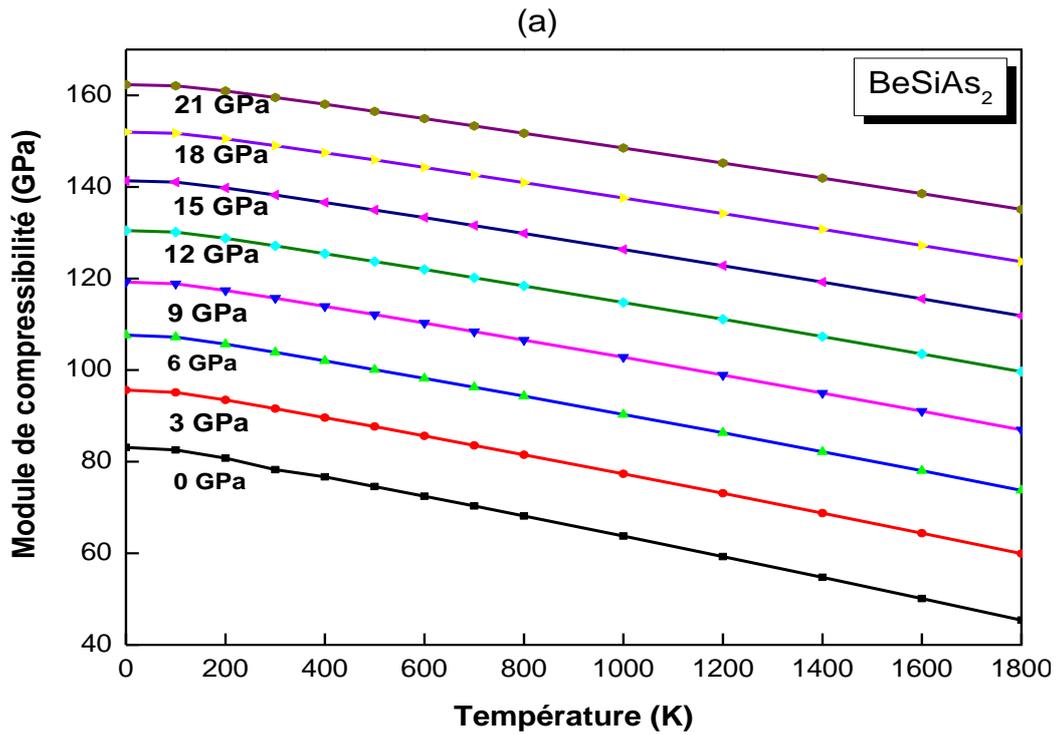


Fig IV.5 : Variation du module de compressibilité B en fonction de la température à différentes pressions pour les composés (a) BeSiAs₂ et (b) MgSiAs₂.

Comme le montre la figure IV.6, la température de Debye a été étudiée en fonction de la variation de la pression pour différentes températures. On constate que nos deux composés BeSiAs_2 et MgSiAs_2 présentent un comportement similaire, c'est-à-dire une augmentation de la température de Debye en fonction de l'augmentation de pression. Cependant, les valeurs de la température de Debye sont plus élevées pour le composé BeSiAs_2 .

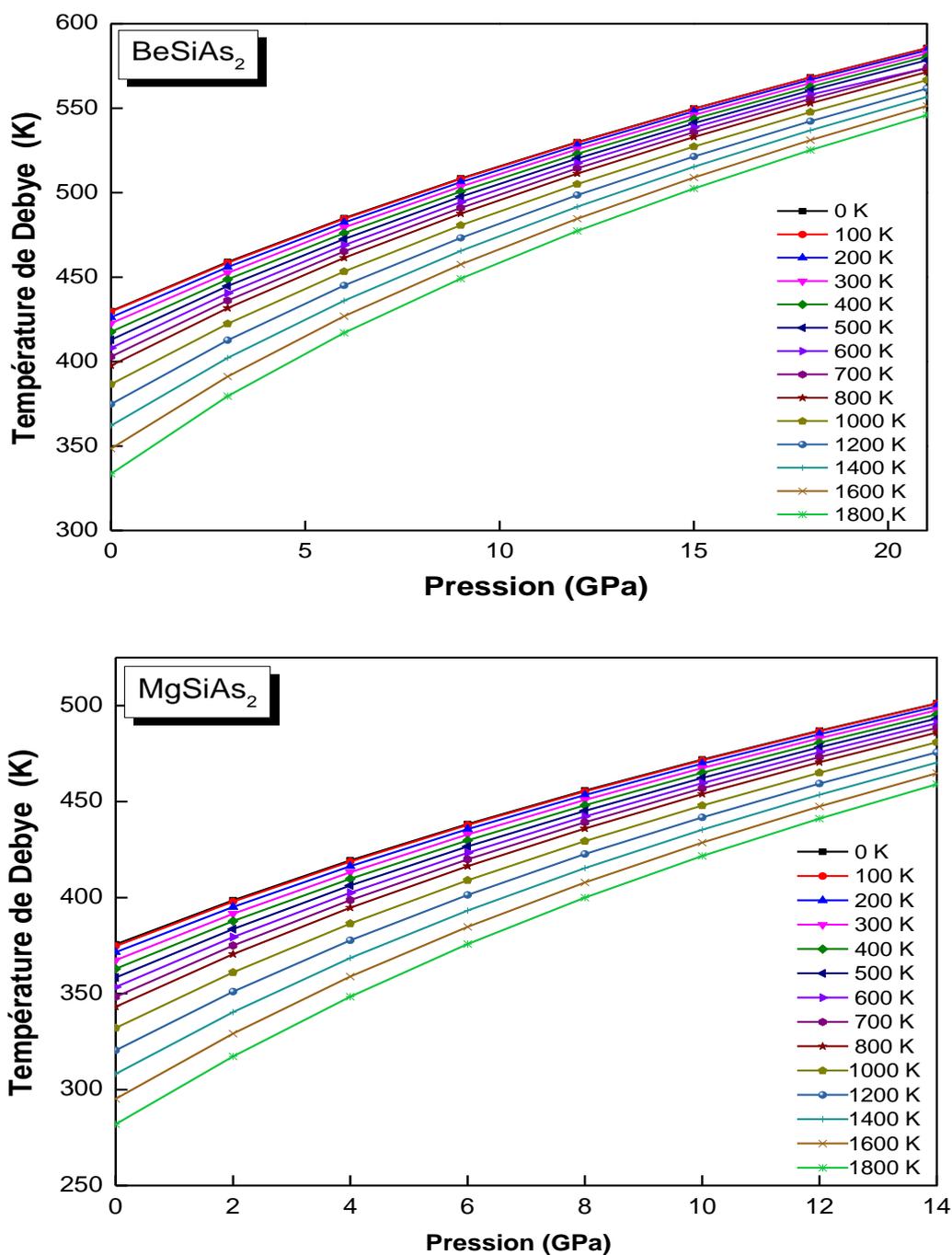


Fig IV.6 : Variation de la température de Debye Θ_D avec des pressions à différentes températures pour BeSiAs_2 et MgSiAs_2

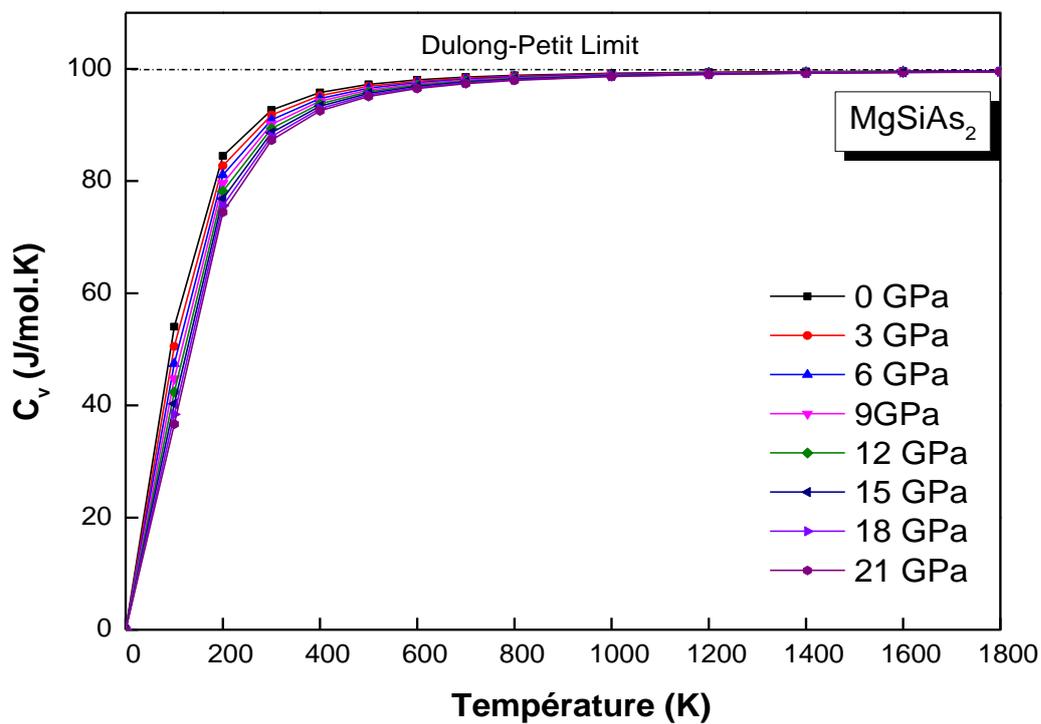
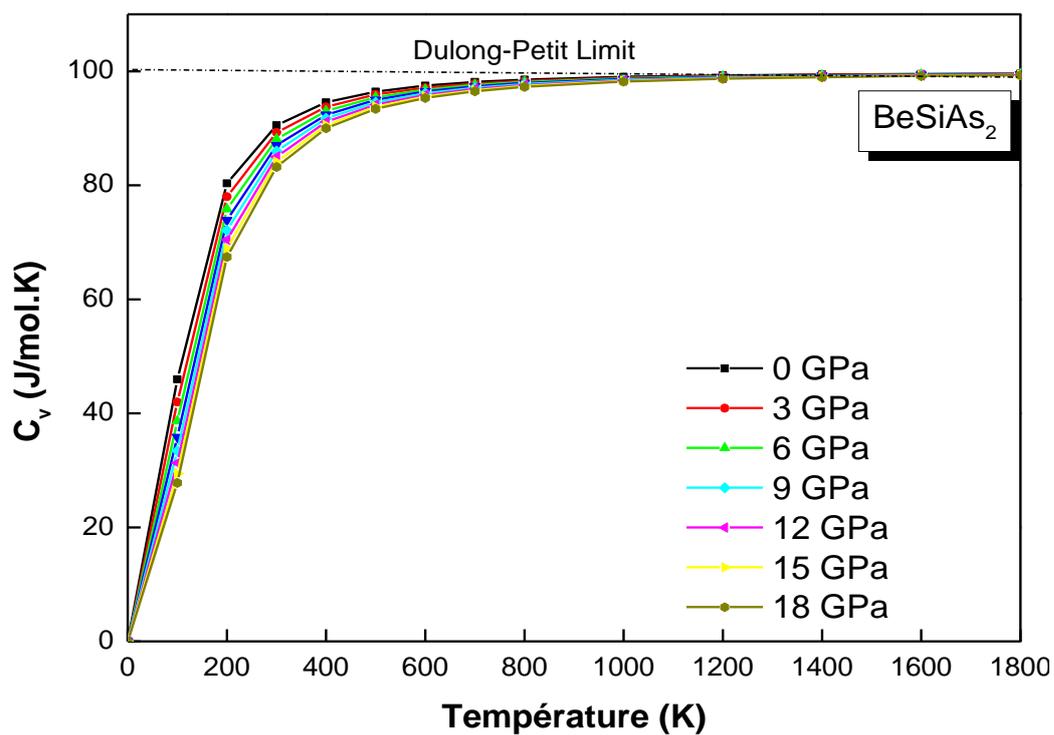


Fig IV.7 : Variation de la capacité calorifique C_v en fonction de la température à différentes pressions pour BeSiAs_2 et MgSiAs_2 .

D'après la figure IV.7 on observe qu'à des basses températures $T < 100\text{K}$, C_v augmente rapidement ; à des températures intermédiaires $100 < T < 200\text{K}$ C_v augmente moins vite et aux températures élevées $T > 300\text{K}$ C_v tend vers la limite de Dulong-Petit qui est en accord avec la valeur $3nR = 12R$ (99.77J/mol K) où n est le nombre d'atomes dans la molécule. En effet ceci signifie que C_v est proportionnelle à T^3 aux basses températures concordant avec l'approximation anharmonique du modèle de Debye [20], aux températures intermédiaires, la progression de C_v est gouvernée par la vibration du réseau atomique et aux températures élevées elle est en accord avec la limite de Dulong et Petit [21].

IV.4 Etude des chalcopyrites ternaires sous pression appliquée.

IV.4.1 Pression de transition

Avant de déterminer les propriétés structurales sous pression, nous avons déterminé la pression de transition, c'est à dire la pression pour laquelle nos composés changent de structure.

Les propriétés structurales auront ainsi pour limite de calcul ces pressions de transition déterminées.

Aussi, la structure la plus stable est pour laquelle l'enthalpie $H = E_0 + PV$ prend la valeur la plus faible. Dans les figures IV.8 et IV.9, on a déterminé respectivement les pressions de transition à $T=0$ pour lesquelles les composés BeSiAs_2 et MgSiAs_2 passent de la structure chalcopyrite à la structure cubique à faces centrées cfc. La structure cubique à faces centrées a le groupe d'espace de la structure NaCl et les positions atomiques sont $(0, 0, 0)$, $(0.25, 0.25, 0.25)$ et $(0.5, 0.5, 0.5)$.

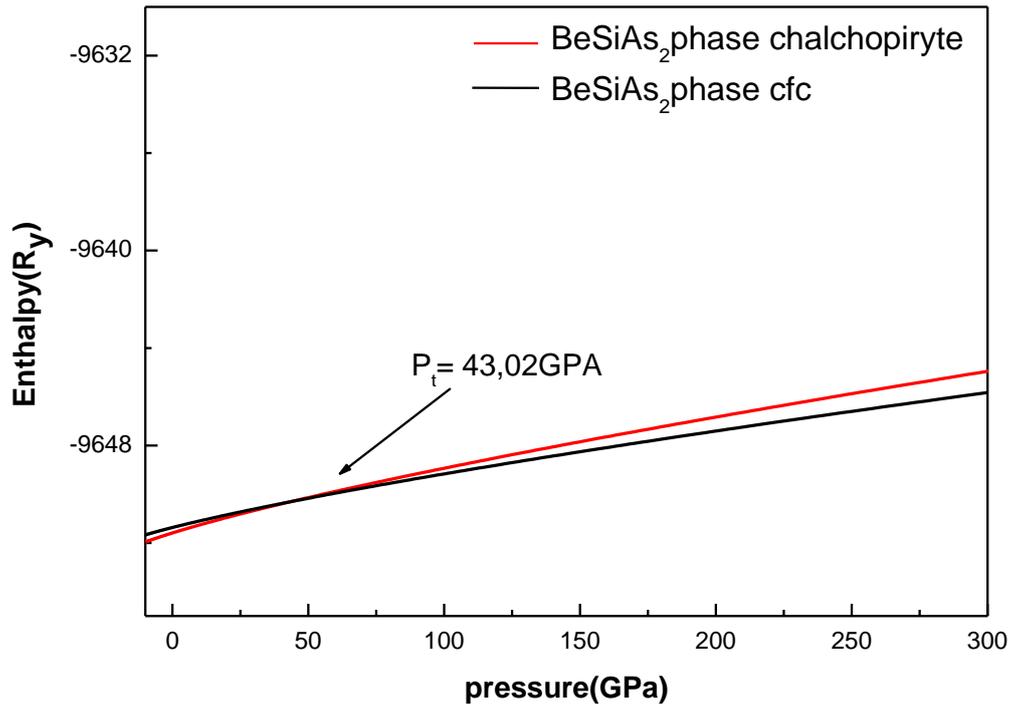


Fig IV.8 : Calcul de l'enthalpie en fonction pression P(GPa) pour le composé BeSiAs₂

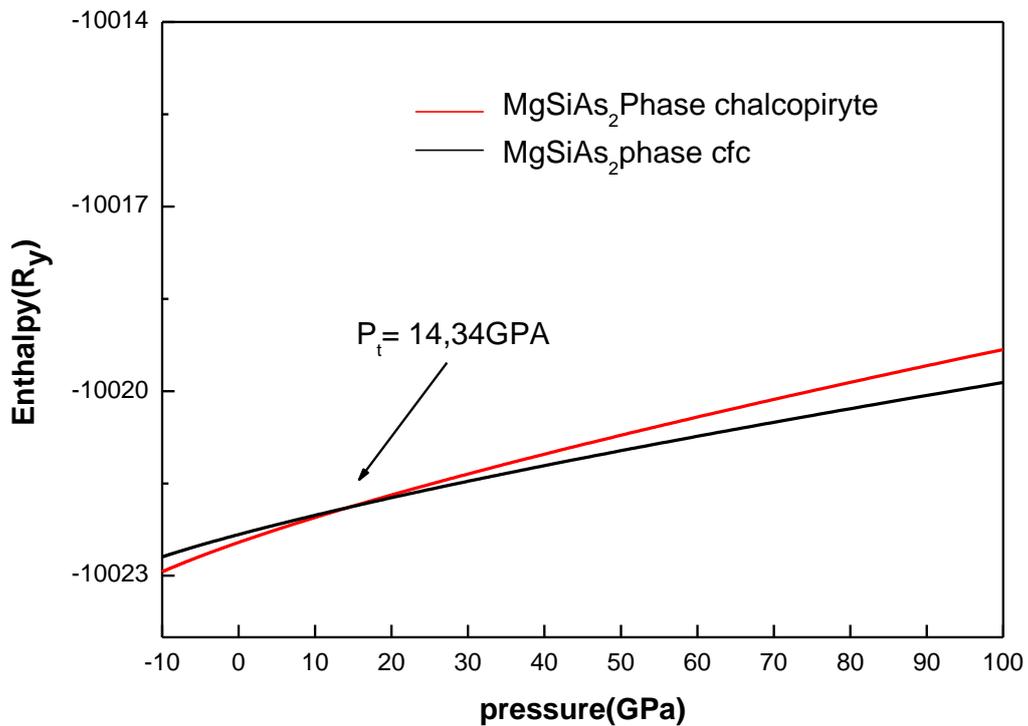


Fig IV.9 : Calcul de l'enthalpie en fonction de la pression P(GPa) pour le composé MgSiAs₂.

Nous voyons ainsi que la pression de transition pour le composé BeSiAs₂ est de 43.02GPa alors qu'elle atteint 14.34GPa pour le MgSiAs₂.

C'est pour cette raison que les propriétés de nos composés seront étudiées jusqu'à 36 et 15GPa pour le BeSiAs₂ et le MgSiAs₂ respectivement.

Cette transformation s'interprète par le fait que la structure de coordinance tétraédrique est grande comparativement par rapport à une structure de coordinance octaédrique. En conséquence, sous condition de compression, les atomes se rapprochent les uns des autres et atteignent une coordination octaédrique. Ceci est confirmé par des études effectuées précédemment [22,23].

IV.4.2 Propriétés structurales sous pression

A partir de l'équation d'état de Murnaghan [7] une relation directe entre les paramètres structuraux et la pression est déduite.

$$P(V) = \frac{B_0}{B_0'} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{B_0'} - 1 \right] \quad (\text{IV.2})$$

$$V = \frac{V_0}{\left(1 + \frac{B_0' P}{B_0}\right)^{1/B_0'}} \quad (\text{IV.3})$$

$$\frac{a^2 c}{2} = \frac{V_0}{\left(1 + \frac{B_0' P}{B_0}\right)^{1/B_0'}} \quad (\text{IV.4})$$

Où a et c désignent les paramètres structuraux

V_0 , P, B_0 , B_0' désignent respectivement le volume d'équilibre, la pression, le module de compressibilité et sa dérivée.

Dans le but d'étudier les propriétés de nos chalcopyrites sous différentes pressions, nous avons calculé le rapport c/a à volume constant en utilisant l'équation (IV.3), puis optimiser les valeurs de a et c en suivant les étapes d'optimisations décrites dans la section IV.3.1.1.

Les résultats obtenus sont reportés dans les tableaux IV.4 et IV.5.

Tab IV.4 Paramètres cristallins du composé BeSiAs₂ en fonction de la pression.

P(GPa)	u	B(GPa)	a (Å)	c (Å)
6	0.227299	84.44	5.2162	10.4079
12	0.224932	85.11	5.1435	10.1929
18	0.226466	85.94	5.0621	10.0820
24	0.221768	86.88	5.0112	9.9628
30	0.220491	87.65	4.9711	9.8244
36	0.219304	88.05	4.9295	9.7285

Tab IV.5 Paramètres cristallins du composé MgSiAs₂ en fonction de la pression.

P(GPa)	u	B(GPa)	a (Å)	c (Å)
3	0.285891	65.34	5.9360	10.2455
6	0.285409	65.55	5.9457	9.8699
9	0.285767	66.92	6.0231	9.3418
12	0.286359	67.34	6.0994	8.8807
15	0.286565	68.35	6.1438	8.5583

D'après les tableaux IV.4 et IV.5, on constate une augmentation des valeurs calculées du module de compressibilité des deux composés avec l'augmentation de la pression, ce qui signifie que leur compressibilité diminue avec l'augmentation de la pression.

Concernant les paramètres de réseau, on observe pour le composé BeSiAs₂ une diminution de a et c avec l'augmentation de la pression signifiant une diminution du volume unitaire V_0 .

Ce comportement relie ainsi le module de compressibilité B et V_0 de la manière suivante $B \propto V_0^{-1}$.

Pour le composé MgSiAs₂, nous avons observé une augmentation de la constante de réseau a avec une légère diminution de c avec l'augmentation de la pression, cependant le volume de la cellule unitaire est toujours décroissant par rapport à l'augmentation de la pression. La relation liant B et V_0 selon $B \propto V_0$ reste ainsi vérifiée.

IV.4.3 Propriétés électroniques sous pression appliquées.

Lorsque des pressions successives sont appliquées, la simulation à travers le code Wien en utilisant la méthode WC-GGA afin de déterminer le potentiel d'échange et corrélation indiquent une diminution des Gaps électroniques en fonction de la pression pour les deux composés comme le montre les figures IV.10 et IV.11. De plus, on constate aussi que nos composés deviennent pratiquement semi-métalliques à partir de la pression 15Gpa pour le MgSiAs_2 , et 36GPa pour le BeSiAs_2 . Ceci est proche des calculs reportés sur les figures IV.8 et IV.9 sur lesquelles la pression de transition indique un passage de la structure chalcopyrite vers la structure fcc, ce qui montre que cette dernière structure donne le caractère semi-métallique à nos composés.

Sachant que la longueur d'onde λ est donnée par la relation $\lambda = hc/Eg$, on trouve après calcul que cette dernière est comprise entre $1.42\mu\text{m}$ et $0.44\mu\text{m}$ pour des pressions variant entre 3 et 15GPa pour le MgSiAs_2 .

Concernant le composé BeSiAs_2 , les valeurs des longueurs d'onde varient entre 1.55 et $6.6\mu\text{m}$ pour un intervalle de pressions variant entre 6 et 36GPa.

L'important intervalle de longueurs d'ondes obtenu pour les différentes pressions appliquées nous ouvre une vaste gamme d'applications allant de l'infrarouge aux micro-ondes.

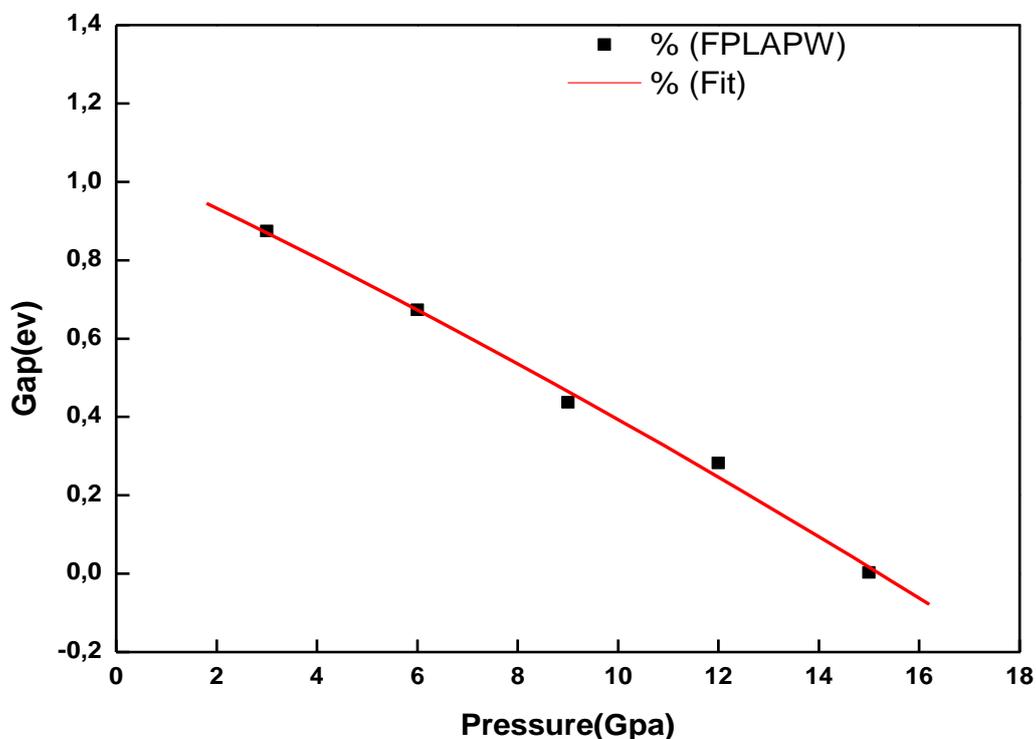


Fig IV.10 : Energie du Gap en fonction de la pression pour le composé MgSiAs_2

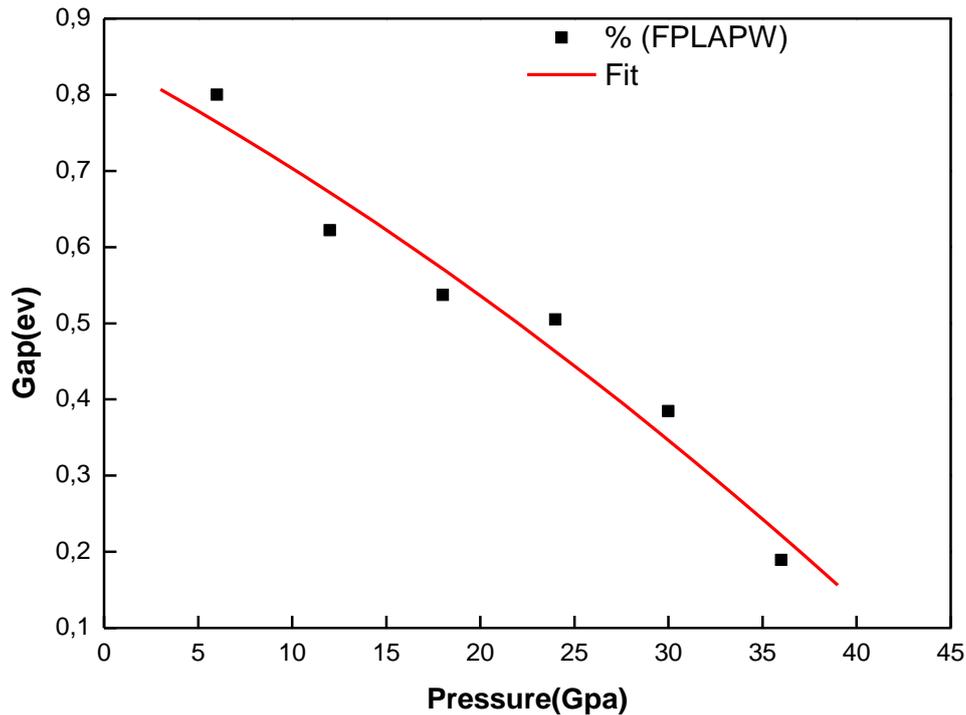


Fig IV.11 : Energie du Gap en fonction de la pression pour le composé BeSiAs₂

Afin de calculer les différents coefficients de la pression p , on a fité $E_g(p)$ sous forme de fonction quadratique telle que :

$$E(p) = E(0) + B \cdot p + C \cdot p^2$$

Où $E(0) = 1.055$ $B = -0.06$ $C = -.04 \cdot 10^{-4}$ pour le MgSiAs₂.

Et $E(0) = 0.847$ $B = -0.01$ $C = -1.13 \cdot 10^{-4}$ pour le BeSiAs₂.

En effet, vu les très faibles valeurs de C , on peut conclure que E_g varie de manière linéaire en fonction de la pression et ceci concernant les deux composés.

IV.5 Etude des propriétés des Chalcopyrites dopés

IV.5.1 Propriétés structurales

En premier lieu, nous avons calculés les propriétés structurales de nos alliages BeSi_{1-x}Ge_xAs₂ et MgSi_{1-x}Sn_xAs₂. Nous avons ainsi dopés respectivement nos deux composés avec des atomes de germanium et d'étain figurant dans la quatrième colonne du tableau périodique et substituant les atomes de silicium dans chacun des cas.

Les alliages ont été modélisés sous des concentrations respectives de 0.25, 0.50 et 0.75 avec l'utilisation de super cellules de structures primitives reproduites avec 16 atomes par cellule

unitaires. Les résultats des paramètres de réseau a et c obtenus pour les deux alliages sont représentés à travers les figures IV.12 et IV.13. Quant aux positions atomiques des éléments présents dans les deux alliages en fonction de la concentration, ils sont représentés dans les tableaux IV.6 et IV.7. Faute de données expérimentales ou théoriques, nous nous sommes contentés d'utiliser nos résultats seulement.

Concernant l'alliage $\text{MgSi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{As}_2$, on remarque une nette augmentation du paramètre c en fonction de la concentration, ceci est certainement dû à la grande taille de l'atome Sn par rapport au Si et à sa position dans la cellule. Pour l'alliage $\text{BeSi}_{1-x}\text{Ge}_x\text{As}_2$, nous constatons que les paramètres structuraux ne sont pas beaucoup affectés par le remplacement des atomes de Si avec ceux de Ge.

Tab IV.6 : Positions atomiques en fonction de la concentration pour l'alliage $\text{MgSi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{As}_2$.

Concentrations			
Atomes		0.50	0.75
Mg	(0.5, 0.0, 0.75) (0.0, 0.5, 0.24) (0.5, 0.5, 0.0) (0.0, 0.0, 0.5)	(0.5, 0, 0.75) (0, 0.5, 0.24) (0.5, 0.5, 0.0) (0.0, 0.0, 0.5)	(0.5, 0, 0.75) (0, 0.5, 0.24) (0.5, 0.5, 0.0) (0.0, 0.0, 0.5)
Si	(0, 0.5, 0.75) (0.5, 0, 0.24) (0.5, 0.5, 0.5)	(0, 0.5, 0.75) (0.5, 0, 0.24)	(0.0, 0.0, 0.0)
Sn	(0.0, 0.0, 0.0)	(0.5, 0.5, 0.5) (0.0, 0.0, 0.0)	(0.0, 0.5, 0.75) (0.5, 0.0, 0.24) (0.5, 0.5, 0.5)
As	(0.72, 0.23, 0.88) (0.23, 0.27, 0.11) (0.27, 0.76, 0.88) (0.76, 0.72, 0.11) (0.74, 0.78, 0.62) (0.78, 0.25, 0.37) (0.25, 0.21, 0.62) (0.21, 0.74, 0.37)	(0.72, 0.23, 0.88) (0.23, 0.27, 0.11) (0.27, 0.76, 0.88) (0.76, 0.72, 0.11) (0.74, 0.78, 0.62) (0.78, 0.25, 0.37) (0.25, 0.21, 0.62) (0.21, 0.74, 0.37)	(0.72, 0.23, 0.88) (0.23, 0.27, 0.11) (0.27, 0.76, 0.88) (0.76, 0.72, 0.11) (0.74, 0.78, 0.62) (0.78, 0.25, 0.37) (0.25, 0.21, 0.62) (0.21, 0.74, 0.37)

Tab IV.7 : Positions atomiques en fonction de la concentration pour l'alliage $\text{BeSi}_{1-x}\text{Ge}_x\text{As}_2$.

Atomes	Concentrations		
		0.50	0.75
Be	(0.5, 0, 0.75) (0, 0.5, 0.24) (0.5, 0.5, 0) (0.0, 0.0, 0.5)	(0.5, 0, 0.75) (0, 0.5, 0.24) (0.5, 0.5, 0.0) (0.0, 0.0, 0.5)	(0.5, 0, 0.75) (0, 0.5, 0.24) (0.5, 0.5, 0.0) (0.0, 0.0, 0.5)
Si	(0, 0.5, 0.75) (0.5, 0, 0.24) (0.5, 0.5, 0.5)	(0, 0.5, 0.75) (0.5, 0, 0.24)	(0.0, 0.0, 0.0)
Ge	(0.0, 0.0, 0.0)	(0.5, 0.5, 0.5) (0.0, 0.0, 0.0)	(0, 0.5, 0.75) (0.5, 0, 0.24) (0.5, 0.5, 0.5)
As	(0.72, 0.23, 0.88) (0.23, 0.27, 0.11) (0.27, 0.76, 0.88) (0.76, 0.72, 0.11) (0.74, 0.78, 0.62) (0.78, 0.25, 0.37) (0.25, 0.21, 0.62) (0.21, 0.74, 0.37)	(0.72, 0.23, 0.88) (0.23, 0.27, 0.11) (0.27, 0.76, 0.88) (0.76, 0.72, 0.11) (0.74, 0.78, 0.62) (0.78, 0.25, 0.37) (0.25, 0.21, 0.62) (0.21, 0.74, 0.37)	(0.72, 0.23, 0.88) (0.23, 0.27, 0.11) (0.27, 0.76, 0.88) (0.76, 0.72, 0.11) (0.74, 0.78, 0.62) (0.78, 0.25, 0.37) (0.25, 0.21, 0.62) (0.21, 0.74, 0.37)

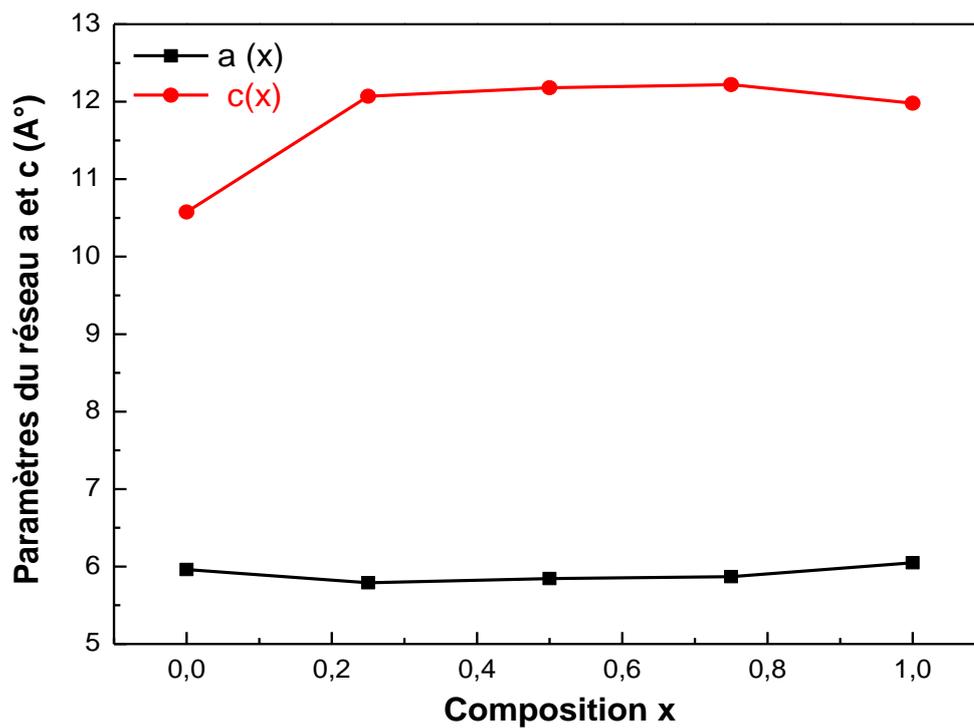
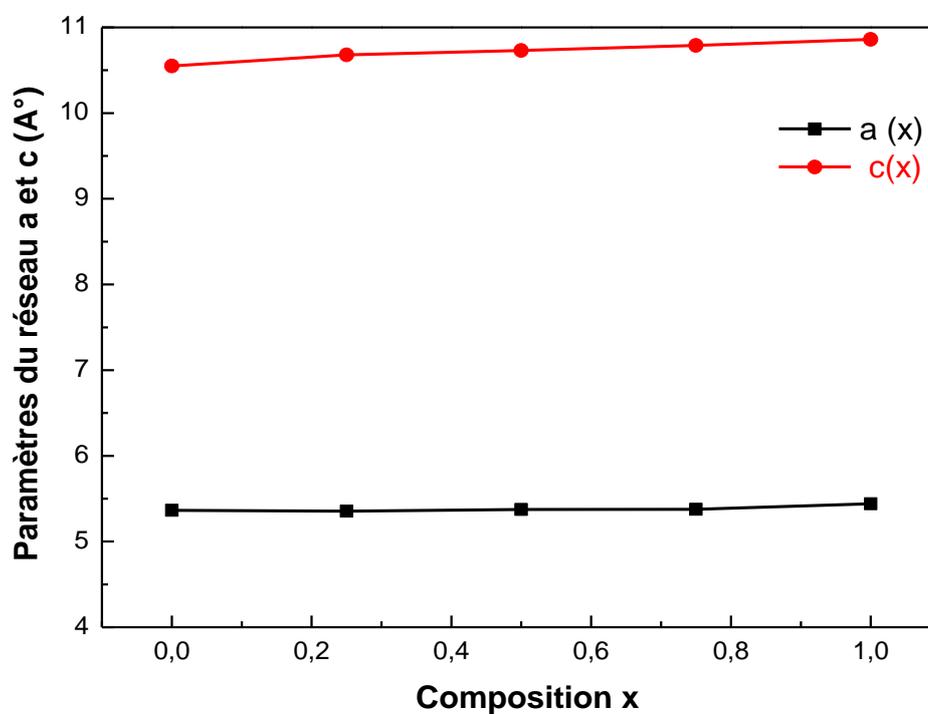


Fig IV.12 Variation des paramètres a et c en fonction de la concentration pour l'alliage $\text{MgSi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{As}_2$



FigIV.13 Variation des paramètres a et c en fonction de la concentration pour l'alliage $\text{BeSi}_{1-x}\text{Ge}_x\text{As}_2$

IV.6 Propriétés électroniques

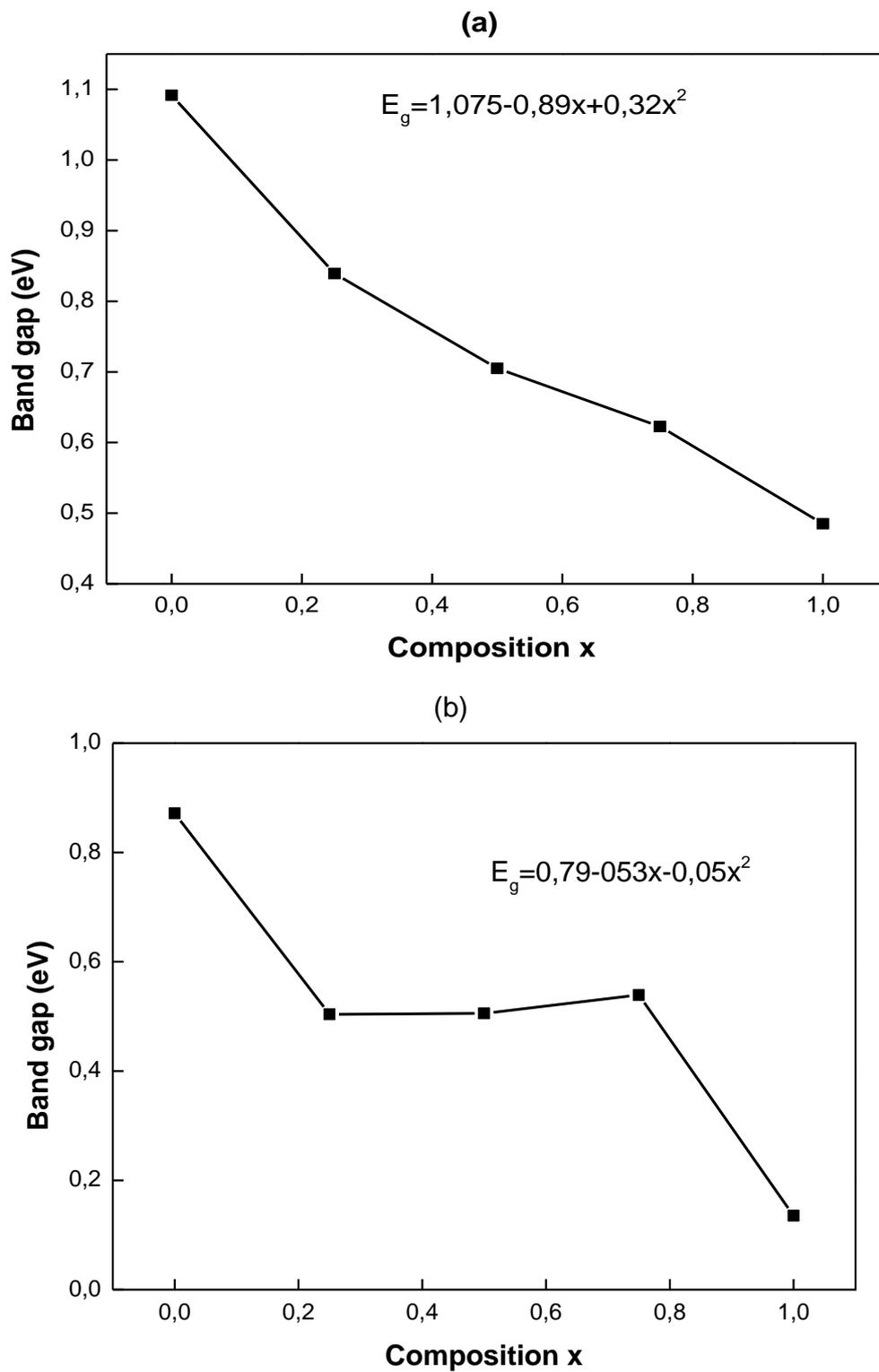


Fig IV.14 : E_g en fonction de la concentration pour les alliages $MgSi_{1-x}Sn_xAs_2$ (a) et $BeSi_{1-x}Ge_xAs_2$ (b)

La figure IV.14 illustre la variation de E_g en fonction de la composition. Il est clair que l'énergie du gap diminue en fonction de la concentration pour les deux alliages. Les valeurs maximales de E_g sont de 1.09 et 0.87eV correspondant respectivement au $MgSiAs_2$ et $BeSiAs_2$. Quant aux valeurs minimales elles sont de 0.49 et 0.14eV correspondant respectivement aux composés $MgSnAs_2$ et $BeGeAs_2$.

La valeur de E_g est ainsi comprise entre 0.49 et 1.09eV pour le $MgSiAs_2$ et de 0.14 à 0.87eV pour le $BeSiAs_2$.

Ce qui nous permet d'ajuster le dopage de nos deux composés afin de diversifier leurs utilisations selon les différents domaines d'utilisation souhaités.

Références

- [1] O.K. Anderson, Phys. Rev. B **42**, 3060 (1975).
- [2] H.-C. Hsueh, J.R. Maclean, G.Y. Guo, M-H. Lee, S.J. Clark, G.J. Ackland, and J. Crain, Phys. Rev. B **51**, 12216 (1995).
- [3] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B **136**, 864 (1964).
- [4] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. A **140**, 1133 (1965).
- [5] Z. Wu and R.E. Cohen, Phys. Rev. B **73**, 235116 (2006).
- [6] J.P. Perdew, S. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [7] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **30** (1944), 5390.
- [8] S.C Erwin and I.Zutic, Nat Meter **3**, 410 (2004)
- [9] V.L Shaposnikov, Physical Review B **85**, 205201 (2012)
- [10] S.Fahad and G.Murtaza/J.of Alloys and compounds **646** (2015)
- [11] F. Boukabrine , F. Chiker, Optical Materials **54** (2016) 200–206
- [12] J.S. Tell, Phys. Rev. **104**, (1956) 1760.
- [13] L.D. Landau, E.M. Lifshitz, Electrodynamics in Continuous Media, Pergamon Press, Oxford, (1960).
- [14] H.A. Kramers, Collected Science Papers, North Holland, Amsterdam, (1956) 333.
- [15] R.De.L. Kronig, J. Opt. Soc. Am. **12**, (1926) 547
- [16] R. Del Sole, R. Girlanda, *Physical Review B* **1993**, *48*, 11789.
- [17] P. Puschnig, C. Ambrosch-Draxl, *Physical Review B* **1999**, *60*, 7891.
- [18] M.A. Blanco, E. Francisco, and V. Luan~a, Comput. Phys. Commun. **158**, 57 (2004).

- [19] S. Benlamri, M. Boukhtouta, Journal of electronic materials, Vol. 47, No. 3, 2018
- [20] P. Debye, Phys 39 (1912) 789.
- [21] A.T. Petit, P.L. Dulong, Ann. Chin. Phys. 10 (1819) 395.
- [22] A. Werner, D.H. Hocheimer, A. Jayaraman, Phys. Rev. B 23 (1981) 3836.
- [23] A. Abdellaoui, M. Ghaffour, M. Bouslama, S. Benalia, A. Ouerdane, B. Abidri, Y.Monteil, J.Alloys.Compnd.487 (2009) 206-213.

Conclusion générale

Conclusion générale

Le présent travail est une étude ab-initio des propriétés structurales, électroniques et thermiques des semi-conducteurs à structures chalcopyrite BeSiAs_2 et MgSiAs_2 sous les conditions ambiantes et sous différentes pressions appliquées d'une part, et la variation des paramètres structuraux et électroniques de nos deux composés chalcopyrites lors de leur dopage avec les éléments de Sn et Ge d'autre part.

L'étude a été réalisée en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) basée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT. Les paramètres structuraux ont été calculés en utilisant l'approximation WC-GGA, tandis que l'énergie du Gap a été calculée par trois approximations différentes étant MBJ, PBE et WC-GGA. Les paramètres de réseau, le rapport c/a , le paramètre interne u et le module de compressibilité sont en accord raisonnable avec les données expérimentales et théoriques disponibles dans la littérature. Notons que la concordance de nos résultats ne concerne que les composés non dopés et dans les conditions normales.

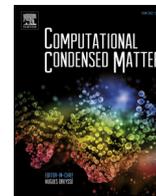
Egalement, l'étude a montré que lorsque la pression augmente, le module de compressibilité augmente aussi alors que le volume de la cellule unitaire diminue. Une transition de phase s'est produite à partir de la structure chalcopyrite vers la structure FCC à 14.34 et 43.02 GPA pour les composés MgSiAs_2 et BeSiAs_2 respectivement. Les structures de bande étudiées pour nos deux composés ont révélé la présence d'un Gap fondamental direct Γ - Γ . Une diminution linéaire du Gap a été constatée avec l'augmentation de la pression.

Afin d'étudier l'effet de la température et de la pression sur le module de compressibilité, la température de Debye et la capacité calorifique, l'approche quasi-harmonique du modèle de Debye a été utilisée et les résultats obtenus ont été discutés.

Dans la dernière partie de la thèse, nous avons étudié le comportement de nos deux chalcopyrites en les dopants avec des atomes d'étain Sn et de Germanium Ge obtenant ainsi les alliages $\text{MgSi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{As}_2$ et $\text{BeSi}_{1-x}\text{Ge}_x\text{As}_2$. En variant les concentrations de 0 à 1 par pas de 0.25, on a constaté une variation plus accentuée des paramètres structuraux du composé dopé avec des atomes d'étain Sn ce qui est en relation avec la taille des atomes. On a remarqué aussi une baisse de la valeur des Gaps pour les deux alliages par rapport à la concentration, variant de 1.09 à 0.49 eV pour le $\text{MgSi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{As}_2$ et de 0.87 à 0.14 eV concernant le $\text{BeSi}_{1-x}\text{Ge}_x\text{As}_2$,

cependant la nature des Gaps directs Γ - Γ reste inchangée pour toutes les concentrations considérées.

ANNEXE



Pressure effect on the structural, electronic, and thermal properties of chalcopyrite compounds MgSiAs_2 and BeSiAs_2

M. Amrani ^a, S. Ghemid ^a, H. Meradji ^{a,*}, S. Benayache ^b, Y. Megdoud ^a, R. Ahmad ^{c,d}, R. Khenata ^e

^a Laboratoire LPR, Département de Physique, Faculté des Sciences, Université Badji Mokhtar, Annaba, Algeria

^b Research Center in Industrial Technologies CRTI, P.O. Box 64, Cheraga Algiers, Algeria

^c Centre for High Energy Physics, University of the Punjab, Quaid-e-Azam Campus, Lahore, 54590, Pakistan

^d Department of Physics, Faculty of Science, Universiti Teknologi Malaysia (UTM), 81310 Johor Bahru, Johor, Malaysia

^e Laboratoire de Physique Quantique de la Matière et de la Modélisation Mathématique (LPQ3M), Université de Mascara, Mascara, 29000, Algeria

ARTICLE INFO

Article history:

Received 19 June 2020

Received in revised form

22 October 2020

Accepted 27 October 2020

Keywords:

FP-LAPW

Band gap

Chalcopyrite

Transition pressure

Thermal properties

ABSTRACT

The structural, electronic, and thermal properties of the BeSiAs_2 and MgSiAs_2 chalcopyrite compounds have been investigated using the full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method. The exchange-correlation part of the potential is treated within the Wu and Cohen generalized gradient approximation (WC-GGA). Moreover, Tran and Blaha modified Becke-Johnson (TB-mBJ) scheme is also applied for electronic properties. Our calculated ground-state properties, including the lattice constants, internal parameters, and the bulk moduli are found in reasonable agreement with the available data. The computed band structures reveal a direct bandgap semiconducting nature of both compounds. The thermodynamic properties are also predicted through the quasi-harmonic Debye model. We also analyze the effect of pressure on the structural phase transition and the electronic properties, besides investigating the effect of temperature and pressure on the bulk modulus, heat capacities, and the Debye temperatures of the title materials.

© 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Chalcopyrite materials are attracting considerable attention because they are showing versatile potential for diverse technological applications including harvesting the solar energy and miniaturization of the electronic components [1–4]. The most important applications of these compounds are in non-linear optics process including the second harmonic generation [5]. Not only this, but these compounds also show their potential for thermoelectric modules [6] and form an essential group of semiconductor materials with a variety of structural, electrical, and optical properties [7]. Besides showing unique and flexible aforesaid properties, these materials have also shown their potential for solar cell technology [8], photovoltaic detectors, modulators, optical filters [9], and electroluminescent diodes [10].

Chalcopyrite compounds can be doped with many types of impurities, including magnetic impurities, for designing diluted

magnetic semiconductors (DMS) materials - a new class of materials for futuristic technology called spintronics [11] and optoelectronic devices [12]. Owing to their great potential for the state of technologies, in this study, we investigate MgSiAs_2 and BeSiAs_2 chalcopyrite compounds. To our best of knowledge, there is no experimental study yet reported in the literature about these compounds. It may be due to the complex manipulation of the atoms of the involving elements or the toxicity factor of the beryllium atoms. However, some theoretical studies are found in the literature on these compounds executed with different methodologies [13–19] related to their different properties. The purpose of this work is two-fold: at first, we perform calculations on their structural, electronic, and thermal properties at their ambient conditions, and then extend this study for analyzing the effect of pressure on their structural, electronic, and thermal properties. To perform this study, the first-principles method framed within DFT was used. The paper is organized as follows: Section 2 describes the method of computations. The results and discussion along with derived conclusions from it are given in Sections 3. The conclusion of the study is drawn in Section 4.

* Corresponding author.

E-mail address: hmeradji@yahoo.fr (H. Meradji).

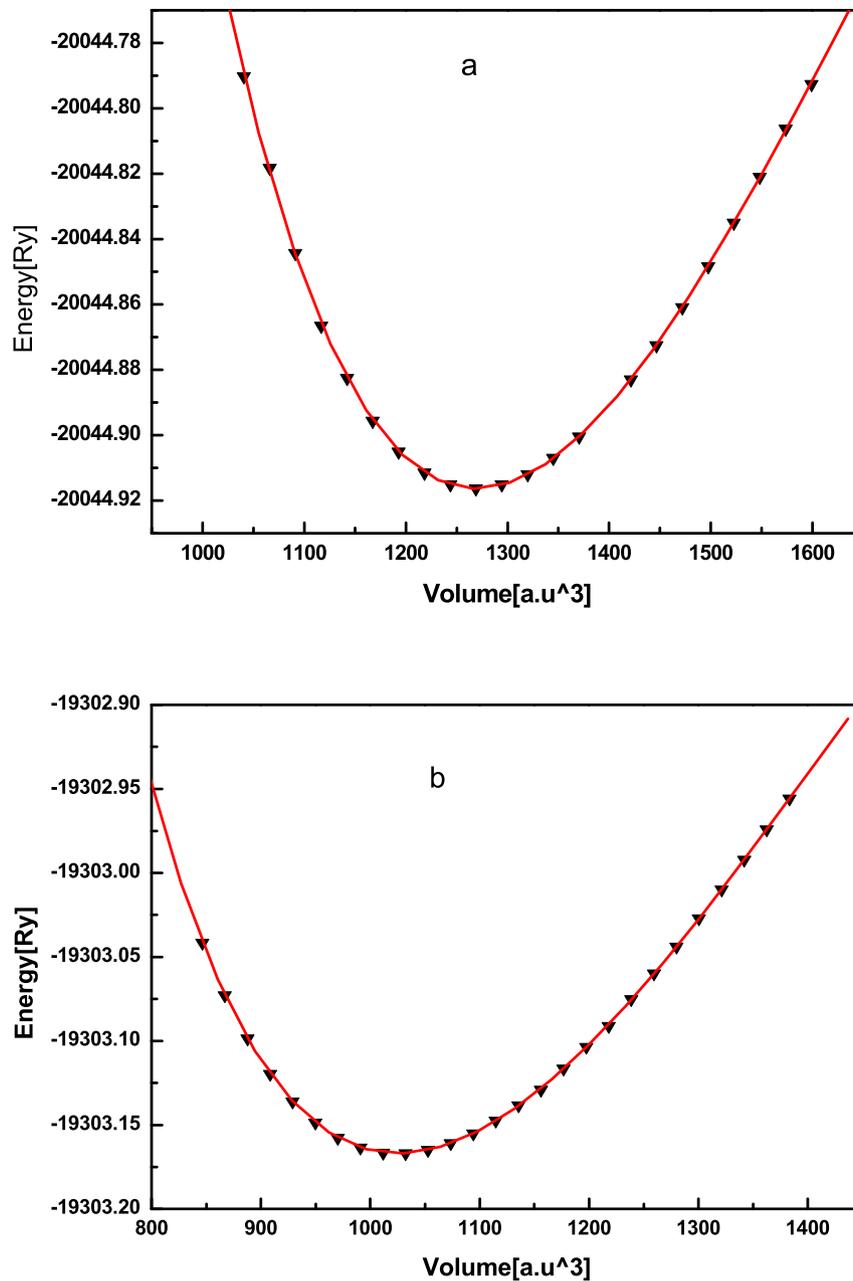


Fig. 1. Variation of energy as a function of volume for (a) MgSiAs₂ and (b) BeSiAs₂.

Table 1
Structural equilibrium parameters, *a*, *c*, *u*, and *B* calculated using the WC-GGA scheme.

	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>u</i>	<i>E</i> ₀ (Ry)	<i>B</i> (GPa)
BeSiAs ₂					
This work	5.332	10.595	0.230	-19303.166	84.558
Ref [28]	5.32	10.625	0.231	-19303.10	89.38
Ref [15]	5.36	10.711	0.231		
MgSiAs ₂					
This work	5.961	10.577	0.291	-20044.916	64.978
Ref [15]	5.954	10.800	0.286		
Ref [29]	5.94	10.59	0.286	63.109	
Ref [13]	5.874	10.847	0.287	63.12	

2. Computational details

In this study, first-principles computations were performed by employing DFT based FP-LAPW methodology which is incorporated in WIEN2k computational code [20–23]. To carry out the total

Table 2
Structural parameters of BeSiAs₂ compound at different pressures.

<i>P</i> (GPa)	<i>u</i>	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å) <i>B</i> (GPa)
6	0.227	5.216	10.407 84.44
12	0.225	5.143	10.192 85.11
18	0.226	5.062	10.082 85.94
24	0.221	5.011	9.962 86.88
30	0.220	4.971	9.824 87.65
36	0.219	4.929	9.728 88.05

Table 3
Structural parameters of MgSiAs₂ compound at different pressures.

P(GPa)	u	a (Å)	c(Å)	B(GPa)
3	0.286	5.936	10.245	65.34
6	0.285	5.945	9.869	65.55
9	0.285	6.023	9.342	66.92
12	0.286	6.099	8.880	67.34
15	0.286	6.143	8.558	68.35

energy calculations of the crystalline materials under investigation, the exchange-correlation energy/potential functional part is evaluated at the level of WC-GGA [24]. Besides this, TB-mBJ exchange potential approach in combination with GGA for correlation contribution is used [25,26] to obtain more precise results for the electronic band structure and band gap energy values for the studied compounds. In this method of computation, the crystal unit cell is divided into the interstitial region (IR) and muffin tin (MT) like atomic spheres centered at atomic positions. In the interstitial region, the basis set is expanded in terms of plane waves, whereas, inside the MT spheres, the basis set is expanded as a linear combination of atomic-like wave functions (radial functions) multiplied with spherical harmonics. On a similar line, charge density and potential are treated in both regions of the unit cell. However, the expansion of the spherical harmonics was cut-off using the values of $R_{MT}K_{max} = 8$, where K_{max} represents the maximum value of reciprocal lattice vector in the first Brillouin zone in the reciprocal space and R_{MT} is the average radii of the atomic like spheres centered at atomic nuclei. The expansion of the spherical harmonics is considered up to the maximum value of angular momentum $l_{max} = 10$. As no shape approximation is made, all the electrons including core electrons are considered, hence called all electrons/full potential methods. Moreover, core electrons are treated fully relativistically, and the relativistic effects are computed by considering the potential spherically symmetric and solving the radial Dirac equation numerically. On the other hand, valence and semi-core states were treated scalar relativistically in such a way that spin-orbit coupling was ignored but mass velocity and Darwin's-shifts corrections are included. To get reasonable convergence and avoid the leakage of charge from the core, MT radii for Mg, Be, As, and Si atoms were chosen to be 2.22, 1.77, 2.27, and 1.76, respectively, whereas 99-k-points are used in the irreducible part of the Brillouin zone to perform integration for the total energy calculations. However, the maximum value of $G_{max} = 12$ (Ry)^{1/2} was considered for the Fourier expansion of the charge density. By using the above-mentioned parameters, calculations of the total energy convergence of the crystals are achieved less than 10^{-4} Ry by following the self-consistent iteration process.

3. Results and discussion

3.1. Structural properties

BeSiAs₂ and MgSiAs₂ ternary compounds crystallize in the chalcopyrite structure (space-group-N°221, $\bar{1}\bar{4}2d$). In this structure, atoms in the unit cell at the basis points are at the following positions; Be/Mg is at (0,0,0), Si is at (0,0,0.5), and As is at (u,0.25,0.125), whereas u, is the internal parameter for the anion-displacement. Each unit of the chalcopyrite structure contains eight atoms per unit cell. Then the simulated unit cells' were optimized. To do so, structural parameters and unit cell were optimized as follows: at first, total energy at different volumes while keeping c/a ratio constant, was calculated, then keeping the volume constant, the energy values were calculated at different values of c/a ratio. The internal parameter value was also minimized

by relaxing the atoms in the unit cell in such a way that the internal forces on the atoms become negligible. At a final step, to determine the ground-state properties such as the equilibrium lattice parameters a and c , the bulk modulus B , and the pressure derivative of the bulk modulus B' , the total energy dependence, $E(V)$ on the cell volume, V is fitted to the Murnaghan equation of state [27]:

$$E = E_0 + \frac{B_0 V}{B'_0} \left(\left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} + 1 \right) - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1} \quad (1)$$

where E_0 is the equilibrium total energy, B_0 the bulk modulus, B'_0 is a first-order pressure derivative of B_0 . The obtained results of the total energies of MgSiAs₂ and BeSiAs₂ with respect to the cell volume are illustrated in Fig. 1. The calculated values of the structural parameters for both compounds under investigation in comparison with other theoretical calculations are tabulated in Table 1. Our investigations show that the structure of both crystalline materials is closer to the ideal double zinc blende unit cell with the values of the internal parameter u and c/a ratio are approximately 0.25 and 2, respectively. Moreover, The obtained results of lattice constants, bulk modulus as well as u parameters for both compounds are consistent with the available computational results reported in the literature [13,15,28,29].

3.2. The effect of pressure on the structural parameters and phase stability

To model the pressure in our calculations, the following procedure was used: Generally, at a constant temperature the bulk modulus is given by:

$$B = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \quad (2)$$

The Murnaghan's hypothesis is to be assumed that the bulk modulus is a linear function of pressure:

$$B = B_0 + PB'_0 \quad (3)$$

where B_0 and B'_0 are the equilibrium bulk modulus and its pressure derivative, respectively. From equations (2) and (3) and by integrating the differential equation (2), we obtain the following expression of the pressure at any volume:

$$P(V) = \frac{B_0}{B'_0} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - 1 \right] \quad (4)$$

By using the different values of the pressure, different volumes are obtained using equation (4). This above expression was used to model the pressure, hence this pressure is isotropic. From equation (4), the volume at any pressure is given by the following expression:

$$V = \frac{V_0}{\left(1 + \frac{B'_0 P}{B_0} \right)^{1/B'_0}} \quad (5)$$

$$\frac{a^2 c}{2} = \frac{V_0}{\left(1 + \frac{B'_0 P}{B_0} \right)^{1/B'_0}} \quad (6)$$

In (6), a and c designate the lattice parameters, where V_0 , P , B_0 ,

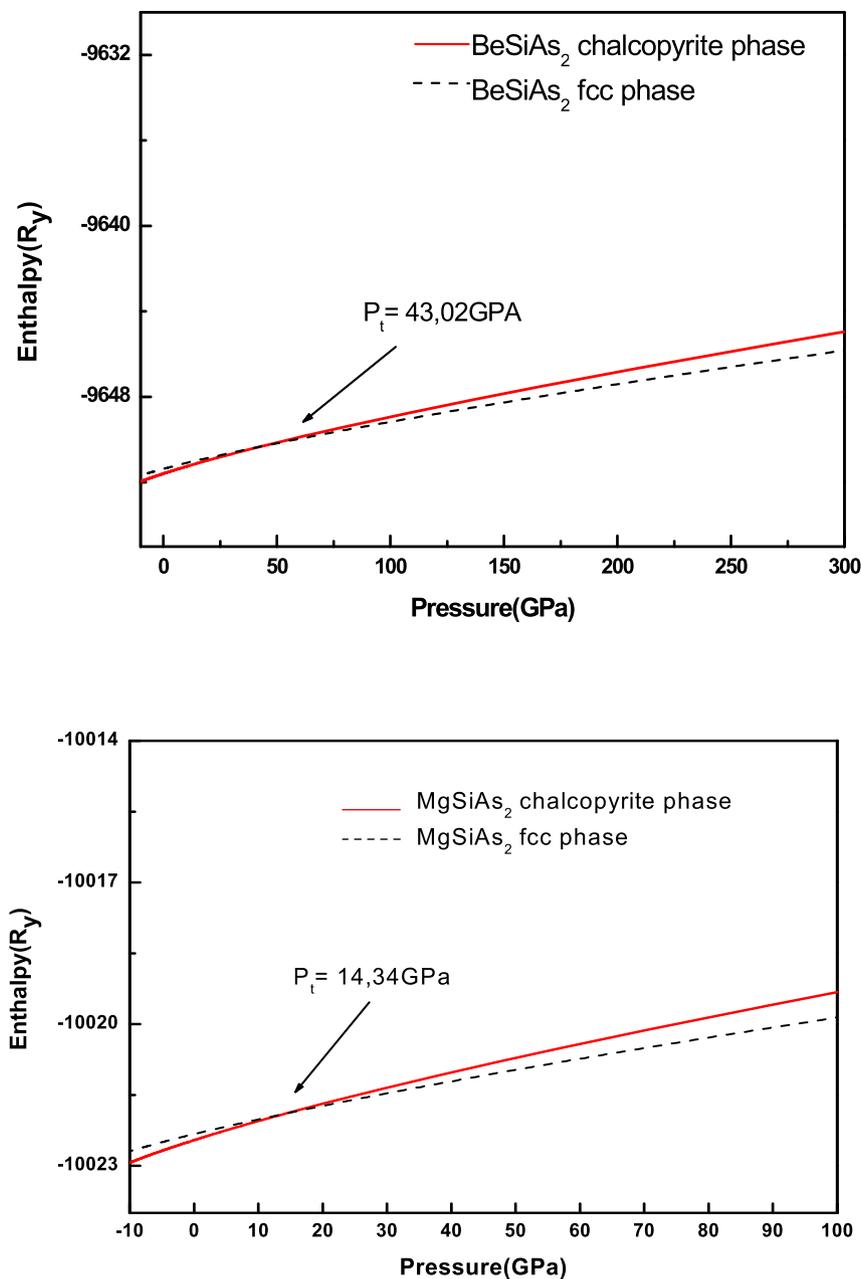


Fig. 2. Calculated enthalpy as a function of pressure for MgSiAs₂ and BeSiAs₂ compounds.

and B'_0 denote the equilibrium volume, the pressure, bulk modulus values, and corresponding values of their pressure derivatives, respectively. As a first step for the calculations of parameters of the BeSiAs₂ and MgSiAs₂ chalcopyrite compounds under different pressures, we have estimated the values of relative volumes corresponding to a range of pressures as calculated by using the following equation (5). Then we optimized the ratio c/a at these pressures by considering the volume to be constant. Using the optimized c/a and equation (6), the structural parameters at these pressures are determined and the obtained results are given in Tables 2 and 3. From these Tables, the calculated bulk modulus values for both compounds are found to be increased with increasing pressure, showing that their compressibility has decreased with increasing pressure. In other words, we can say, their resistive ability against their volume changes has been increased with increasing pressure. Concerning the lattice

parameters, it is observed that for BeSiAs₂ both a and c decrease with increasing pressure since their unit cell volume is decreased. This behavior is in line with the well-recognized relationship of cell volume, V_0 , and bulk modulus, $B: B \propto V_0^{-1}$. For MgSiAs₂, we observed an increase in lattice constant, a and decreasing trend in c with rising pressures, however, the volume of the unit cell is found to be decreased with increasing pressure which is also in line with the relationship given between B and V_0 i.e. $B \propto V_0^{-1}$.

When the pressure was applied on both compounds, the transformation of the tetrahedral coordination, for both compounds, into dense cubic structures with octahedral coordination was observed [30,31]. This transformation has happened because the tetrahedral coordination structure was comparatively large one as compared to octahedral coordination, so under compression atoms shifts close to each other and attained octahedral

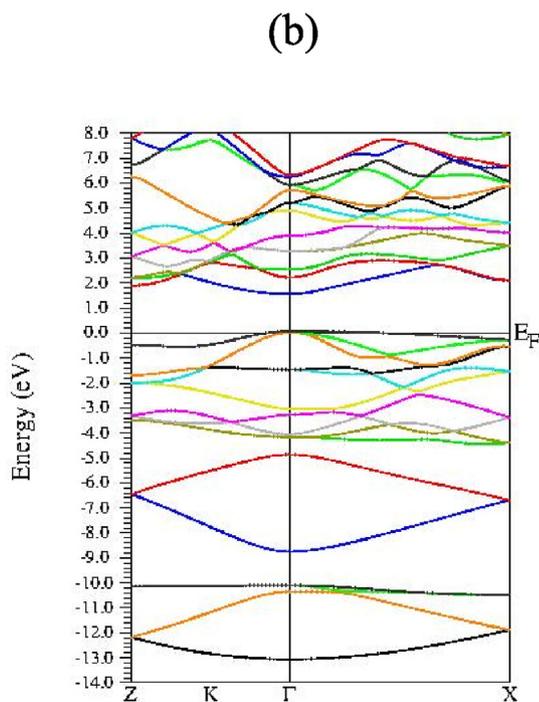
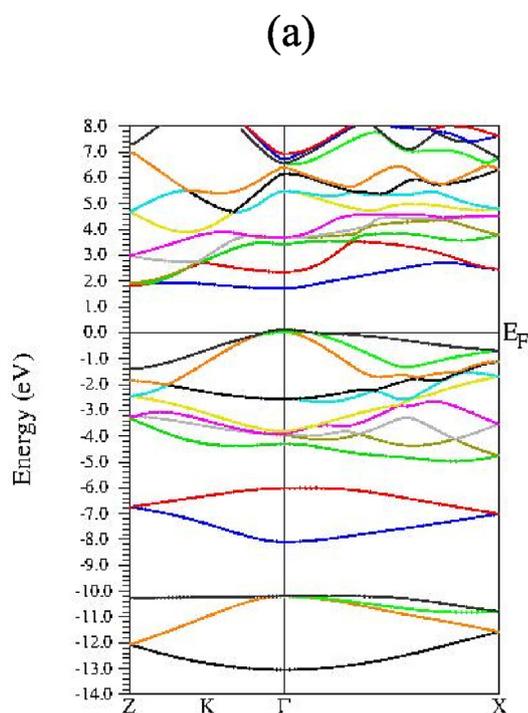


Fig. 3. Calculated band structure of BeSiAs₂ (a) using mBJ (b) using WC-GGA.

coordination. However, the phase transition from the chalcopyrite structure to fcc structure (space group-225, $Fm\bar{3}m$) under pressure was determined from the calculations of enthalpy at $T = 0$ K as well. The calculated results of the enthalpy with respect to pressure are shown in Fig. 2. The transition pressure for both compounds is at points where the plotted curves of enthalpies cross each other,

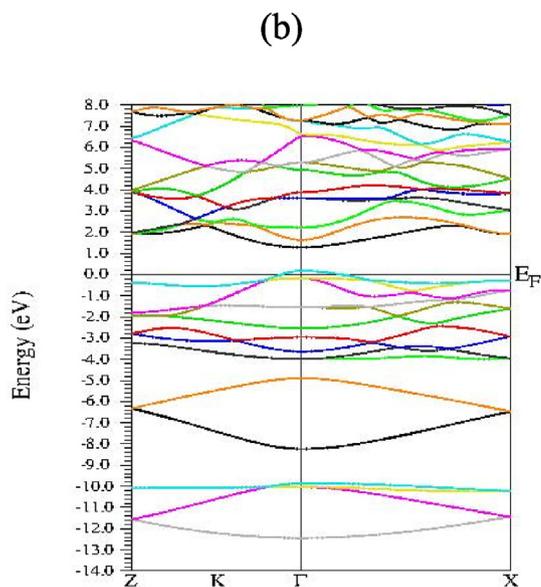
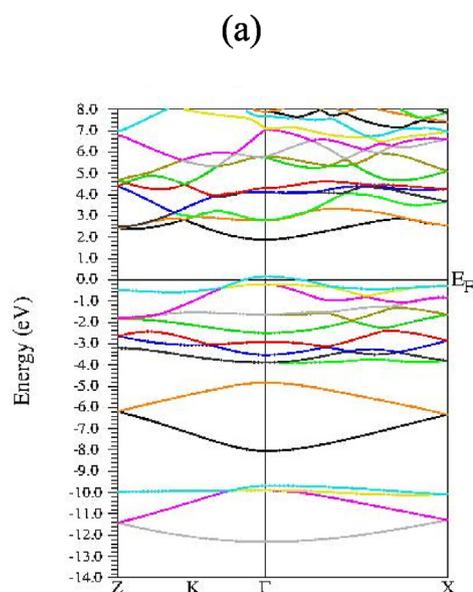


Fig. 4. Calculated band structure of MgSiAs₂ (a) using mBJ (b) using WC-GGA.

hence by this way the transition pressure values are found to be 14.34 and 43.02 GPa for MgSiAs₂ and BeSiAs₂, respectively, thus justifying the choice of the pressure values in Tables 2 and 3

3.3. Electronic properties

It is well-established fact that the electronic band structure and corresponding band gap values of a semiconductor contribute a fundamental role as a base material for efficient device fabrication. Therefore, for understanding the nature of both compounds, calculations related to the electronic structures of both compounds were done at the level of optimized structural parameters. However, to determine the electronic band structures of both (BeSiAs₂ and MgSiAs₂) chalcopyrite compounds, calculations are done along

Table 4

Calculated energy bandgap of BeSiAs₂ and MgSiAs₂ compared with other theoretical and experimental values. All energies are in eV.

Compound	E_g^{WC}	E_g^{PBE}	E_g^{mBJ}	E_g^{exp}
BeSiAs ₂	0.924	1.07 ^b , 0.95 ^c	1.576	1.1 ^a
MgSiAs ₂	0.84 ^c	1.26 ^b , 1.22 ^h	1.68 ^b , 1.63 ^c	2.0 ^d , 2.08 ^e
	1.091		1.734	2.67 ^f
	1.217 ^g		1.95 ^b , 1.97 ^g	

^a Ref [32].

^b Ref [15].

^c Ref [28].

^d Ref [33].

^e Ref [34].

^f Ref [35].

^g [13].

^h Ref [36].

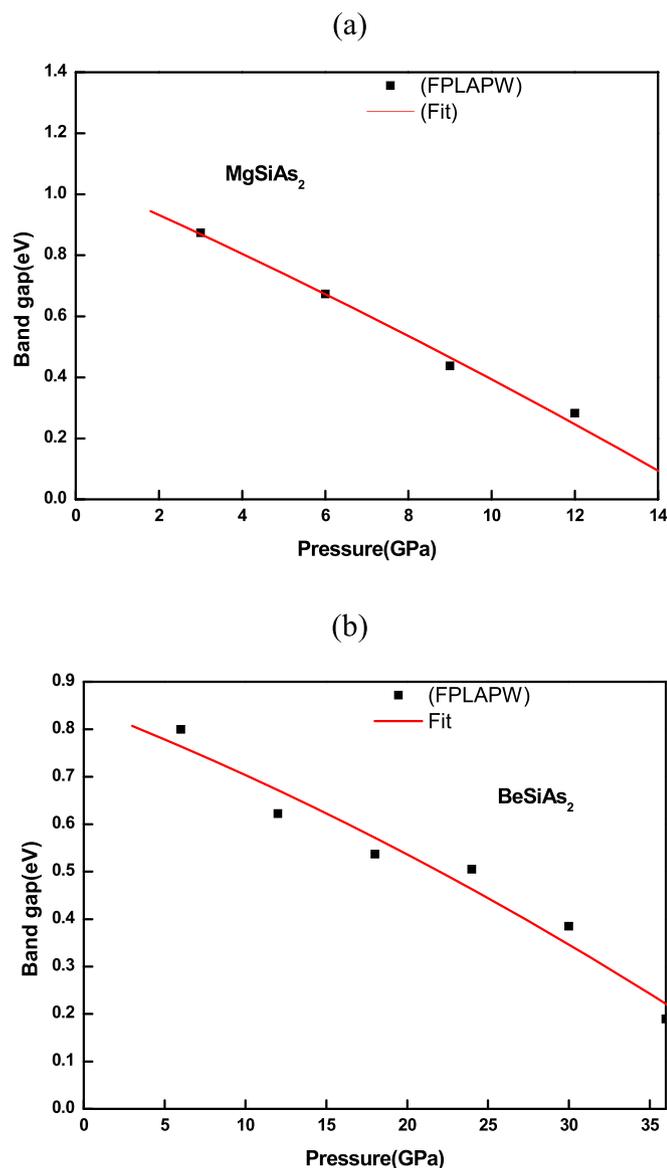


Fig. 5. Pressure dependence of the bandgap (a) MgSiAs₂ and (b) BeSiAs₂.

high symmetry directions in the reduced wedge of the Brillouin zone using the WC-GGA and TB-mBJ parameterization schemes of exchange-correlation potential and are illustrated in Figs. 3 and 4.

As can be seen from Figs. 3 and 4, the band structure profiles obtained at the level of both approximations (WC-GGA and TB-mBJ) are qualitatively similar, showing the reliability of the band structures calculations, with a numerical difference in the bandgap energy. For both compounds, It is noted that the valence band maximum (VBM) and the conduction band minimum (CBM) are located at Γ point, indicating the direct gap nature for both semi-conducting compounds. The obtained energy band gap values are shown in Table 4 together with previously reported experimental and theoretical results where available in the literature. From Table 4, it is noted clearly that our results reported with WC-GGA for both compounds in comparison with other calculations are in reasonable agreement with the results obtained within the same kind of functionals like PBE-GGA; nevertheless, these values are underrated in comparison with the experimental measurements. This behavior is well-known for the GGA functional. As can be seen in Table 4, overestimated mBJ results in comparison with the experiment are observed for BeSiAs₂, however, for MgSiAs₂, mBJ improved the bandgap energy to be closer to experience.

3.4. Pressure dependence of band gaps

The dielectric and chemical behaviors are well understood by investigating the pressure dependence band structure for both materials. In this subsection, therefore, we focus our particular attention, on probing the effect of pressure on the electronic properties. For this purpose, the variation of the bandgap of the studied compounds, with respect to pressure, is displayed in Fig. 5. Following this figure, one can note a decrease in the bandgap energy with increasing pressure because of the compression of volume with pressure. To calculate the pressure coefficients, the obtained data for bandgap results with pressure is fitted with the quadratic function given below:

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

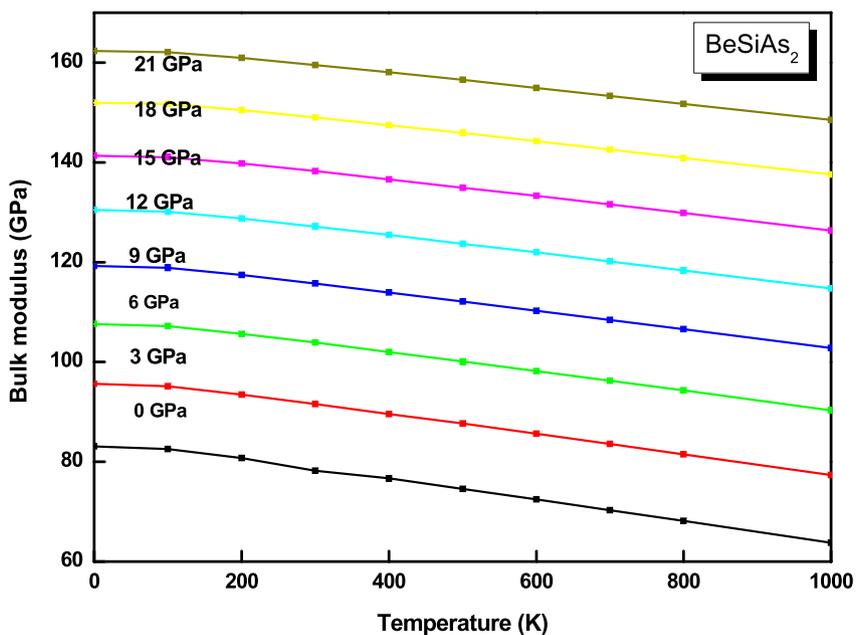
where $E_g(0)$ stands for electronic bandgap energy at pressure $P=0$, where a and b are first and second coefficients of pressure: $E_g(0) = 1.055$, $a = 0.06$ and $b = -0.4 \cdot 10^{-4}$ for MgSiAs₂ and $E_g(0) = 0.847$, $a = 0.01$ and $b = 1.13 \cdot 10^{-4}$ for BeSiAs₂. Indeed, according to the very low values of b , we can say that E_g varies linearly as a function of pressure P for both compounds. However, the direct band gap nature of the considered compounds does not change within the investigated range of pressure.

By calculating the λ described by, $\lambda = hc/E_g$, the values of λ are found from 1.42 μm to 0.44 μm for a range of pressures from 0 to 15 GPa for the MgSiAs₂. Concerning the BeSiAs₂ compound, the wavelength was found in the range of 1.55 and 6.56 μm for a pressure range 0–36 GPa. The wavelength ranges obtained for the different applied pressures opens up a wide range of applications ranging from visible to infrared.

3.5. Thermal properties

The study of the material properties at high temperatures and pressures is very important to understand the behavior of a material in severe conditions. Moreover, sometimes, measurements at some very high pressures and temperatures become difficult or impossible experimentally but thermal function quantum mechanical techniques even then provide important information about the behavior of a material in severe conditions. In this section, to deal with such type of curiosity, temperature, and pressure effects on the heat capacities (C_v and C_p), bulk modulus B results, and Debye temperature (θ_D) are investigated. This part of the study is performed by a quasi-harmonic Debye model, implemented in

(a)



(b)

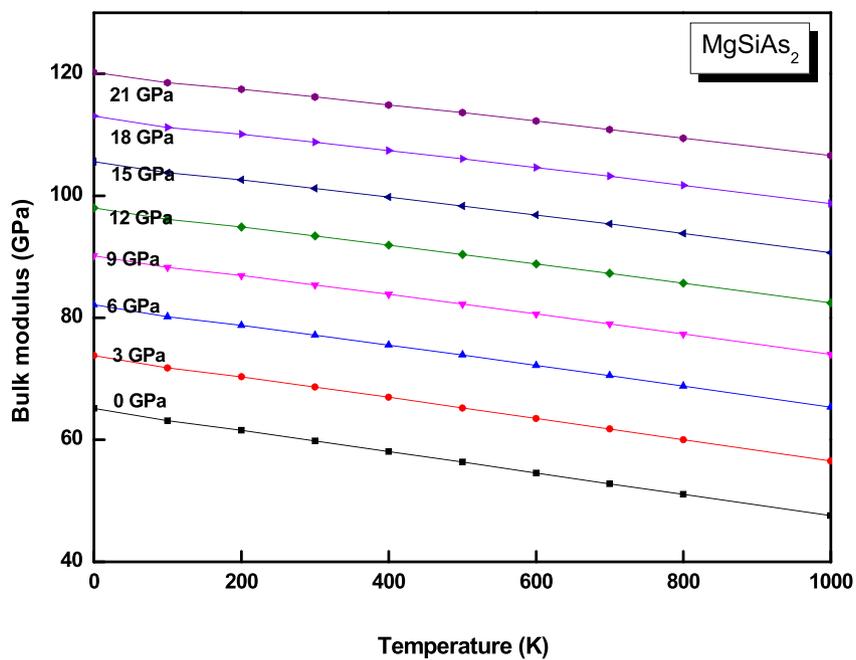
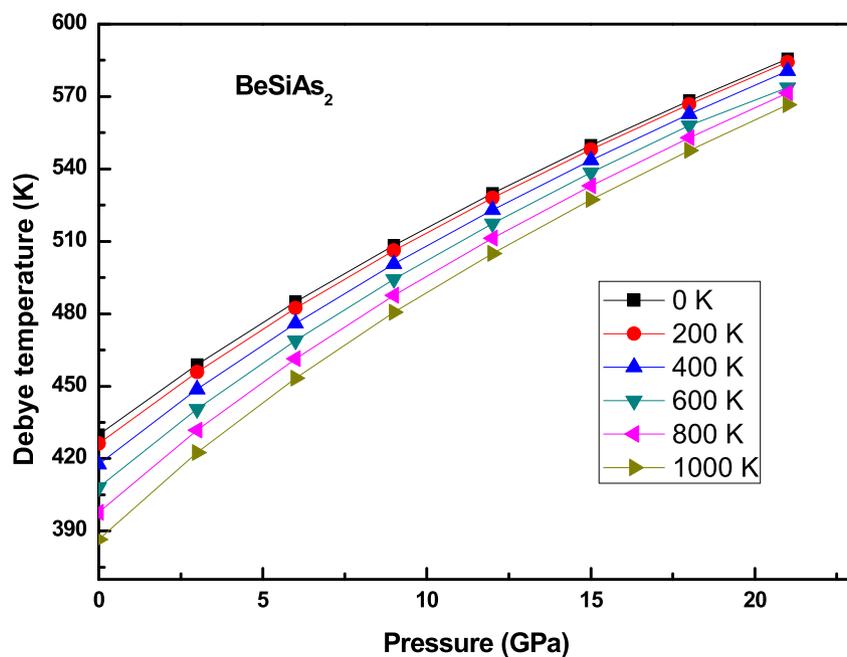


Fig. 6. Variation of bulk modulus as a function of temperature under various pressures for (a) BeSiAs₂ and (b) MgSiAs₂.

(a)



(b)

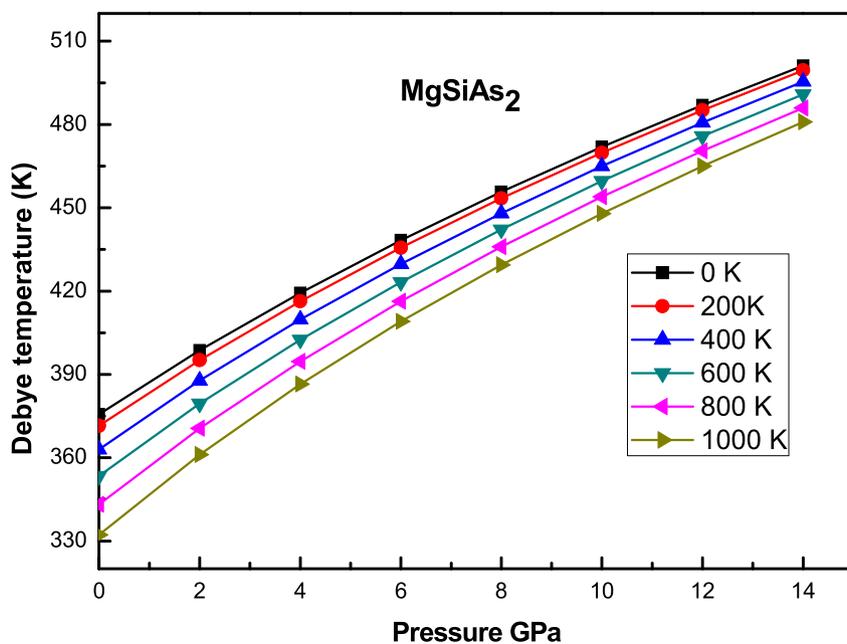


Fig. 7. Variation of Debye temperature as a function of pressure at various temperatures for (a) BeSiAs₂ and (b) MgSiAs₂.

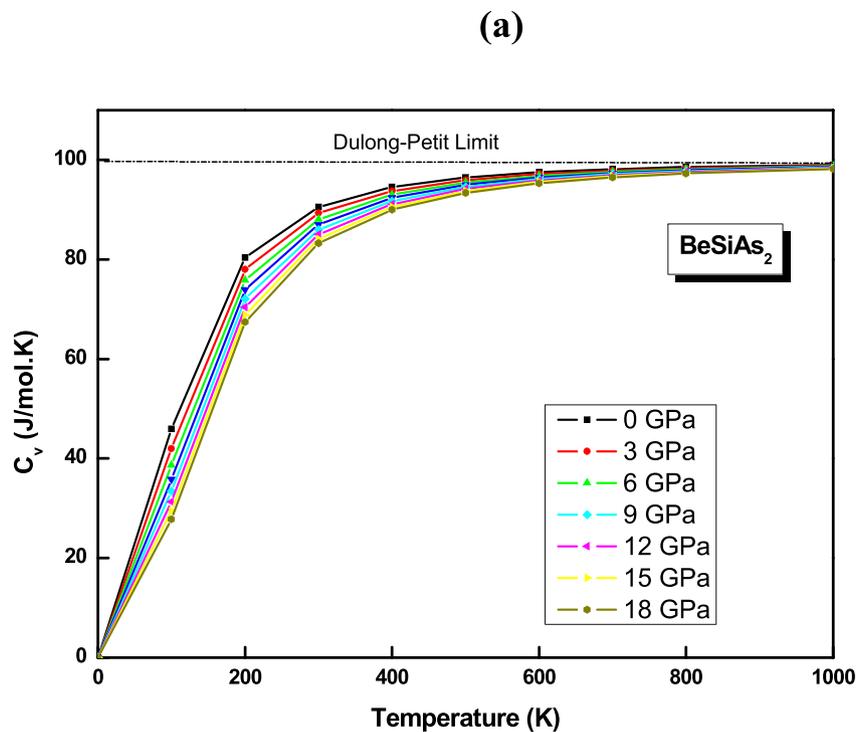
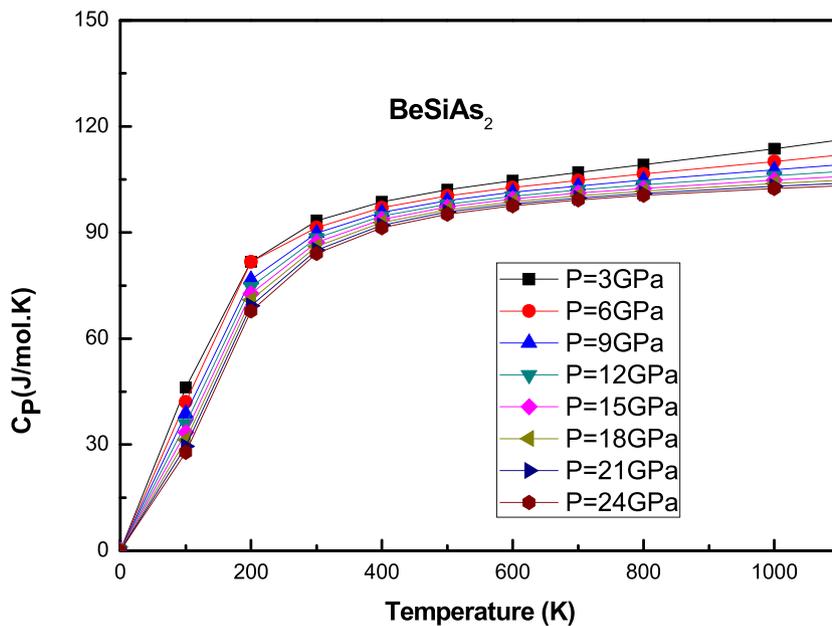


Fig. 8. Variation of heat capacity C_v as a function of temperature under various pressures for (a) BeSiAs_2 and (b) MgSiAs_2 .

the GIBBS code [37], where the input data of crystal energies $E(V)$ obtained as a function of volume from the first-principles calculations are used. The thermal properties are determined in the temperature range from 0 to 1000 K and a pressure range from 0 to

21 GPa for BeSiAs_2 and 0–14 GPa for MgSiAs_2 . The obtained results of bulk modulus values for both compounds (BeSiAs_2 and MgSiAs_2) are displayed in Fig. 6. It can be seen that at a given pressure, with increasing temperature T , the results of bulk modulus are found to

(a)



(b)

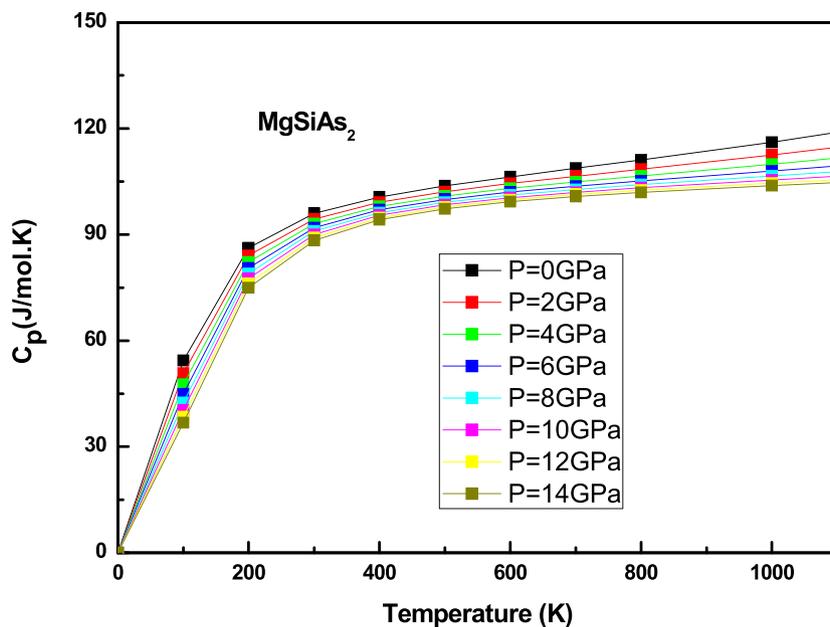


Fig. 9. Variation of heat capacity C_p as a function of temperature under various pressures for (a) BeSiAs_2 and (b) MgSiAs_2 .

be decreasing. But bulk modulus values are found to be increased with increasing pressure at a given temperature. This shows that the effect of increasing pressure on the compounds is the same as

that of the decreasing temperature. However, the pressure effect is more significant on the bulk modulus in comparison with the temperature.

As we know that the vibrational effects are primarily related to temperature and hence correspondingly the computed properties, at different temperatures, are sensitive to vibrational effects. To determine the thermal properties, the quasi-harmonic-Debye-model is used in which Debye temperature, θ_D is the main parameter as it is very closely related to a lot of physical properties like melting point and specific heat. The pressure dependence of the Debye temperature, θ_D at several temperatures for the studied compounds are plotted in Fig. 7. As can be seen from this Figure, θ_D is increasing linearly with increasing pressure. However, at a fixed pressure, with increasing temperature, θ_D is found to be decreased. While comparing with Fig. 6, it can be seen, most importantly, that the decrease in Debye temperature leads to increasing compressibility. This is in line with the fact that the higher value of θ_D shows the evidence that material is hard, as θ_D , is proportional to B . Our calculated results of θ_D at zero temperature and pressure for both compounds (BeSiAs_2 and MgSiAs_2) are 429.91 K and 375.88 K, respectively.

Specific heat capacity is an important property of the materials which depends upon temperature as well as the vibrational property. This property gives a necessary insight view of many properties, therefore its knowledge is mandatory for many applications as well. The variations of the heat capacities (both at constant volume and constant pressure respectively, C_V and C_P) versus temperature at various pressures for both compounds, BeSiAs_2 and MgSiAs_2 are depicted in Figs. 8 and 9, respectively. It can be seen that C_V and C_P are found to be increased fastly, in a range of temperatures from 0 K to 300 K, and are found to be proportional to T^3 in the above-mentioned range. However, for $T > 300$ K, C_V is found to be inclined to approaching the Dulong-Petit limit i.e. $3nR = 12R$ (99.77 J/mol.K) where n is the number of atoms in the formula unit and R is the universal gas constant, but C_P is increasing linearly with increasing temperature [38]. It is worth mentioning, although both pressure and temperature have the opposite effect on heat capacity results, the influence of temperature is more prominent as compared to the pressure on the heat capacity. When the temperature is constant, C_V and C_P values decrease with the applied pressure. At room temperature and zero pressure, the value of C_V is found 92.67 J/mol.K for MgSiAs_2 and 89.28 J/mol.K for BeSiAs_2 .

4. Conclusions

In summary, a first-principles study on the structural, electronic, and thermal properties of two important chalcopyrite compounds (BeSiAs_2 and MgSiAs_2) at ambient conditions as well as under pressure was performed. The obtained results at the level of WC-GGA by employing WIEN2k which is based on FP-LAPW, of the structural properties such as lattice constants, internal parameters as well as of bulk moduli were found to be in quite reasonable and consistent with the available data on the title compounds. It was also found that as the pressure was increased, corresponding results for bulk moduli were increased, where the unit cell volume was decreased. A first-order pressure-induced structural phase transition was found to be occurred from the chalcopyrite structure to the fcc structure at 14.34 and 43.02 GPa for MgSiAs_2 and BeSiAs_2 , respectively. Our calculated band structures of both compounds under investigation showed their direct bandgap nature at (Γ - Γ). As the pressure was increased, correspondingly the band gap energy was found to be decreased linearly. To analyze the effect of temperature and pressure on the bulk moduli values, Debye temperature, and heat capacities, the Debye model quasi-harmonic

approach was employed, and obtained results were discussed. Our presented findings may provide dependable data for thoughts about their applications in optoelectronic devices.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgments

The author H. Meradji acknowledges the financial Support of the General Direction of Scientific Research and Technological Development (DGRSDT).

References

- [1] B. Xu, H. Han, J. Sun, L. Yi, *Phys. B Condens. Matter* 404 (8) (2009), 132e1331.
- [2] A. Zunger, J. Jaffe, *Phys. Rev. Lett.* 51 (8) (1983) 662.
- [3] J. Koskelo, J. Hashemi, S. Huotari, M. Hakala, *Phys. Rev. B* 93 (2016), 165204.
- [4] M. Alonso, K. Wakita, J. Pascual, M. Garriga, N. Yamamoto, *Phys. Rev. B* 63 (7) (2001), 075203.
- [5] G.D. Boyd, E. Buehler, F. Storz, J. Wernick, *IEEE J. Quant. Electron.* 8 (4) (1972), 419e426.
- [6] A. Yusufu, K. Kurosaki, A. Kosuga, T. Sugahara, Y. Ohishi, H. Muta, S. Yamanaka, *Appl. Phys. Lett.* 99 (6) (2011), 061902.
- [7] C.H.L. Goodman, R.W. Dougl, *Physica* 20 (1954) 1107.
- [8] L.L. Kazmerski, *Nuovo Cimento D2* (1983) 2013.
- [9] H. Horinaka, S. Mononobe, N. Yamamoto, *J. Appl. Phys.* 32 (Suppl. 32–33) (1993) 109.
- [10] J.L. Shay, L.M. Schiavone, E. Buehler, J.H. Wernick, *J. Appl. Phys.* 43 (1972) 2805. S. Wagner, J.L. Shay, B. Tell, H. M. Kasper, *Appl. Phys. Lett.* 22 (1973) 351.
- [11] L.I. Koroleva, D.M. Zashchirinskii, T.M. Khapaeva, *Phys. Solid State* 51 (2009) 303.
- [12] Tae-Young Park, Ji-Young Lim, Seok-Kyun Oh, Kwang-Ho Park, Ho-Jun Song, Wha-Tek Kim, Sung-Hyu Choe, Chang-Dae Kim, J. Chang-Sun Yoon, *Appl. Phys.* 84 (1998) 1567.
- [13] S. Cheddadi, K. Boubendira, H. Meradji, S. Ghemid, F. El Haj Hassan, S. Lakel, R. Khenata, *Pramana - J. Phys.* 89 (2017) 89.
- [14] S. Benlamri, M. Boukhtouta, L. Tairi, H. Meradji, L. Amirouche, S. Ghemid, *J. Electron. Mater.* 47 (2018) 1904.
- [15] V.L. Shaposhnikov, A.V. Krivosheeva, V.E. Borisenko, J.L. Lazzari, F. Arnaud d'Avitaya, *Phys. Rev. B* 85 (2012), 20520.
- [16] L. Shi, J. Hu, Y. Qin, Y. Duan, L. Wu, X. Yang, G. Tang, *J. Alloys Compd.* 611 (2014) 210.
- [17] Yu M. Basalae, P.V. Demushin, *J. Struct. Chem.* 51 (2010) 1191.
- [18] F. Boukabrine, F. Chiker, R. Miloua, R. Khenata Z Kebbab, Deo Prakash, S Bin Omran, K.D. Verma, *Opt. Mater.* 54 (2016) 200.
- [19] B. Kocak, Y.O. Ciftci, G. Surucu, *J. Electron. Mater.* 46 (2017) 247.
- [20] O.K. Anderson, *Phys. Rev. B* 42 (1975) 3060.
- [21] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136 (1964) 864.
- [22] W. Kohn, L.S. Sham, *Phys. Rev. A* 140 (1965) 1133.
- [23] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, *Wien2k. An Augmented Plane Wave+ Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, Vienna University of Technology, Vienna, 2001.
- [24] Z. Wu, R.E. Cohen, *Phys. Rev. B* 73 (2006), 235116.
- [25] F. Tran, P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009), 226401.
- [26] A.D. Becke, E.R. Johnson, *J. Chem. Phys.* 124 (2006), 221101.
- [27] F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 30 (1947) 244.
- [28] Fahad Shah, G. Murtaza, T. Ouahrani, R. Khenata, Masood Yousaf, S. Bin Omran, Saleh Mohammad, *J. Alloys Compd.* 646 (2015), 211222.
- [29] B. Kocak, Y.O. Ciftci, *Mater. Res. Bull.* 77 (2016) 300.
- [30] A. Werner, D.H. Hocheimer, A. Jayaraman, *Phys. Rev. B* 23 (1981) 3836.
- [31] A. Abdellaoui, M. Ghaffour, M. Bouslama, S. Benalia, A. Ouerdane, M. Abidri, Y. Monteil, *J. Alloys Compd.* 487 (2009) 206–213.
- [32] S.C. Erwin, I. Žutić, *Nat. Mater.* 3 (2004) 410.
- [33] J.E. Jaffe, A. Zunger, *Phys. Rev. B* 29 (1984) 1882.
- [34] Zh Zhaochun, P. Ruiwu, C. Nianyi, *Mater. Sci. Eng. B* 54 (1998) 149.
- [35] C. Suh, K. Rajan, *Appl. Surf. Sci.* 223 (2004) 148.
- [36] F. Chiker, Z. Kebbab, R. Miloua, N. Benramdane, *Solid State Commun.* 151 (2011) 1568.
- [37] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* 158 (2004) 57.
- [38] A.T. Petit, P.L. Dulong, *Ann. Chem. Phys.* 10 (1819) 395.