

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR & DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE DJILLALI LIABES
FACULTE DES SCIENCES
SIDI BEL ABBÈS

THESE DE DOCTORAT

Présentée par MORSLI Sofiane

Spécialité : SCIENCES PHYSIQUES

Option : SCIENCES DES NANOMATÉRIAUX

Intitulé

*Propriétés de la structure électronique des
chalcopyrites*

Soutenue le 10/03/2022

Devant le jury composé de :

Président : M^r. Abidri Boualem Pr. UDL de Sidi Bel-Abbès.

Examineurs :

M^r. Bensaid Djillali Pr. UBB de Ain temouchent.

M^r. Bentouaf Ali Pr. UMT de Saida.

Directeur de thèse : M^r. Rached Djamel Pr. UDL de Sidi Bel-Abbès

République Algérienne démocratique et populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique.

THÈSE

Pour obtenir le grade de **Docteur en physique**
Spécialité : **Sciences Physiques**
Option : **Sciences des nanomatériaux**

Propriétés de la structure électronique des chalcopyrites

Présentée par: **Morsli Sofiane**

President du jury:

Mr. Abidri Boualem: Pr. Univ Djillali Liabès, Sidi Bel-Abbès.....examineur

Jury:

Mr Bensaïd Djillali : Pr. Univ BELHADJ Bouchaïb, Ain temouchent.....examineur

Mr Bentouaf Ali : Pr. Univ Dr Moulay Tahar, saida..... examineur

Mr Djamel Rached : Pr. Univ Djillali Liabès, Sidi bel-abbès.....Rapporteur

Sidi bel-abbès le 10/03/2022

Remerciements

Louange à Allah, Seigneur de l'Univers Le Tout Clément, le Tout Miséricordieux. L'écriture d'une thèse est loin d'être le travail et l'effort d'une seule personne, pour cela je tien a remercier et a honorer toutes les personnes qui mon aider et soutenue dans l'accomplissement de ce travail de prés ou de loin.

Je tient a exprimer toute ma gratitude a mon encadreur le Professeur Djamel Rached a l'université de sidi bel-abbès qui ma soutenue encadrer et motiver tout au long du chemin de l'écriture de cette thèse ainsi que dans toute les étapes du calcul et de la publication de l'article scientifique.

Je remercie le docteur Habib Rached de l'université de chlef pour son suivie et son soutient, il a pris de son temps précieux pour répondre a mes email et par fois dans des heures tardifs.

Je remercie mon amis le docteur Kada Bougherara du centre de recherche CDTA a Alger pour son aide et sa patience tout au long du processus de calcul et de rédaction de l'article.

Je remercie le Professeur Nour-Eddine Benkhetto, le responsable de notre laboratoire : laboratoire des matériaux magnétiques LMM-DL-SBA, pour ses conseils et son soutien.

Je remercie le professeur Houari Khachai a l'université de sidi bel-abbès pour ses conseils et son soutient.

Je remercie le professeur Samir Benaissa ainsi que le professeur Mechab Boubaker du département de mathématique a l'université de sidi bel-abbès, pour leur soutient et leur encouragement.

Un grand merci à toute ma famille qui a toujours été présente lorsque j'en ai eu besoin.
Mes derniers remerciement vont aux membres du jury.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail a tous ceux qui m'aime.

Résumé :

Nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et optiques de MgSiP_2 , MgGeP_2 , MgSnP_2 et MgPbP_2 (semi-conducteurs de chalcopyrite ternaire $A_{II}B_{IV}C_{V2}$) en utilisant la méthode d'onde plane augmentée linéarisée (FP-LAPW) avec l'approximation du gradient généralisé de Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) et nous avons choisi le potentiel modifié de Becke-Johnson (mBJ) pour les potentiels d'échange-corrélation. Nous avons utilisé une approche d'énergie totale pour déterminer le rapport c/a et le volume d'équilibre. D'une part, nous avons analysé les propriétés électroniques pour obtenir une image précise de la structure de bande électronique et de la densité d'états et d'autre part, nous avons discuté de manière intensive les propriétés optiques (la fonction diélectrique complexe, les spectres d'absorption, l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction, le spectre de perte d'énergie (e-loss), la biréfringence et la réflectivité) de ces matériaux. Une comparaison des résultats calculés avec les données théoriques et expérimentales disponibles sur les cristaux chalcopyrite Mg-IV-P_2 ($\text{IV} = \text{Ge, Sn et Pb}$) est encourageante. Cet article peut être la clé pour comprendre les propriétés de MgPbP_2 .

MOTS-CLÉS : Calcul du premier principe ; Photovoltaïque; Chalcopyrite; semi-conducteur; structure de bande ; propriétés optiques.

ABSTRACT

We investigated the structural, electronic, and optical properties of MgSiP_2 , MgGeP_2 , MgSnP_2 , and MgPbP_2 ($A_{II}B_{IV}C_{V2}$ ternary chalcopyrite semiconductors) using the full potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method along with the Perdew-Burke-Ernzerhof-generalized gradient approximation (GGA-PBE) and we have chosen the modified Becke-Johnson (mBJ) for exchange-correlation potentials. We used a total-energy approach to determine the c/a ratio and the equilibrium volume. On the one hand, we analyzed electronic properties to obtain an accurate picture of the electronic band structure, and the density of states and On the other hand, we intensively discussed the optical properties (The complex dielectric function, absorption spectra, refractive index, extinction coefficient, energy-loss spectrum, birefringence, and reflectivity) of these materials. A comparison of the calculated results with the available theoretical and experimental data on Mg-IV-P_2 ($\text{IV} = \text{Ge, Sn, and Pb}$) chalcopyrite crystals is encouraging. This article may be the key to understand the properties of MgPbP_2 .

KEYWORDS: First-principle Calculation; Photovoltaic; Chalcopyrite; semiconductor; Band structure; optical properties.

ملخص

لقد بحثنا في الخصائص الهيكلية والإلكترونية والبصرية لـ $MgSiP_2$ و $MgGeP_2$ و $MgSnP_2$ و $MgPbP_2$ (أشباه موصلات الكالكوبرايت الثلاثية $A_{II}B_{IV}C_{V2}$) باستخدام طريقة الموجة المستوية المعززة الكاملة المحتملة (FP-LAPW) جنباً إلى جنب مع تقريب Perdew- Burke- Ernzerhof-generalized gradient (GGA-PBE) وقد اخترنا Becke-Johnson المعدلة (mBJ) لإمكانات الارتباط التبادلي. استخدمنا نهج إجمالي الطاقة لتحديد نسبة c/a وحجم التوازن V . من ناحية ، قمنا بتحليل الخصائص الإلكترونية للحصول على صورة دقيقة لهيكل النطاق الإلكتروني ، وكثافة الحالات ، ومن ناحية أخرى ، ناقشنا الخصائص البصرية بشكل مكثف (الوظيفة العازلة المعقدة ، أطيف الامتصاص ، معامل الانكسار ، معامل الانقراض ، طيف فقدان الطاقة ، الانكسار ، والانعكاس) لهذه المواد. إن مقارنة النتائج المحسوبة مع البيانات النظرية والتجريبية المتاحة على بلورات $Mg-IV-P_2$ ($IV = Ge, Sn, \text{ and } Pb$) مشجعة. قد تكون هذه المقالة هي المفتاح لفهم خصائص $MgPbP_2$.

الكلمات الرئيسية: حساب المبدأ الأول ؛ الكهروضوئية؛ كالكوبرايت. أشباه الموصلات. هيكل فجوات الطاقة، الخواص البصرية.

Table des matière

Introduction générale	1
Chapitre 01: Généralités	4
1.1. les matériaux chalcopyrites II-IV- V_2	4
1.1.1. Définition de La chalcopyrite	4
1.1.2. Structure cristalline des chalcopyrites	5
1.1.2.1. La structure sphalrite ou Zinc-Blinde (ZnS).....	6
1.1.2.2. La structure chalcopyrite	6
1.2. La photovoltaïque.....	8
1.2.1. Comment fonctionne la technologie PV ?.....	8
1.2.2. Histoire de la technologie photovoltaïque	9
1.2.3. Photovoltaïque moderne	9
1.2.4. Fonctionnement d'un système photovoltaïque	9
1.2.5. Le système de captage photovoltaïque	9
1.2.5.1. La cellule photovoltaïque	10
1.2.5.2. Les différents types des cellules solaires	11
1.2.6. Le module photovoltaïque	13
1.2.7. Normes et spécifications concernant les modules photovoltaïques	13
1.2.8. Caractéristiques d'un module photovoltaïque	13
1.2.9. Avantages, Inconvénients et limites	13
1.2.9.1. Les avantages	14
1.2.9.2. Inconvénients	14
1.2.9.3. Limites	14
Chapitre 02 : Méthode de calcul	16
2.1. Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)	16
2.1.1. Introduction.....	16
2.1.2. Equation de Schrödinger	16
2.1.3. Approximation de Born-Oppenheimer.....	17
2.1.4. Approximation de Hartree et Hartree Fock	18
2.1.5. Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)	19
2.1.6. La densité électronique	19

2.1.7. Les deux théorèmes de Honenberg et Kohn	19
2.1.8. Les équations de Kohn et Sham	21
2.1.9. La fonctionnelle d'échange et de corrélation	21
2.1.9.1. L'approximation de la densité locale (LDA)	22
2.1.9.2. L'approximation de la densité locale de spin (LSDA)	22
2.1.9.3. L'approximation du Gradient généralisé (GGA)	22
2.1.9.4. L'approximation LDA+U et GGA+U	23
2.1.10. La Résolution des équations de Kohn-Sham	23
2.2. Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	25
2.2.1. Introduction	25
2.2.2. La méthode des ondes planes augmentées (APW)	25
2.2.3. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	27
2.2.4. Les rôles d'énergie de linéarisation	28
2.2.5. La méthode LAPW+LO	28
2.2.6. La méthode APW+lo	29
2.2.7. Le code WIEN2k	29
2.2.8. Conclusion	31
Chapitre 03 : Résultats et discussion	34
3.1. Paramètres de convergence	34
3.2. Étude des paramètres structurales	37
3.3. Étude des propriétés électroniques	41
3.3.1. Calcul de la structure de bande	41
3.3.2. La densité d'états	51
3.4. Étude des propriétés optiques	57
3.5. Étude des propriétés élastiques	71
Conclusions et Perspectives	81

Table des figures

1.1. La chalcopryrite	4
1.2. structure zincblende	6
1.3. structure chalcopryrite.....	6
1.4. Représentation graphique de la distorsion c/a et la position interne u selon la direction des z	7
1.5. Diagramme de substitution cationique croisée de Goodman	7
1.6. Schéma d'une cellule solaire en silicium cristallin typique.....	8
1.7. Schéma simplifié d'un système de captage photovoltaïque.....	9
1.8. Principe d'une cellule solaire	10
1.9. Cellule monocristalline	11
1.10. Cellule poly cristalline	11
1.11: Cellule amorphe.....	12
1.12: Schéma explicatif de l'association des cellules.....	12
2.1. Illustration du cycle auto-cohérent (SCF) de la (DFT).....	24
2.2. Potentiel cristallin d'un réseau carré à trois dimensions.....	26
2.3. Potentiel « Muffin-Tin »	26
2.4. L'organigramme du code Wien2k.....	32
3.1. La variation de l'énergie totale en fonction des points spéciaux	36
3.2. La variation de l'énergie totale en fonction du produit RK_{\max}	36
3.3. La variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés $MgSiP_2$, $MgGeP_2$, $MgSnP_2$, $MgPbP_2$	38
3.4. La variation du rapport c/a en fonction du volume des composés $MgSiP_2$, $MgGeP_2$, $MgSnP_2$, $MgPbP_2$	39
3.5. (a) La formation des bandes d'énergie	41
3.5. (b) Représentation schématique des écarts entre les niveaux d'énergie	41
3.6. Représentation des bandes d'énergie pour différents type de matériaux(semi-conducteurs et isolants et metal)	42
3.7. La première zone de Brillouin d'un système cubique.....	43
3.8. Représentation graphique de la zone de Brillouin des chalcopryrites (CH) et sa relation avec celle des zinc Blende(ZB).....	44

3.9. Représentation schématique des niveaux d'énergie et de la symétrie des deux structures Zinc Blende et chalcopyrite	45
3.10. Structures de bandes du composé $MgSiP_2$ par la méthode GGA-PBE (a) et la méthode mBJ (b)	47
3.11. Structures de bandes du composé $MgGeP_2$ par la méthode GGA-PBE (a) et la méthode mBJ (b)	48
3.12. Structures de bandes du composé $MgSnP_2$ par la méthode GGA-PBE (a) et la méthode mBJ (b)	49
3.13. Structures de bandes du composé $MgPbP_2$ par la méthode GGA-PBE (a) et la méthode mBJ (b)	50
3.14. Densité d'état totale du composé $MgSiP_2$	53
3.15. Densité d'état partielle du composé $MgSiP_2$	53
3.16. Densité d'état totale du composé $MgGeP_2$	54
3.17. Densité d'état partielle du composé $MgGeP_2$	54
3.18. Densité d'état totale du composé $MgSnP_2$	55
3.19. Densité d'état partielle du composé $MgSnP_2$	55
3.20. Densité d'état totale du composé $MgPbP_2$	56
3.21. Densité d'état partielle du composé $MgPbP_2$	56
3.22. La partie réelle des conductivités optiques du $MgGeP_2$, $MgSnP_2$ et $MgPbP_2$ sur les figures (a), (b), (c) respectivement	58
3.23. La partie imaginaire de la conductivité optiques du $MgGeP_2$ du $MgSnP_2$ $MgPbP_2$ sur les figures (a), (b), (c) respectivement	59
3.24. La partie réelle de la fonction diélectrique du $MgGeP_2$, $MgSnP_2$ et $MgPbP_2$ sur les figures (a), (b), (c) respectivement	61
3.25. La partie imaginaire de la fonction diélectrique du $MgGeP_2$, $MgSnP_2$ et $MgPbP_2$ sur les figures (a), (b), (c) respectivement	63
3.26. L'absorption du $MgGeP_2$, $MgSnP_2$ et $MgPbP_2$ sur les figures (a), (b), (c) respectivement	65
3.27. L'absorption dans le domaine du visible du $MgGeP_2$, $MgSnP_2$ et $MgPbP_2$ sur les figures (a), (b), (c) respectivement	66
3.28. L'indice de réfraction du $MgGeP_2$, $MgSnP_2$ et $MgPbP_2$ sur les figures (a), (b), (c) respectivement	68
3.29. Le coefficient d'extinction du $MgGeP_2$, $MgSnP_2$ et $MgPbP_2$ sur les figures (a), (b), (c) respectivement	69
3.30. La réflectivité du $MgGeP_2$, $MgSnP_2$ et $MgPbP_2$ sur les figures (a), (b), (c) respectivement	70

Liste des tableaux

1.1. Caractéristique de la chalcopyrite par l'I.M.A.....	5
1.2. Positions de Wyckoff des structures chalcopyrites	7
3.1. Choix du rayon muffin-tin correspondant à chaque composés étudiés	35
3.2. Paramètre de convergence correspondant à chaque composés étudiés	35
3.3. Paramètres de maille	40
3.4. Les point de symmetrie des semiconducteurs du groupe IV et du groupe III-V.....	43
3.5. Valeurs des gap énergétique calculés comparés à ceux dans la littérature	46
3.6. Les différents principaux pics en (eV) et leurs largeurs de conductivité optique	56
3.7. Les constantes diélectriques $\epsilon_{1x}(0)$, $\epsilon_{1z}(0)$ et $\epsilon_{1x}(\omega)$, $\epsilon_{1z}(\omega)$ au maximum	62
3.8. L'indice de réfraction statique et au maximum avec les énergies associées	67
3.9. La réflectivité statique et au maximum selon les axes perpendiculaire et parallèle.....	71
3.10. Déformations de la maille quadratique utilisées pour les constantes élastiques	73
3.11. Constants élastique calculées C_{ij} (GPa), pour les composé Mg-IV-P2 (IV=Si, Ge, Sn et Pb) dans la structure chalcopyrite	74
3.12. Modules de compressibilité B (GPa), module de cisaillement G (GPa), le rapport B/G , le poisson's ratio ν , et l'anisotropie universelle A^U pour les composé Mg-IV-P2 (IV=Si, Ge, Sn et Pb) dans la structure chalcopyrite	76

Introduction générale :

Une des missions et un des engagements du "Laboratoire des Matériaux Magnétiques"¹ est de mieux faire comprendre à la communauté scientifique algérienne les problèmes scientifiques relatifs à l'industrie énergétique et de participer au développement de nouvelles sources d'énergie. C'est dans cet objectif que nous avons lancé l'écriture de cette thèse et que nous avons publié un article scientifique (<https://doi.org/10.1016/j.cocom.2021.e00550>) [1] sur le même sujet avec des nouveautés dans le domaine².

À leur ou le recours à des sources d'énergie renouvelables et non polluante est une perspective mondiale, la conversion photovoltaïque paraît une voie à privilégier. Elle pourrait permettre aux habitants des pays en développement d'accéder à l'énergie dans le respect de l'environnement. Depuis plusieurs années, physiciens, chimistes et ingénieurs, coordonnent leurs recherches et conjuguent leurs efforts pour développer l'énergie photovoltaïque à l'échelle mondiale. Dans ce domaine, les problèmes posés aux physiciens sont encore nombreux : compréhension fine du rôle des impuretés et des défauts, recherche théorique et expérimentale sur les propriétés des nouveaux matériaux, développement de procédés de conversion à haut rendement...

On assiste ces dernières années à l'apparition sur le marché de modules photovoltaïques basés sur d'autres matériaux que le silicium: les chalcopyrites. L'attente envers ces nouvelles filières est de permettre d'importantes réductions des coûts de l'électricité photovoltaïque, en associant des technologies en couches minces (économie de matière car absence de découpe de lingots, épaisseurs de quelques microns, températures d'élaboration inférieures à 600 °C) et des performances élevées. L'objectif est un temps de retour en énergie de moins d'un an, significativement inférieur à celui du silicium (3 ans actuellement), et un coût de module inférieur à 1 € par watt-crête (les modules au CdTe commencent d'ailleurs à percer sur ce plan avec des prix de vente annoncés de l'ordre de 2 €/Wc) [2].

Parmi toutes les cellules solaires à couches minces connues, les dispositifs photovoltaïques basés sur les matériaux chalcopyrites ont atteint les rendements les plus élevés et continuent de progresser vers la viabilité économique. Les semi-conducteurs composés de chalcopyrites ternaires ont suscité un intérêt scientifique considérable en tant que matériaux absorbants pour les dispositifs photovoltaïques et une branche très importante de cette catégorie d'éléments est la famille des chalcopyrites de formule générale ABC_2 plus précisément la famille des chalcopyrites II-IV-V₂ en raison de leurs aspects d'intérêt en optoélectronique : émission de la lumière et effet photovoltaïque. Ces nouveaux matériaux sont devenus l'objet de recherche le plus convoité pour les applications optoélectroniques pour remplacer les matériaux III-V qui ont révolutionné les technologies optoélectroniques, permettant des applications telles que les lasers à semi-conducteurs, les diodes électroluminescentes, les écrans et les photovoltaïques à très haut rendement .

1. Laboratoire des Matériaux Magnétiques situé à la faculté des sciences exactes, université Djillali Liabes de Sidi Bel-Abbès .

2. Electronic structure and optoelectronic behavior of MgPbP₂ chalcopyrite.

Lors de la conception du présent projet de recherche, une idée a été retenue : étudier les propriétés structurales et optoélectroniques de composés chalcopyrite. Vu leurs applications essentielles dans l'industrie photovoltaïque. Notre choix s'est porté essentiellement sur quatre chalcopyrites : le MgSiP_2 et le MgGeP_2 le MgSnP_2 et le MgPbP_2 . Deux d'entre eux (le MgSiP_2 et le MgGeP_2) sont largement étudiés théoriquement et conçus à plusieurs reprises expérimentalement, ils sont considérés comme de bons matériaux sensibles dans les cellules solaires et photovoltaïques, ils feront partie de notre étude comme objet de comparaison. Le MgSnP_2 est moins connu et étudié; alors qu'il n'y a pratiquement aucune étude sur le MgPbP_2 qui reste un mystère à résoudre et la clé de ce mystère peut nous ouvrir une porte vers des cellules photovoltaïques à bas coût concevables dans les pays en voie de développement ou ces minéraux sont en abondance .

L'objectif de cette thèse est d'aboutir à une meilleure compréhension des propriétés électroniques et optiques de ces composés chalcopyrites, ainsi que de leurs propriétés élastiques et d'éclaircir la vision sur le matériau mystère; le MgPbP_2 .

Nous entamerons notre thèse avec une définition précise et une présentation générale de la chalcopyrite afin de familiariser le lecteur avec cette forme de matière . Nous continuerons dans le même chapitre de faire la lumière sur la structure cristalline de ces composés chalcopyrites en démontrons la structure analogue qui est La sphalérite ou Zinc-Blinde (ZnS).

Des paragraphes seront dédiés à la photovoltaïque qui est la raison la plus importante dans l'étude de ces composés et la voie industrielle pour laquelle nous combattons; par conviction; pour élargir l'utilisation des énergies renouvelables dans notre pays et dans le monde afin de procurer une source d'énergie propre, fiable, sans limite et peut être un jour gratuite pour tout humain vivant sur terre.

Dans le chapitre (2) nous présenterons le cadre théorique dans lequel a été effectué ce travail. Nous exposerons les fondements de la DFT, et porterons l'accent sur la partie échange et corrélation de l'énergie, qui conditionne de manière cruciale la qualité des résultats obtenus.

Vu l'importance de l'outil de calcul ; la méthode FP-LAPW (full-potential linearized augmented plane wave) sera détaillée dans la deuxième partie du chapitre (2) ainsi que les améliorations apportées par les chercheurs sur cette méthode de résultats fiables depuis sa conception .

Le chapitre (3) fait le point sur l'étude électro-structurale dans sa première partie. Après avoir décrit le protocole de calcul, nous présenterons les résultats de la caractérisation structurale et géométrique, complétés par l'analyse des propriétés électroniques des quatre composés: MgSiP_2 , MgGeP_2 , MgSnP_2 et le MgPbP_2 . La deuxième partie sera consacrée à l'étude des propriétés optiques qui sont incontournables pour élargir la vision sur nos matériaux . C'est dans ce chapitre que va être abordée l'étude des constantes élastiques.

En conclusion, nous verrons que ce travail ouvre des perspectives intéressantes, notamment sur le problème de l'étude des propriétés optoélectroniques.

Bibliographie

- [1] S. Morsli, M. Caid, D. Rached, H. Rached, N. Benkhattou, and I. Bourachid, Computational Condensed Matter, (2021) e00550.
- [2] D. Lincot and J.F. Guillemoles, Reflets phys **5**, (2007) 16-19.

1.1. les matériaux chalcopyrites II-IV-V₂:

Les matériaux II-IV-V₂ offrent la promesse d'une fonctionnalité améliorée des appareils optoélectroniques [1] grâce à leur riche chimie ternaire. Dans cette thèse, nous examinons le potentiel de nouveaux dispositifs optoélectroniques à base de phosphore. Actuellement les semi conducteurs chalcopyrites sont largement étudiés grâce à leurs applications dans la photovoltaïque, l'optique non linéaire et les dispositifs optoélectroniques et leurs rendements élevés. Pour les cellules solaires ces matériaux servent d'absorbeur et sont les meilleurs par rapport aux autres semi conducteurs dans les applications solaires grâce à leurs coefficients d'absorption élevés.

A température ambiante, les composés II-IV-V₂ (II =Mg, Be, Ca, IV = Si, Ge, Sn, V₂ = P, As, Sb) MgSiP₂, MgSiAs₂, MgSiSb₂, MgGeP₂, MgGeAs₂, MgGeSb₂, MgSnP₂, MgSnAs₂, MgSnSb₂, BeSiP₂, BeSiAs₂, BeSiSb₂, BeGeP₂, BeGeAs₂, BeGeSb₂.... se cristallisent dans la phase chalcopyrite. Une étude statistique réalisée en 2009 par Benzaghrou H. et Mostefa Kara a montré qu'il existe 240 semi-conducteurs qui se cristallisent en phase chalcopyrite dont 30 sont réalisés expérimentalement. Ces derniers représentent 12.5% des semi-conducteurs théoriques : 7,5 % appartenant à la famille I-III-VI₂ et 5% appartenant à la famille (II-IV-V₂) [2].

1.1.1. Définition de La chalcopyrite:

Décrite par **Henckel** en 1725, le nom est inspiré du grec **χαλκός (chalkos)** pour cuivre et de pyrite. Toutefois, sa structure n'est pas celle de la pyrite mais celle de **la sphalérite**. **Chalcopyrite** , subst. fém.« **Sulfure double naturel de cuivre et de fer** » [3, 4].



FIG. 1.1: La chalcopyrite "vendue par la maison de collection Heritage auctions au USA à 50,000.00 dollar"[5].

Les grands gisements de chalcopryrite ont une origine hydrothermale. La chalcopryrite se dépose en veines ou en strates, en association avec d'autres sulfures (galène, sphalérite, pyrrotine, pentlandite) et carbonates (dolomite). La chalcopryrite est le principal minerai de cuivre, elle se forme dans certaines pegmatites et peut même se former par métamorphisme de contact.

TAB.1.1: Caractéristique de la chalcopryrite par l'I.M.A. (International Mineralogical Association).[6]

Famille	Système cristallin	Couleur	Couleur du trait	Clivage	Cassure	Dureté	Densité	Note
Sulfures	Quadratique	jaune cuivre doré	noir verdâtre	pas de clivage visible	cassure irrégulière	3,5 à 4,0	4,1 à 4,3	principal minerai de cuivre

Confusion possible : la couleur jaune doré, la couleur du trait verdâtre et la dureté égale ou inférieure à 4,0 sont des caractères distinctifs. La pyrite qui lui ressemble est beaucoup plus dur (6,0 à 6,5).

1.1.2. Structure cristalline des chalcopryrites :

Les semi conducteurs ternaires de type Chalcopryrite (II-IV-V₂) se cristallisent dans le système cristallin tétragonal, à groupe d'espace $(I\bar{4}2d)(D_{2d}^{12})$. Il sont constitués de trois éléments : un métal de transition (le magnésium) et un élément de la quatrième colonne tel que (le silicium, le germanium, l'étein et le plomb) et d'un élément de la cinquième colonne qui est le Phosphore.

Généralement les chalcopryrites ABX₂ sont composés d'un mélange entre deux structures Zinc-blende (ZnS) introduit un changement de groupe de symétrie du $(F\bar{4}3m)(T_d^2)$ au $(I\bar{4}2d)(D_{2d}^{12})$ caractérisant ainsi une structure quadratique chalcopryrite pour ces types de cristaux. En doublant son cube unité le long de l'axe z qui devient l'axe c de la chalcopryrite. Dans les cristaux chalcopryrites les plus réel, le rapport c/a est approximativement égal à 2. Pour une structure idéale chalcopryrite c=2a.

La coordination tétraédrique implique que la liaison covalente est la principale avec SP³ obligation hybrides répondue, bien qu'il ait un certain caractère ionique parce que les atomes sont différents[1].

1.1.2.1. La structure sphalrite ou Zinc-Blende (ZnS) :

Cette structure appartient au système cubique à face centrées présenté sur la figure (FIG. 2.2).

Dans cette structure les cations (atomes de Mg,Ge,Sn,Pb) sont repartie au hasard sur les sites du reseau et les anions (atome de phosphore P) sont aux centre des tétraèdres cationiques et formes eux aussi un réseau cubique à face centrées. Le groupe d'espace associé à cette structure est **F43m** (en notation Hermann – Mauguin). [7]

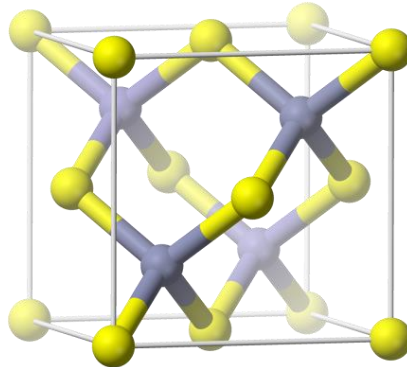


FIG. 1.2: Structrue Zinc-blende

1.1.2.2. La structure chalcopyrite :

La chalcopyrite présentée sur la figure (FIG. 1.3) se distingue de la sphalérite par une extension suivant l'axe "c" qui lui confère une structure quadratique. Dans ce cas, les cations ont une structure bien ordonnée, quand à l'atome du phosphore P, il occupe un site tétraédrique et lié à deux atomes de magnésium et deux atome de (Si,Ge,Sn ou Pb).

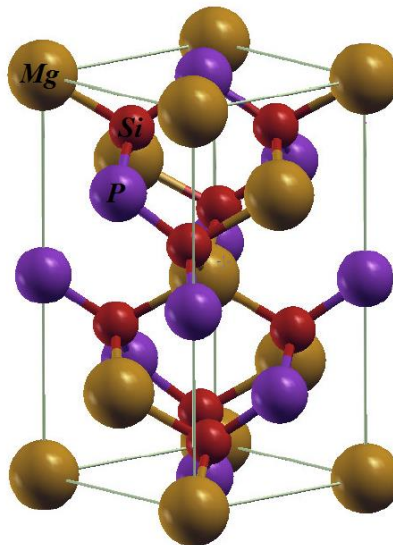


FIG. 1.3: Structure chalcopyrite.

TAB. 1.2: Positions de Wyckoff des structures chalcopyrites.

$(I\bar{4}2d)$	x	y	z
Mg	0	0	0
P	0	0	1/4c
Si	u	1/4a	1/8c

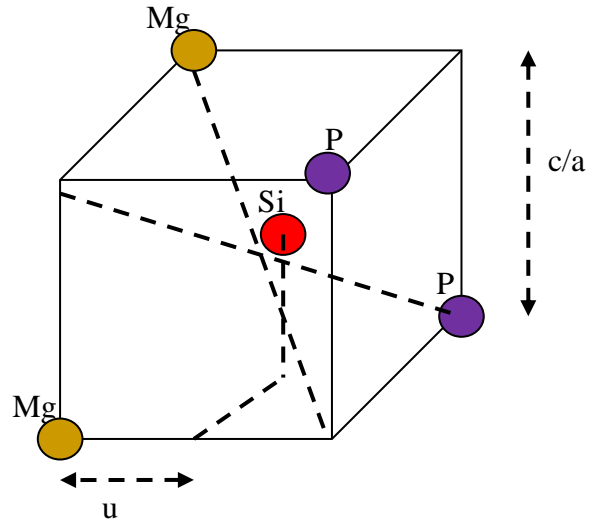


FIG. 1.4: Représentation graphique de la structure chalcopyrite, ainsi que la distorsion c/a et la position interne u selon la direction des z .

Le passage de la structure sphalérite à la structure chalcopyrite provoque une distribution de la symétrie et un changement du volume de la maille et cela se traduit par les distances cation-anion donnée par [8].

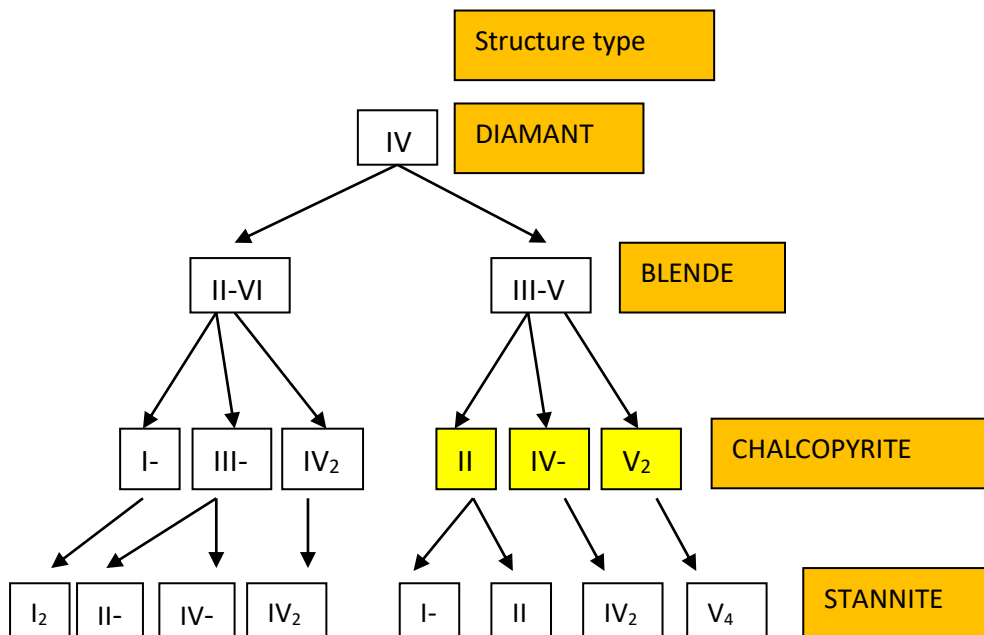


FIG. 1.5: Diagramme de substitution cationique croisée de Goodman[9].

1.2. La photovoltaïque

En prenant comme source la lumière du soleil, les dispositifs photovoltaïques (PV) construits à base de matériaux appelés semi-conducteurs génèrent de l'électricité via un processus découvert par les physiciens à l'échelle microscopique : les électrons de ces matériaux sont libérés par l'énergie solaire et peuvent circuler librement dans un circuit électrique, alimentant des appareils électriques ou envoyant de l'électricité au réseau. Les appareils photovoltaïques peuvent être utilisés pour alimenter différents appareils électriques tels que les calculatrices, panneaux routiers et les poteaux d'éclairage. Plusieurs de ces appareils sont fabriqués récemment à l'entreprise nationale de l'industrie électronique ENIE à Sidi Bel Abbès. Ainsi ; tous les types de systèmes PV sont largement utilisés aujourd'hui dans une variété d'applications.

1.2.1. Comment fonctionne la technologie PV ?

L'effet photovoltaïque est la transformation directe de la lumière en électricité (courant continu CC). Son principe réside en une collision des photons incidents (flux lumineux) avec les électrons libres et les électrons de valence en leur communiquant une énergie ($h\nu$), si cette énergie est supérieure ou égale à l'énergie de gap de ce semi-conducteur ($E_g = E_c - E_v$), l'électron passe de la bande de valence à la bande de conduction en laissant un trou derrière lui, d'où l'apparition des paires électron-trou dans différents points de la jonction.

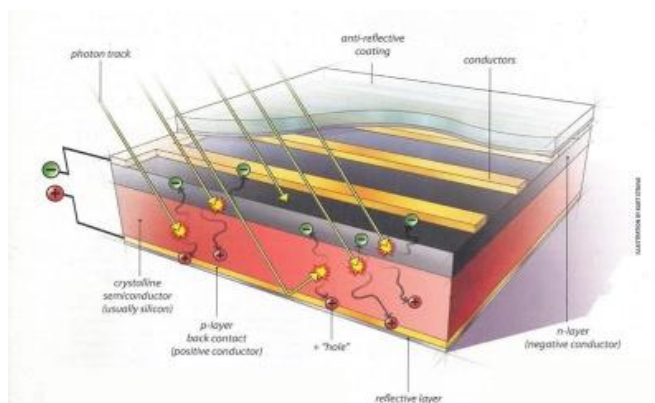


FIG. 1.6: Schéma d'une cellule solaire en silicium cristallin typique.

Donc toute particule minoritaire près de la jonction a une probabilité très forte pour la traverser et la jonction s'oppose uniquement au passage des porteurs majoritaires. Si les photons ont une énergie très supérieure à E_g , ils passent de la bande de valence à un niveau instable de la bande de conduction. L'excès d'énergie sera transmis sous forme de photons au réseau cristallin puis perdu en chaleur et l'électron prendra un niveau stable dans la bande de conduction. Si les photons incidents ont une énergie inférieure à E_g , ils ne seront pas absorbés et leurs énergies ne contribuent pas à la conversion photovoltaïque. La puissance électrique produite par une cellule industrialisée est très faible, typiquement de 1 à 3W avec une tension de moins 1 volt. Pour élever la tension, les cellules sont commercialisées sous formes des modules photovoltaïques. En raison de la structure semi-conductrice, les électrons sont forcés dans une direction créant un flux de courant électrique. Les cellules solaires ne sont pas

efficaces à 100% dans les cellules solaires en silicium cristallin, en partie par ce que seule une certaine lumière du spectre peut être absorbée. Une partie du spectre lumineux est réfléchiée, une partie n'a pas l'énergie suffisante pour arracher les électrons et créer de l'électricité (domaine infrarouge) et une autre partie (domaine ultraviolet) crée de l'énergie thermique au lieu de l'électricité.

1.2.2 Histoire de la technologie photovoltaïque :

L'effet photovoltaïque (PV) a été observé dès 1839 par Alexandre Edmund Bequerel. Bell Labs ont lancé le premier appareil solaire photovoltaïque qui produisait une quantité d'électricité utilisable aux Etats Unis en 1954. Les cellules solaires ont commencé à être utilisées sur le marché dans des applications commerciales et scientifiques en 1958.

1.2.3 Photovoltaïque moderne :

La plupart des cellules solaires sont fabriquées en silicium cristallin due a leur efficacité de convertir la lumière du soleil en électricité, mais généralement des cout de fabrication plus élevés. Les matériaux à couches minces ont des rendements inferieurs, mais peuvent être plus simple à fabriquer et moins couteux.

La "National Aeronautics and Space Administration" plus connue sous son acronyme NASA, utilise généralement des cellules solaires - appelées cellules à jonction multiples - dans des applications nécessitant un poids très faible et des rendement très élevés.

1.2.4. Fonctionnement d'un système photovoltaïque :

Un système photovoltaïque pour application en site isolé est constitué principalement de quatre éléments principaux qui sont :

- Le système de captage
- Le système de stockage
- Le système de régulation
- Le système de conversion

Installés en toiture ou sur le sol à proximité des habitations, les panneaux photovoltaïques exposés au soleil produisent du courant continu qui sera transformé par l'onduleur en courant alternatif. Le schéma suivant présente l'ensemble des éléments d'un générateur photovoltaïque :

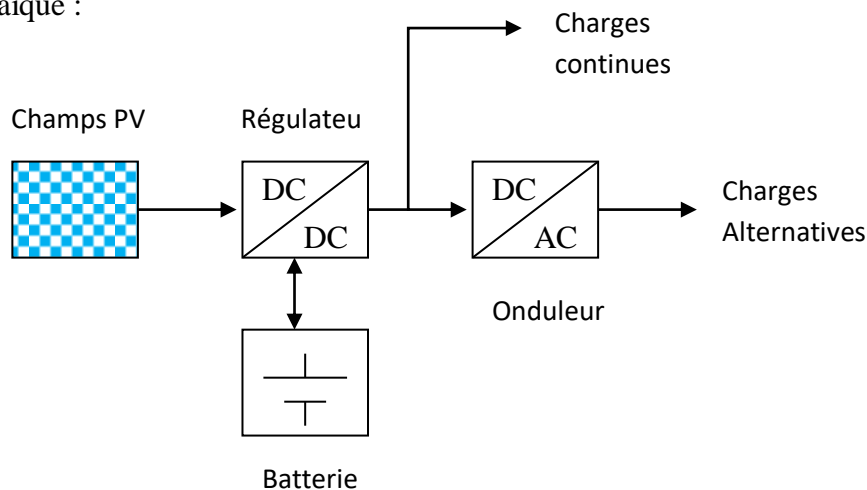


FIG. 1.7: Schéma simplifié d'un système de captage photovoltaïque

1.2.5 Le système de captage photovoltaïque :

Le système de captage est constitué par un panneau ou champ PV. Ce dernier est un groupement de modules constitués par association de cellules.

1.2.5.1 La cellule photovoltaïque :

La cellule solaire est un moyen de conversion de la lumière en énergie électrique par le processus appelé « effet photovoltaïque ». Lorsque le rayonnement solaire arrive sur la cellule, une partie de ce rayonnement sera réfléchi, une autre partie sera absorbée et le reste passera à travers l'épaisseur de la cellule est considérée comme une diode à jonction PN particulière. Le matériau constituant la cellule photovoltaïque doit donc posséder deux niveaux d'énergie et être assez conducteur pour permettre l'écoulement du courant : d'où l'intérêt des semi-conducteurs pour l'industrie photovoltaïque . Les cellules composées de semi-conducteurs génèrent un courant (et une différence de potentiel) lorsqu'elles sont illuminées. La valeur de seuil d'énergie est propre à chaque matériau semi-conducteur. Elle varie de 1 à 1.8 eV, pour les applications photovoltaïques. Elle est de 1.1 eV pour le silicium cristallin, et de 1.7 pour le silicium amorphe .

Un cristal semi-conducteur dopé P est recouvert d'une zone très mince dopée N et d'épaisseur e égale à quelques millièmes de mm. Entre les deux zones se trouve une jonction J. La zone N est couverte par une grille métallique qui sert de cathode k tandis qu'une plaque métallique recouvre l'autre face du cristal et joue le rôle d'anode. L'épaisseur totale du cristal est de l'ordre du mm . Un rayon lumineux qui frappe le dispositif peut pénétrer dans le cristal au travers de la grille et provoquer l'apparition d'une tension entre la cathode et l'anode. En général le semi-conducteur de base est du silicium monocristallin comme celui qui est utilisé pour la fabrication des transistors mais on rencontre maintenant plus fréquemment du silicium poly- cristallin moins coûteux à produire.

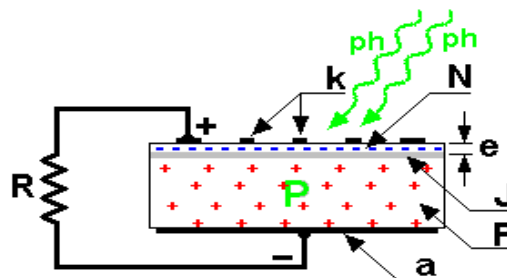


FIG. 1.8: Principe d'une cellule solaire

Cependant, une cellule solaire est considérée comme un générateur de courant électrique continu dont la tension et le courant débités dépendent de la résistance de charge.

La première photopile a été développée aux Etats-Unis en 1954 par le chercheur des laboratoires Bell, qui ont découvert que la photosensibilité du silicium pouvait être augmentée en ajoutant des "impuretés". C'est une technique appelée le "dopage" qui est utilisée pour tous les semi-conducteurs. Aujourd'hui, les laboratoires de recherche et les industries travaillent en

collaboration pour développer de nouveaux procédés susceptibles d'améliorer les performances électriques et de réduire les coûts des cellules solaires .

1.2.5.2 Les différents types des cellules solaires :

Il existe trois types principaux de cellules :

a) Les cellules mono- cristallines :

La cellule monocristalline qui s'approche le plus du modèle théorique: cette cellule est effectivement composée d'un seul cristal divisé en deux couches. Les cellules monocristallines permettent d'obtenir de hauts rendements, de l'ordre de 15 à 22 %.

Ces cellules souffrent néanmoins des inconvénients:

- Méthode de production laborieuse et difficile, et donc, très chère.
- Il faut une grande quantité d'énergie pour obtenir un cristal pur.
- Une durée d'amortissement de l'investissement en énergie élevée (jusqu'à 7 ans).



FIG. 1.9: Cellule monocristalline.

b) Les cellules poly-cristallines :

Les cellules poly-cristallines sont composées d'un agglomérat de cristaux. Elles aussi proviennent du sciage de blocs de cristaux, mais ces blocs sont coulés et sont dès lors hétérogènes. Les cellules poly- cristallines sont caractérisées par:

- Coût de production moins élevé.
- Nécessite moins d'énergie.
- Rendement de 13% et jusqu'à 20% en labo.

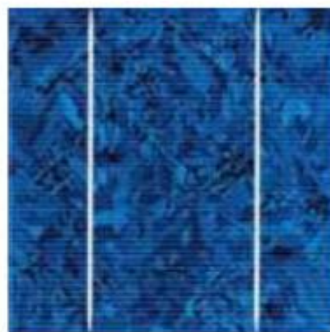


FIG. 1.10: Cellule poly cristalline.

c) Les cellules amorphes :

Le silicium amorphe, est apparu en 1976. Sa structure atomique est désordonnée, non cristallisée, mais il possède un coefficient d'absorption supérieur à celui du silicium cristallin. Cependant, ce qu'il gagne en pouvoir d'absorption, il le perd en mobilité des charges électriques (rendement de conversion faible).

- Coût de production bien plus bas.
- Rendement de seulement 5 % par module et de 14 % au laboratoire.
- Fonctionne sous très faible éclaircissement.



FIG. 1.11: Cellule amorphe.

1.2.6. Le module photovoltaïque :

Un module photovoltaïque se compose généralement d'un circuit de 36 cellules en série, protégées de l'humidité par un capsulage de verre et de plastique. L'ensemble est ensuite muni d'un cadre et d'une boîte de jonction électrique.

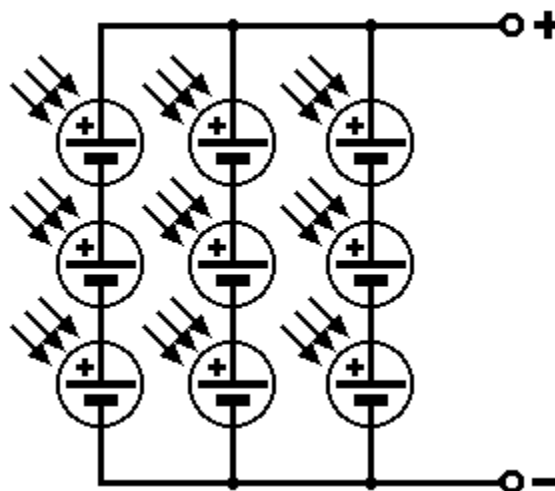


FIG. 1.12: Schéma explicatif de l'association des cellules

Les modules en silicium mono cristallin (64% du marché avec une efficacité de conversion (énergie électrique produite / énergie solaire incidente) de l'ordre de 15 à 18%), poly cristallin (28% du marché avec une efficacité de conversion de l'ordre de 13 à 15 %) ou silicium amorphe (13% du marché avec une efficacité de conversion de l'ordre de 5 à 12 %) délivrent des tensions normalisées (12, 24, 48V) et des puissances comprises entre 10 et 100 W (Watt- crête : puissance obtenue pour l'ensoleillement maximal). Dans la pratique, chaque module porte deux boîtes de connexions hermétiques, une pour le terminal positif et l'autre pour le négatif. Chacune des deux incorpore une diode de dérivation pour réduire la possibilité des pertes d'énergie.

1.2.7 Normes et spécifications concernant les modules photovoltaïques :

Les modules photovoltaïques doivent être conformes aux conditions d'homologation définies dans les normes CEL (Commission Electrotechnique Internationale) 1215 et CEI 1646. Les modules doivent notamment pouvoir supporter les conditions ambiantes suivantes :

- ✓ Température : de -400 C à +850 C
- ✓ Humidité : jusqu'à 100 % d'humidité relative
- ✓ Vent : jusqu'à 190 km/heure
- ✓ Grêlons : diamètre inférieur à 25 mm
- ✓ Atmosphère salée

Ils doivent pouvoir être installés sans cadre pour l'intégration en toiture par exemple.

1.2.8 Caractéristiques d'un module photovoltaïque :

Voici la description des paramètres d'un module:

a) La puissance crête P_c : Puissance électrique maximum que peut fournir le module dans la condition standard (25°C et un éclairement de 1000 W/m²).

b) La caractéristique $I(V)$: Courbe représentant le courant I débité par le module en fonction de la tension aux bornes de celui-ci.

c) Tension à vide V_{co} : Tension aux bornes du module en l'absence de tout courant, pour un éclairement « plein soleil ».

d) Courant de court-circuit I_{cc} : Courant débité par un module en court-circuit pour un éclairement « plein soleil » .

e) Point de fonctionnement optimum (U_m, I_m) : Lorsque la puissance de crête est maximum en plein soleil, $P_m = U_m \cdot I_m$

g) Rendement maximal : Rapport de la puissance électrique optimale à la puissance de radiation incidente.

h) Facteur de forme : Rapport entre la puissance optimale P_m et la puissance maximale que peut avoir la cellule : $V_{co} \cdot I_{cc}$.

1.2.9 Avantages, Inconvénients et limites :

Tout système de production d'énergie a ses avantages et ses inconvénients :

1.2.9.1 Les avantages :

- Une haute fiabilité. L'installation ne comporte pas de pièces mobiles qui la rendent particulièrement appropriée aux régions isolées. C'est la raison de son utilisation sur les engins spatiaux.
- Le caractère modulaire des panneaux photovoltaïques permet un montage simple et adaptable à des besoins énergétiques divers. Les systèmes peuvent être dimensionnés pour des applications de puissances allant du Milliwatt au MégaWatt.
- Le coût de fonctionnement est très faible vu les entretiens réduits et il ne nécessite ni combustible, ni son transport, ni personnel hautement spécialisé.
- La technologie photovoltaïque présente des qualités sur le plan écologique car le produit fini est non polluant (électricité propre), silencieux et n'entraîne aucune perturbation du milieu, si ce n'est par l'occupation de l'espace pour les installations de grandes dimensions.
- Ils fonctionnent de façon rentable dans les régions éloignées et dans de nombreuses applications résidentielles et commerciales.
- Ils sont flexibles et peuvent être élargis à n'importe quel moment pour répondre à vos besoins en matière d'électricité.
- Temps de réalisation d'une centrale PV minimum.
- Ils ont une longue durée de vie.
- On élimine les frais et les risques de transport associé aux énergies fossiles.

1.2.9.2 Inconvénients :

- La fabrication du module photovoltaïque relève de la haute technologie et requiert des investissements d'un coût élevé.
- Le rendement réel de conversion d'un module est faible, de l'ordre de 10-15 % avec une limite théorique pour une cellule de 28%.
- Les générateurs photovoltaïques ne sont compétitifs par rapport aux générateurs diesel que pour des faibles demandes d'énergie en régions isolées.
- Tributaire des conditions météorologiques.
- Beaucoup d'appareils vendus dans le marché fonctionnent au 220 à 230V alternatif Or, l'énergie issue du générateur PV est unidirectionnelle et de faible voltage (< 30V), elle doit donc être transformée par l'intermédiaire d'un onduleur.
- Le stockage de l'énergie électrique dans des accumulateurs qui sont les plus souvent des batteries au Plomb. Sachant que les batteries ne doivent pas se décharger à plus de 60% (70% maximum) de leur capacité maximale. En outre, les batteries ont une faible durée de vie (3 à 5ans), ce qui entraîne un surcoût au fonctionnement.

1.2.9.3 Limites :

Les systèmes ne conviennent pas aux utilisations à forte consommation d'énergie comme le chauffage. Si vous souhaitez utiliser l'énergie solaire à cette fin, considérez d'autres solutions de rechange comme un chauffe-eau solaire, qui produit de la chaleur beaucoup plus efficacement.

- Les systèmes raccordés au réseau sont rarement économiques, surtout parce que le coût actuel de la technologie PV est beaucoup plus élevé que celui de l'énergie traditionnelle.

Bibliographie

- [1] Grundmann, Marius. "The Physics of Semiconductors." Graduate Texts in Physics (2016) p. 26-29
- [2] Benzaghoul H. Mostefa Kara S., "Matériaux chalcopyrites élaboration, application photovoltaïque et classification" , Mémoire de DES ,université de Tlemcen (2009)
- [3] Le Trésor de la langue française informatisé, <http://atilf.atilf.fr/tlfr3.htm>.
- [4] Encyclopédie ou Dictionnaire raisonné des sciences, des arts et des métiers 1^{er} attest. 1753 (Encyclop., t. 3).
- [5] Heritage auctions, <https://www.ha.com>.
- [6] I.M.A. (International Mineralogical Association), <https://www.ima-mineralogy.org>.
- [7] L. Kantorovich, Quantum Theory of the Solid State. Springer, (2004) p. 32.
- [8] J. E. Faffe and Alex Zunger, Phys. Rev. B29, (1994) 1882.
- [9] Shay, J. L., and J. H. Wernick. "Ternary chalcopyrite semiconductors: growth. " Electronics, Properties and Applications. Pergamon (1975).

CHAPITRE 2

Cadre théorique

2.1 La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

2.1.1 Introduction :

Les méthodes *ab-initio* sont des techniques basées sur la mécanique quantique qui permettent de déterminer la structure électronique d'une association de particules élémentaires en interaction comme les ions et les électrons. De nombreux théoriciens ont contribué à l'essor ces méthodes de calcul, il y a eu parallèlement le développement de l'informatique qui a permis de faire la simulation numérique avec précision. Pour traiter un système donné les théoriciens trouvent un obstacle majeur qui se montre en énorme quantité d'information liée à ce système, donc l'objectif principal de la théorie de la fonctionnelle de la densité est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique qui dépend de $3N$ variables (où N est le nombre total de particules du système) par la densité électronique qu'est seulement fonction de trois variables spatiales en tant que quantité de base pour les calculs en rendant le traitement plus facile, que ce soit mathématiquement que conceptuellement. Cette problématique à plusieurs corps en mécanique quantique nécessite à chercher les solutions de l'équation de Schrödinger. En générale il n'est pas possible de résoudre cette équation sans introduire certain nombre d'approximations pour la simplifier. Par la suite nous allons voir comment résoudre cette équation étape par étape.

2.1.2 Equation de Schrödinger :

Un matériau est constitué d'un très grand nombre de particules en interaction, qui pose un problème théorique fondamental de la physique du solide sur l'objectif de maîtriser cette organisation et prédire les propriétés physico-chimiques de ces substances. Il est clair que la mécanique classique est impuissante pour la résolution de ce type de système, donc il faut faire appel à la mécanique quantique à travers la résolution de l'équation de Schrödinger [1]:

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (2.1)$$

Où : \hat{H} : est l'hamiltonien du système.
 E : est l'énergie totale du système.
 ψ : Sa fonction d'onde (fonction propre).

Dans un système de N corps (N noyaux et n électrons) l'hamiltonien s'écrit :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_{i \neq k}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum_i^n \sum_k^N \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ik}} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_k^N \frac{1}{M_k} \nabla_k^2 + \frac{1}{2} \sum_k^N \sum_l^N \frac{Z_k Z_l e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{kl}} \quad (2.2)$$

Où : m : la masse de l'électron.

r_{ij} : est la distance entre l'électron i et l'électron j .

M_k : est la masse du noyau.

R_{kl} : est la distance entre les centres des noyaux k et l .

Z_k, Z_l : Les nombres atomiques des noyaux k et l .

D'une façon condensée, \hat{H} s'écrit :

$$\hat{H} = T_e + V_{e-e} + V_{N-e} + T_N + V_{N-N} \quad (2.3)$$

Où

T_e : L'énergie cinétique des électrons.

T_N : L'énergie cinétique des noyaux.

V_{e-e} : L'énergie d'interaction électron-électron.

V_{N-e} : L'énergie d'interaction noyau-électron.

V_{N-N} : L'énergie d'interaction noyau-noyau.

La résolution analytique de l'équation de Schrödinger (2.1) d'un système de particules en interaction est impossible. Donc Pour trouver une solution de cette équation on doit faire des approximations, parmi elles l'approximation de Born-Oppenheimer [2].

2.1.3 Approximation de Born-Oppenheimer :

L'approche de Born-Oppenheimer [2] est fondée sur le fait que les noyaux sont beaucoup plus lents que les électrons en comparaison de leurs poids. Selon Born et Oppenheimer Le mouvement électronique peut être découplé de celui des noyaux car les électrons se déplacent sur une surface d'énergie potentielle dans le champ des noyaux en négligeant l'énergie cinétique de ces derniers et considérer le terme de répulsion entre eux comme constant. D'après cette approximation l'équation (2.3) devient :

$$\hat{H} = T_e + V_{e-e} + V_{N-e} \quad (2.4)$$

Alors

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_{i \neq k}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum_i^n \sum_k^N \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ik}} \quad (2.5)$$

On a donc réduit la complexité de cette problématique. Mais la résolution de l'équation (2.1) reste toujours difficile, donc il faut faire d'autres approximations pour résoudre ce problème.

2.1.4 Approximation de Hartree et Hartree-Fock :

Le modèle de Hartree [3] ou méthode du champ auto-cohérent, est une description dans laquelle la fonction d'onde globale est exprimé comme un produit des fonctions mono-électroniques, c'est-à-dire les particules sont considérées comme indépendantes et la répulsion entre les électrons avec l'état de spin est omise, sachant que ces derniers forment une distribution de charge négatives $\rho(r')$. Cette méthode nous amène à résoudre un ensemble de N équations couplées et elle est similaire à celle de l'équation de Schrödinger pour une particule dans le champ moyen $V(r)$ dont l'hamiltonien globale peut être écrit comme une somme des hamiltoniens chacune décrit le comportement d'un seul électron :

$$H_i = \sum \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \quad (2.6)$$

Tel que :

$U_i(r_i)$: L'énergie potentielle de l'électron (i) dans les champs de tous les noyaux k.

$V_i(r_i)$: Le champ effectif de Hartree qui est composé de deux contributions :

$$V_N(r) = -Ze^2 \sum_R \frac{1}{r-R} \quad (2.7)$$

$$V_H(r) = -e \int dr' \rho(r') \frac{1}{|r - r'|} \quad (2.8)$$

D'une façon plus :

$$V_{eff}(r) = V_H(r) + V_N(r) \quad (2.9)$$

Avec ce potentiel effectif, l'équation de Schrödinger s'écrit :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i(r) + V_{eff} \psi_i(r) = E \psi_i(r) \quad (2.10)$$

La solution de cette équation de Schrödinger (2.10) résulte une nouvelle densité électronique obtenue par l'équation de poisson $\Delta V_H(r) = \frac{-\rho(r)}{\epsilon_0}$ où $V_H(r)$ est le potentiel de Hartree, $\rho(r)$ est la densité électronique, ϵ_0 est la constante diélectrique du vide. Le potentiel électronique dans l'approximation de Hartree est incomplètement décrit, l'une des interactions manquantes est l'échange qui exprime l'antisymétrie de la fonction d'onde par rapport à l'échange des coordonnées de n'importe quelle deux électrons menant à décrire le système à N corps par :

$$\psi(r_1, \dots, r_a, \dots, r_b, \dots, r_N) = -\psi(r_1, \dots, r_b, \dots, r_a, \dots, r_N) \quad (2.11)$$

Dans cette approximation le principe d'exclusion de Pauli (deux électrons de même spin ne peuvent pas se trouver simultanément dans le même état quantique) [4] n'est pas pris en compte, donc L'approximation de Hartree-Fock [5] s'impose en démontrant que la fonction d'onde s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater [6] comprend les fonctions d'ondes

mono-électroniques comme combinaisons linéaire de toutes les fonctions d'Hartree, d'une manière à respecter le principe d'exclusion de Pauli [4]. D'un point de vue sur le bilan énergétique E_{H-F} (l'énergie de Hartree-Fock) est toujours supérieure à l'énergie exacte du système, donc y'a une autre quantité incluse à déduire qui doit être négative, c'est E_{Corr} (l'énergie de corrélation). L'équation de Hartree-Fock (2.12) différent de l'équation de Hartree (2.10) par le terme d'échange :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi_i(r) + V_{eff}\psi_i(r) - \sum_R \int \frac{dr^3 dr'^3}{r-r'} \psi_j^*(r')\psi_i(r')\psi_j(r) \psi_i^*(r) = E\psi_i(r) \quad (2.12)$$

Qui rends cette équation très difficile à résoudre.

2.1.5 Principe de La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [7,8] est une manière de décrire la matière dans son état fondamental, et consiste à remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique comme fonction principale permet de réduire le problème à plusieurs corps en un problème à un seul corps dans un champ effectif prenant en compte toutes les interactions. La DFT est un formalisme basé sur les deux théorèmes de Hohenberg-Kohn [9] et Kohn et Sham [10] qui ont été développé en 1964 et 1965. Ces auteurs ont démontré qu'on peut obtenir l'énergie total à partir de la connaissance seule de la fonction de la densité électronique du système et à partir de là on déduit en principes toutes les autres propriétés physiques qui sont des fonctionnelles de la densité électronique.

2.1.6 La densité électronique :

La densité électronique $\rho(r)$ détermine la probabilité de trouver un des N électrons dans l'élément de volume dr et c'est une observable qui peut être mesurée expérimentalement (par diffraction des rayons X) ainsi que la densité électronique est une fonction positive de seulement trois variables d'espace qui tend vers zéro quand r tend vers l'infini et dont l'intégrale sur tout l'espace donne le nombre N d'électrons :

$$\begin{cases} \lim_{r \rightarrow \infty} \rho(r) = 0 \\ \int \rho(r) dr = N \end{cases} \quad (2.13)$$

2.1.7 Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn :

Théorème 1 :

Hohenberg et Kohn [9] ont prouvé que l'énergie électronique de l'état fondamental E_0 , et toutes les autres propriétés électroniques de l'état fondamental sont uniquement déterminées par la connaissance de la densité électronique $\rho(r)$ en chaque point r du volume moléculaire. E_0 est une fonctionnelle de $\rho(r)$ représentée par $E_0[\rho(r)]$ avec $\rho = \rho(r)$. En pratique, on travaille

avec la fonctionnelle $E[\rho]$ écrite sous une forme qui fait intervenir la contribution cinétique T_0 d'un système d'électrons sans interaction entre eux et la contribution coulombienne d'un système classique :

$$E[\rho] = T_0[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + \int \rho(r)V_{ext}(r) dr + E_{xc}[\rho] \quad (2.14)$$

Où $V_{ext}(r)$ est le potentiel externe contenant les interactions avec les noyaux. La quantité $E_{xc}[\rho]$ est appelée « énergie d'échange-corrélation » et elle contient les effets d'échange et de corrélation, en plus de ça les contributions cinétiques et coulombiennes liées à l'interaction entre les électrons. On peut écrire l'énergie totale de Hohenberg et Kohn comme une fonctionnelle unique de la densité de charge des particules qui s'écrit :

$$E[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int V_{ext}(r)\rho(r)dr \quad (2.15)$$

Où $\int V_{ext}(r)\rho(r)dr$ représente l'intégration noyaux-électron, $F[\rho(r)]$ est une fonctionnelle de la densité $\rho(r)$ indépendante du potentiel externe $V_{ext}(r)$; elle contient les contributions cinétiques et coulombiennes à l'énergie :

$$F[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] = T[\rho(r)] + E_{Hartree}[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad (2.16)$$

Où $T[\rho(r)]$ est l'énergie cinétique du système électronique et $V_{ee}[\rho(r)]$ est le terme d'interaction électrons-électrons qui comprend l'énergie de Hartree (c'est-à-dire la répulsion coulombienne électron-électron) et l'énergie d'échange et corrélation, $E_{xc}[\rho(r)]$ cette fonctionnelle n'est pas connue de façon exacte car les expressions de l'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho(r)]$ ne sont pas connues exactement.

Théorème 2 :

La fonctionnelle de la densité $E[\rho(r)]$ est minimale pour la densité exacte. Donc on peut appliquer le principe variationnel.

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} = 0 \quad \text{avec} \quad \int \rho d^3r = N \quad (2.17)$$

L'énergie de l'état fondamental correspond au minimum de la fonctionnelle de la densité électronique.

$$E_0 = \min E[\rho(r)] \quad (2.18)$$

En résumé : toutes les propriétés d'un système défini par un potentiel externe v_{ext} peuvent être déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental. L'énergie du système $E(\rho)$ atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental. L'utilisation de cette approche variationnelle se limite à la recherche de l'énergie de l'état fondamental pour une symétrie donnée. Cependant, bien que ces théorèmes permettent d'approcher le système à N particules par la densité électronique, mais il est toutefois nécessaire de représenter le système avec ses fonctions d'ondes pour pouvoir

résoudre l'équation de Schrödinger. En ce sens, les travaux de Kohn et Sham [10] sont venus compléter ces deux théorèmes.

2.1.8 Les équations de Kohn et Sham :

Kohn et Sham [10] introduisent un hamiltonien de référence décrivant un système de N particules sans interaction mais ayant la même densité que le système réel. Ce dernier point permet de réduire le problème à la résolution de N équations monoélectroniques couplées, analogues aux équations de Hartree-Fock. L'opérateur de Kohn-Sham est alors défini par la relation suivante :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (2.19)$$

$\psi_i(r)$: La fonction d'onde de l'électron i .

$V_{ext}(r)$: Le potentiel externe (contenant les interactions avec les noyaux).

$V_H(r)$: Le terme de Hartree.

$V_{xc}(r)$: Le potentiel d'échange et de corrélation.

$$V_H(r) = \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1-r_2|} dr_1 dr_2 \quad (2.20)$$

Le potentiel d'échange-corrélation est obtenu à partir de la dérivée de l'énergie d'échange-corrélation E_{xc} par rapport à la densité :

$$V_{xc}(r) = \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (2.21)$$

Donc les équations de Kohn-Sham peuvent s'écrire sous la forme :

$$H\psi_i(r) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i(r) + V_{eff}(r) = E\psi_i(r) \quad (2.22)$$

Où chaque électron subit l'effet du potentiel effectif créé par tous les noyaux et les autres électrons, ce potentiel est donné par :

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + \int \frac{1}{|r_i - r_j|} \rho(r_j) dr_j + V_{xc}(r) \quad (2.23)$$

On peut accéder à la densité à partir des N fonctions d'ondes mono-électroniques :

$$\psi_i(r) \rightarrow \rho(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2 \quad (2.24)$$

2.1.9 La Fonctionnelle d'échange et de corrélation :

L'élaboration des équations de Kohn et Sham [78] a permis de mettre en évidence le fait que la seule fonctionnelle de la densité demeurant inconnue au sein de ce formalisme correspond à la fonctionnelle d'échange-corrélation [11] $E_{xc}[\rho(r)]$. L'énergie d'échange et de corrélation E_{xc} est alors calculé à l'aide de fonctionnelles et généralement séparé en deux

termes distincts, l'un d'échange E_x et l'autre de corrélation E_c .

$$E_{xc} = E_x + E_c \quad (2.25)$$

Ainsi, le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations tels que LDA, GGA, meta-GGA, Hybrides.

2.1.1.9 L'approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale dite LDA [12] stipule qu'en première approximation, la densité peut être considérée comme étant localement constante. On peut dès lors définir l'énergie d'échange-corrélation de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] d^3r \quad (2.26)$$

Où ε_{xc} est la densité d'énergie d'échange-corrélation. Seule la densité est prise en compte dans la fonctionnelle. Cette approximation découle directement du modèle du gaz homogène d'électrons. Par ailleurs, si l'on partitionne l'énergie d'échange-corrélation en deux (énergie d'échange ε_x et énergie de corrélation ε_c) telle que :

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}(r) = \varepsilon_x^{LDA}(r) + \varepsilon_c^{LDA}(r) \quad (2.27)$$

2.1.2.9 L'approximation de la densité locale de spin (LSDA) :

Pour les systèmes magnétiques, les propriétés de l'état fondamental sont dues à la différence de population des niveaux de spin majoritaire et minoritaire. Pour décrire ces systèmes, on a recours à l'approximation de la densité locale de spin LSDA qui utilise le même principe que la LDA en différenciant les populations électroniques de spin haut et bas par des densités $\rho\uparrow$ et $\rho\downarrow$ dans le traitement de l'énergie d'échange-corrélation. L'énergie d'échange-corrélation est alors décrite par une fonctionnelle qui dépend à la fois des densités de spin haut et de spin bas.

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho(r)\uparrow, \rho(r)\downarrow] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{LSDA}[\rho(r)\uparrow, \rho(r)\downarrow] d^3r \quad (2.28)$$

La fonctionnelle $\varepsilon_{xc}^{LSDA}[\rho(r)]$ peut être constante, mais généralement elle est déterminée par des procédures de paramétrage comme celles de Kohn et Sham [10], Wigner [13], Hedin et Lundqvist [14], Ceperly et Alder [15], Perdew et Zunger [16].

2.1.3.9 L'approximation du Gradient généralisé (GGA) :

Malgré la simplicité de la LDA, elle a donné des résultats fiables dans plusieurs cas, mais ils y avaient des cas où elle était en contradiction avec l'expérience. Pour cette raison le gradient de la densité d'électron a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé GGA où l'énergie E_{xc} est en fonction de la densité d'électron et de son gradient :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r), \nabla\rho(r)] d^3r \quad (2.29)$$

$\varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho(r), \nabla\rho(r)]$ étant l'énergie d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et son gradient. E_{xc}^{GGA} est divisé en deux contributions sont échange et corrélation :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = E_x^{GGA}[\rho, \nabla\rho] + E_c^{GGA}[\rho, \nabla\rho] \quad (2.30)$$

La GGA est donnée par différentes paramétrisations parmi elles, celles de Perdew et ces collaborateurs [17,18].

N.B. La GGA traite aussi les systèmes magnétiques en utilisant le même principe que la LSDA en différenciant les populations électroniques de spin haut et bas par des densités $\rho\uparrow$ et $\rho\downarrow$ avec le gradient pour les deux directions de spin :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)\uparrow, \rho(r)\downarrow, |\nabla\rho\uparrow|, |\nabla\rho\downarrow|] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)\uparrow, \rho(r)\downarrow, |\nabla\rho\uparrow|, |\nabla\rho\downarrow|] d^3r \quad (2.31)$$

2.1.4.9 L'approximation LDA+U et GGA+U :

Les approximations précédentes traitent bien les matériaux mais ne donnent pas des résultats fiables pour certains systèmes magnétiques comme les oxydes de métaux de transition et les alliages contenant des éléments de terre rare, donc le paramètre ajustable Hubbard s'introduit pour corriger la localisation des orbitale d et f et sert à ouvrir le gap avec une approche bien claire au gap expérimental et par conséquent fournit des résultats magnétiques fiables. Plusieurs méthodes ont été développées qui s'expriment de rajouter à l'hamiltonien de Hartree-Fock une fonctionnelle de terme U (Hubbard) comme LDA+U et GGA+U, désigne les interactions coulombiennes interatomiques en décrivant les effets de polarisation orbitale et l'anisotropie magnétique pour les matériaux fortement corrélés.

2.1.10 La Résolution des équations de Kohn-Sham :

Les méthodes basées sur la DFT sont classées suivant les représentations utilisées pour la densité, le potentiel et surtout les orbitales Kohn et Sham. Le choix de la représentation est fait pour minimiser le coût de calcul tout en ayant une précision acceptable. La résolution des équations de Kohn et Sham nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'ondes que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de Kohn-Sham (KS) écrites sous la forme :

$$\psi_j(k, r) = \sum C_{ji} \Phi_i(k, r) \quad (2.32)$$

Où les $\Phi_i(k, r)$ sont les fonctions de base et les C_{ji} les coefficients de développement.

La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients C_{ji} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette

résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent (SCF : Self-Consistent Field) illustré par un organigramme (voir figure(FIG. 3.1)) [19]. Ceci est réalisé en injectant la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \epsilon_i S) = 0 \quad (2.33)$$

Où H représente la matrice hamiltonienne et S la matrice de recouvrement.

Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités de charge ρ_{in} et ρ_{out} de cette façon :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (2.34)$$

Où i est la i^{eme} itération et α c'est Un paramètre de mixage.

Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée. On peut représenter cette procédure par le schéma ci-après :

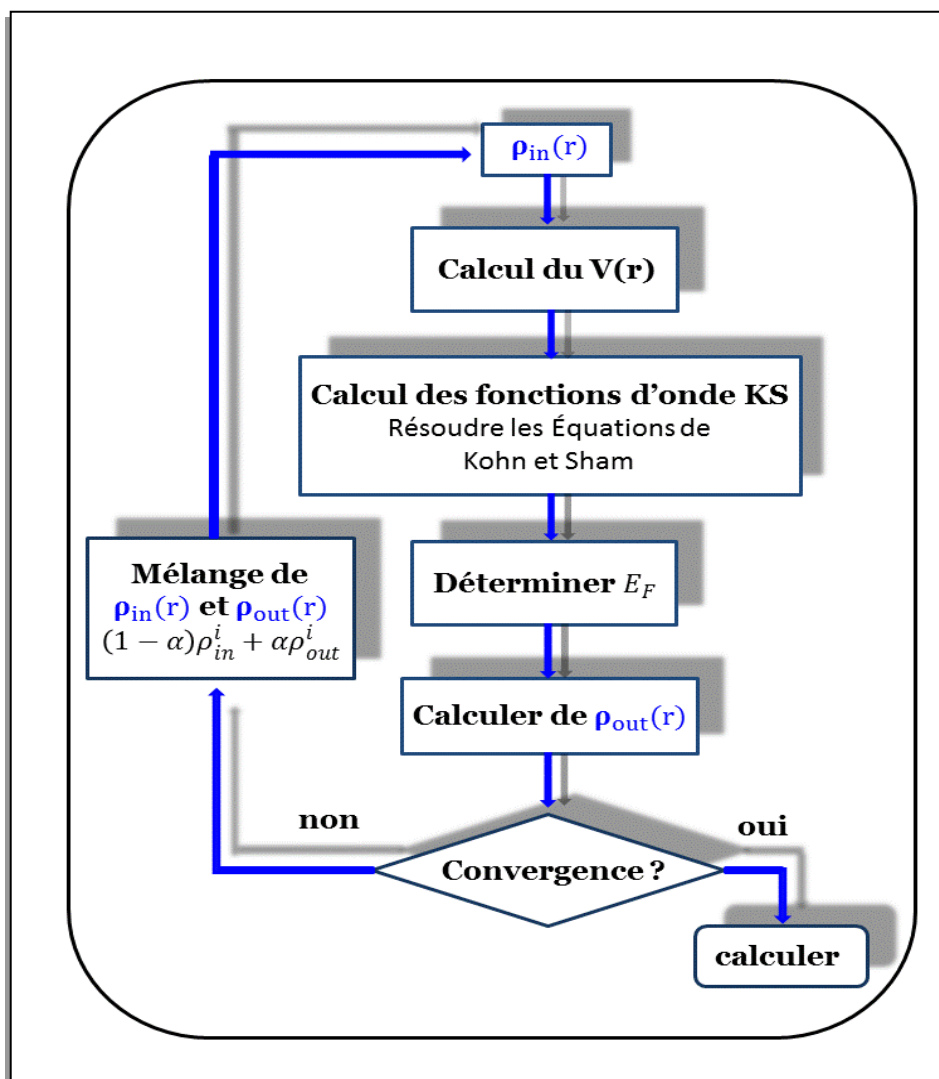


FIG. 2.1: Illustration du cycle auto-cohérent (SCF) de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

2.2. Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (FP-LAPW)

2.2.1. Introduction :

L'exploration de la matière nécessite d'étudier le comportement des électrons dans les solides pour comprendre leurs différentes propriétés. Plusieurs méthodes de calcul de la structure électronique existent, leurs spécificités respectives se montrent dans la représentation du potentiel, la densité électronique et surtout les orbitales mono-électroniques de Kohn et Sham [20] qui sont classées en trois principaux types selon le requiert des résultats expérimentaux ou des données fondamentales :

- ✓ Les méthodes *empiriques* pour lesquelles les calculs nécessitent des données expérimentales.
- ✓ Les méthodes *semi-empiriques* pour lesquelles les calculs nécessitent à la fois des données expérimentales et les principes fondamentaux.
- ✓ Les méthodes *ab-initio* pour lesquelles les calculs nécessitent seulement les principes fondamentaux.

Parmi ces méthodes on trouve la méthode FP-LAPW (Full-Potential Linearized Augmented Plane Waves). Cette méthode trouve ses origines dans les travaux de Slater [21] par la méthode des ondes planes augmentées APW, ensuite subit une amélioration élaboré par Andersen [22] et elle est considéré comme la méthode la plus précise à l'heure actuelle, alors il suffit de consulté les différentes aspects de la méthode APW avant d'exposer le principe de LAPW.

2.2.2. La méthode des ondes planes augmentées (APW) :

En 1937, Slater a montré que la solution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant est une onde plane, tandis que pour un potentiel sphérique c'est une fonction radiale, pour chercher d'une base qui emploie des fonctions d'ondes développées dans des bases différentes selon la région considérée et qui fait introduire l'approximation de *Muffin-Tin* (voir figure 3.2) pour décrire le potentiel cristallin. Selon cette approximation le système se divise en deux régions: La première région décrit les sphères centrées sur les sites atomiques dans lesquels les solutions radiales de l'équation de Schrödinger sont employées, le potentiel et les fonctions d'ondes sont de la forme Muffin-tin présentant une symétrie sphérique à l'intérieure de la sphère MT de rayon R_α . La seconde décrit la région interstitielle avec l'expansion de base d'ondes planes et le potentiel peuvent être considérés comme étant constant, donc la fonction d'onde s'écrit sous la forme :

$$\Psi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (2.35)$$

R_α Représente le rayon de la sphère MT, Ω est le Volume de la maille élémentaire. C_G et A_{lm} : sont Les coefficients du développement en harmoniques sphériques Y_{lm} . $U_l(r)$ est une solution

régulière de l'équation radiale de Schrödinger qui s'écrit sous la forme:

$$\left\{ \frac{-d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (2.36)$$

$V(r)$: représente le potentiel Muffin-tin et E_l est l'énergie de linéarisation.

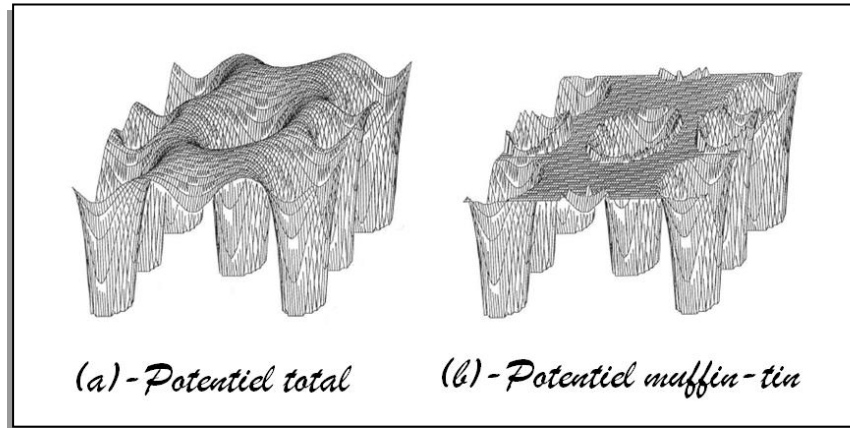


FIG. 2.2: Potentiel cristallin d'un réseau carré à trois dimensions.

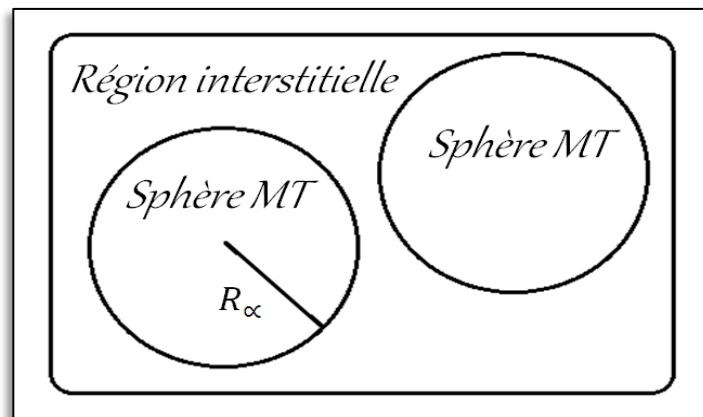


FIG. 2.3: Potentiel « Muffin-Tin ».

Les fonctions radiales définies par (2.36) sont orthogonales et la disparition de cette orthogonalité sera en limite de sphère [22] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (2.37)$$

Où U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 .

L'utilisation de ces fonctions a justifié par Slater en stipulant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Tandis que les fonctions radiales sont les solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_l est égale à une valeur propre E où les paramètres d'énergie E_l sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW.

Les coefficients A_{lm} sont développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles déterminés afin d'assurer la continuité des fonctions d'ondes aux limites de la sphère MT où l'origine est prise au centre de la sphère et R_α est son rayon. On obtient donc la relation suivante:

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G J_l(|K + G|R_\alpha) Y_{lm}^*(k + G) \quad (2.38)$$

J_l : La fonction de Bessel.

R_α : Représente le rayon de la sphère MT.

Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, sachant qu'une onde plane dans la région interstitielle et une fonction radiale dans la région sphérique, donc on obtient alors des ondes planes augmentées (APW) qui sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_l . Cette énergie doit être égale à celle de la bande d'indice G , et par conséquent les bandes d'énergies ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, ceci impose de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie. La méthode APW présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R_\alpha)$ de l'équation (III-38). En effet, suivant la valeur du paramètre E_l la valeur de $U_l(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de résoudre ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées notamment celles proposées par Koelling et Abrman [23], Andersen [22]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\Psi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(R_\alpha)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $U_l(R_\alpha)$, donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

2.2.3. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) :

En 1975, Anderson [90] a résolu les problèmes rencontrés dans la méthode APW en proposant une méthode de structure des bandes exactes par l'égalisation de l'énergie fixe et continue pour les fonctions de bases ainsi que leurs dérivés. Cette méthode est appelée la méthode linéaire des ondes planes augmentées LAPW. La fonction de base de la méthode FP-LAPW possède des ondes planes dans la région interstitielle comme dans la méthode APW et harmoniques sphériques dans les sphères. Ces fonctions sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et leur dérivé $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode APW mais avec E_l fixe et $U_l(r)Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ \frac{-d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r, E_l) = r U_l(r, E_l) \quad (2.39)$$

Les fonctions d'ondes augmentées deviennent les fonctions de base de la méthode FP-LAPW :

$$\Psi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (2.40)$$

A_{lm}, B_{lm} : sont les coefficients correspondants aux fonctions U_l, \dot{U}_l respectivement. Les fonctions (FP-LAPW) sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. Et par conséquent, la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée \dot{U}_l et de l'énergie E_l .

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E, r) + O((E - E_l)^2) \quad (2.41)$$

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

Dans cette méthode les fonctions LAPW qui sert à obtenir toutes les bandes de valence dans un intervalle d'énergie avec une seule E_l , et assure la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Sachant que cette méthode entraîne une erreur de l'ordre de $(E - E_l)^2$ sur les fonctions d'onde et une autre de l'ordre de $(E - E_l)^4$ sur les énergies de bandes.

2.2.4. Les rôles d'énergie de linéarisation :

La méthode APW contient une problématique qui risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence alors que la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de E_l afin de traiter ce problème grâce à la non orthogonalité de quelques états du cœur. Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier E_l on choisissant un rayon de la sphère le plus grand possible comme une option disponible dans certains programmes qui élimine le chevauchement des faux états du cœur ce qu'on appelle les bandes fantômes [24], si le paramètre d'énergie E_l est égal à l'énergie de l'état du cœur, conduit à la résolution de ce problème. L'efficacité du calcul de la structure de bandes électroniques réalisé par la méthode LAPW, lié du nombre de fonctions de base utilisées qui détermine la forme de la densité électronique (ou du potentiel) sur les surfaces des sphères atomiques. Un autre problème dans cette méthode qui apparait au traitement des états de semi-cœur et la distance de liaison interatomique élevée tandis que d'autres distances sont courtes surtout dans les systèmes à orbitales 4f [25,26], ainsi qu'avec les éléments des métaux de transition [27,28]. Singh [29] offre un meilleur traitement de ce problème à partir de la méthode LAPW qui donne naissance de la méthode LAPW+LO.

2.2.5. La méthode LAPW+LO :

Les états électroniques dans l'atome sont classés en trois catégories : les états de cœur, les états semi-cœur situent à l'intérieur de la sphère « Muffin-tin » et les états de valence à l'extérieur de la sphère qui participent directement à la liaison chimique. Les états semi-cœur sont des états intermédiaires entre ceux du cœur et ceux de valence. Dans l'équation séculaire linéarisé un problème apparait à la limitation de traitement des états de semi-cœur et celle les états d'un nombre quantique principe peuvent être décrit et pour résoudre ce problème, Singh [30] a proposé une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux

énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions qui exprime le concept identifier par les orbitales locales (LO) pour décrire ces états de semi-cœur et conduit à LAPW+LO suivant cette relation:

$$\Psi_{lm}^{\alpha,LO}(r) = \begin{cases} 0 & r > R_{\alpha} \\ \left(A_{lm}^{\alpha,LO} U_l^{\alpha}(r, E_{1,l}^{\alpha}) + B_{lm}^{\alpha,LO} \dot{U}_l^{\alpha}(r, E_{1,l}^{\alpha}) + C_{lm}^{\alpha,LO} U_l^{\alpha}(r, E_{2,l}^{\alpha}) \right) Y_{lm}(r) & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad (2.42)$$

Où E_l^{α} est choisit dans la zone d'énergie des états de semi-cœur, les coefficients C_{lm}, A_{lm}, B_{lm} sont de la même nature définis précédemment. Le succès de la méthode de linéarisation basée sur la méthode LAPW est de diminué l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence.

2.2.6. La méthode APW+lo :

La méthode LAPW+LO possède un plus grand ensemble des fonctions de base qui se montre comme une solution un problème majeur rencontré avant dans la méthode APW, c'est l'élimination de la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Sjösted et ses collaborateurs [31] propose la méthode APW+lo qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO où l'ensemble des fonctions de base sera indépendant en énergie et contient les deux types de fonctions d'ondes. Le premier type est des ondes planes augmentées APW, avec un ensemble d'énergies E_l fixées:

$$\Psi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad (2.43)$$

Le deuxième type est des orbitales locales (lo) différentes de celle de la méthode LAPW+LO, définies par :

$$\Psi_{lm}^{\alpha,LO}(r) = \begin{cases} 0 & r > R_{\alpha} \\ \left(A_{lm}^{\alpha,LO} U_l^{\alpha}(r, E_{1,l}^{\alpha}) + B_{lm}^{\alpha,LO} \dot{U}_l^{\alpha}(r, E_{1,l}^{\alpha}) \right) Y_{lm}(r) & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad (2.44)$$

Les deux coefficients $A_{lm}^{\alpha,LO}$ et $B_{lm}^{\alpha,LO}$ sont déterminés par normalisation, en considérant que l'orbitale locale est une valeur nulle en bord de sphère muffin-tin (mais sa dérivée est non nulle). L'orbitale locale de l'APW est continués en bord de sphère, tandis que sa dérivées ne l'est pas. En revanche la méthode LAPW est bien adaptée aux états s et p . Dans ce cas l'utilisation de l'APW+lo n'est pas nécessaire. La méthode la plus efficace consiste donc à utiliser des fonctions LAPW pour des états relativement délocalisés, et des APW+lo pour des états localisés.

2.2.7. Le code WIEN2k :

Le développement des outils informatiques sert à résoudre les équations complexes trouvé dans la DFT ainsi a donné la possibilité de simuler et modéliser les différents systèmes physiques en exploitant leurs propriétés afin d'interpréter les résultats expérimentaux et prédire des nouveaux matériaux, en enrichissant la recherche scientifique en physique des matériaux. La méthode FP-LAPW étudié dans ce chapitre, a été implémentée dans le code WIEN, qu'est

un ensemble de programmes élaborés par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [24,32]. Ce programme a subi une amélioration qui donne le code WIEN2k [24,33] illustré en organigramme dans la figure III.4. et qui fonctionne dans l'environnement Linux [34]. Les démarches de calcul dans le code WIEN2k se passent en trois étapes :

- **L'initialisation :**

C'est le départ des opérations effectuées par une série de programmes auxiliaires qui génèrent la symétrie de la géométrie du matériau étudié, les densités de départ, le nombre de points spéciaux nécessaires à l'intégration dans la zone irréductible de Brillouin...etc.

NN : un sous-programme qui détermine le rayon atomique de la sphère en respectant la distance entre plus proches voisins pour éviter le chevauchement des sphères.

LSTART: génération des densités atomiques et détermination des différentes orbitales atomiques traitées dans le calcul de la structure de bande.

SYMMETRY: génération des opérations de symétrie du groupe spatial et détermination du groupe ponctuel des sites atomiques individuels.

KGEM : génération du nombre de points k dans la zone de Brillouin.

DSART : génération de la densité de départ pour le cycle auto-cohérent (le cycle SCF) par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

- **Calcul auto-cohérent (ou self-consistent) :**

Les calculs de l'énergie et la densité électronique de l'état fondamental sont faits dans cette étape selon le critère de convergence (énergie, densité de charge, force).

LAPW0 : génération du potentiel pour le calcul de la densité.

LAPW1 : lancement du calcul des bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

LAPW2 : lancement du calcul des densités de valence pour les vecteurs propres.

LCORE : lancement du calcul des états et des densités de cœur.

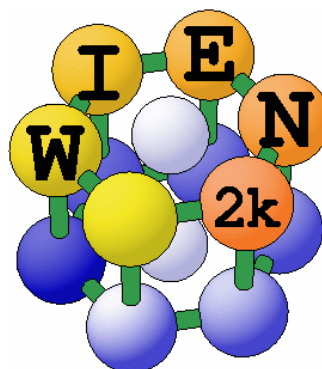
MIXER : mélanges des densités d'entrée et de sortie (de départ, de valence et de cœur).

- **Détermination des propriétés :**

Une fois le critère de convergence est effectué et le calcul auto-cohérent achevé, on peut étudier les propriétés de l'état fondamental qui sont déterminées. (densité de charges, structure de bandes, propriétés optiques... etc.).

2.2.8 Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons montré les formalismes de la DFT et la méthode FP-LAPW en basant sur l'équation de Schrödinger et les équations de Khon-Sham avec l'utilisation des approximations élaboré par nombreux chercheurs pour calculer la densité électronique d'un système de N corps organiser dans un calcul auto-cohérent implémentée dans le code WIEN2k pour pouvoir explorer les différentes propriétés de la matière.



<http://susi.theochem.tuwien.ac.at/>

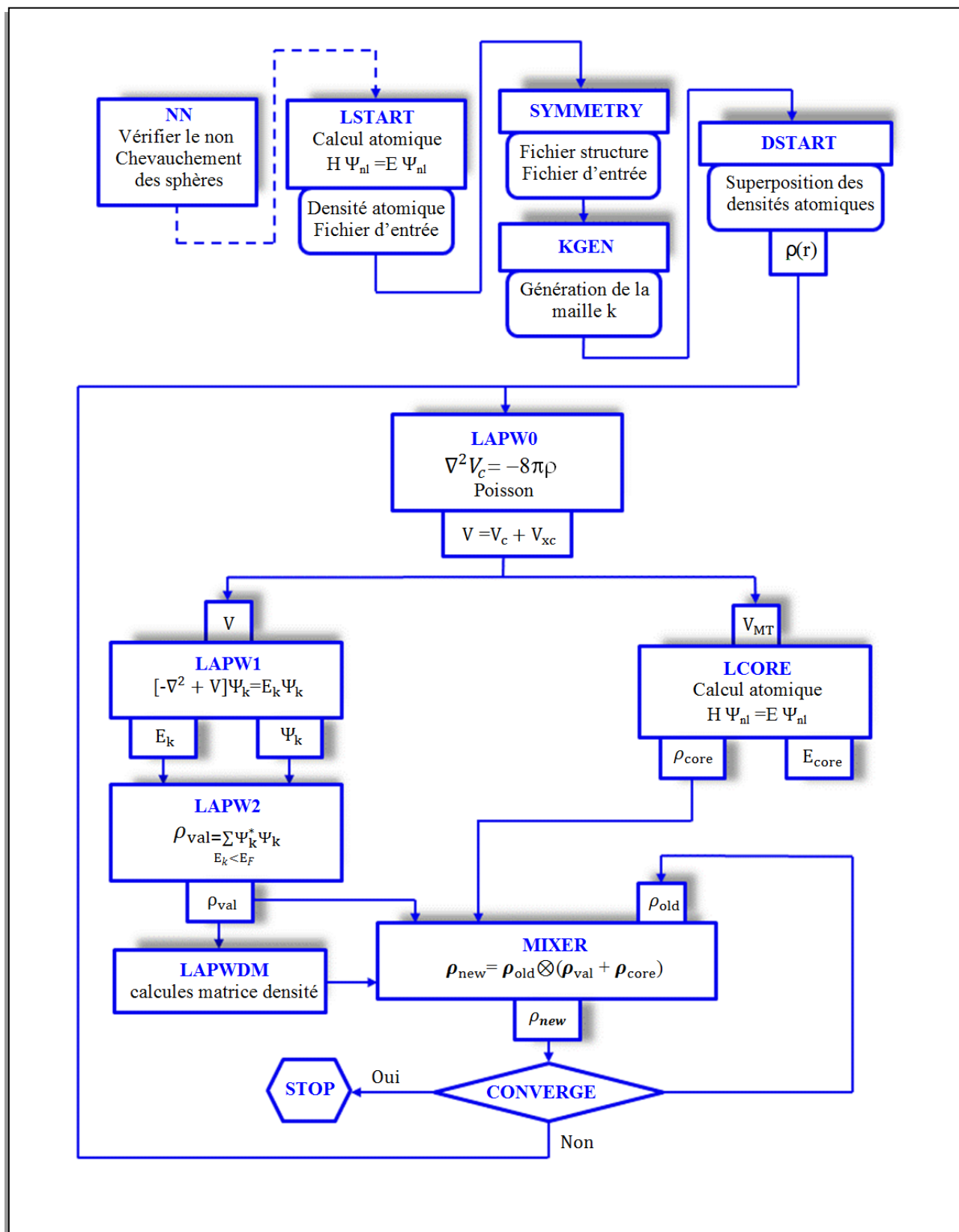


Figure 2.4 : L'organigramme du code Wien2k.

Bibliographie

- [1] E. Schrödinger, *Annalen der physik*, 385 (1926) 437-490.
- [2] M. Born, R. Oppenheimer, *Annalen der Physik*, 389 (1927) 457-484.
- [3] D.R. Hartree, The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods, in: *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, Cambridge Univ Press, 1928, pp. 89-110.
- [4] W. Pauli, *Nobel Lectures, Physics*, (1946) 1942-1962.
- [5] V. Fock, *Zeitschrift für Physik*, 62 (1930) 795-805.
- [6] J.C. Slater, *Physical Review*, 81 (1951) 385.
- [7] L.H. Thomas, The calculation of atomic fields, in: *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, Cambridge Univ Press, 1927, pp. 542-548.
- [8] E. Fermi, *Zeitschrift für Physik*, 48 (1928) 73-79.
- [9] P. Hohenberg, W. Kohn, *Physical review*, 136 (1964) B864.
- [10] W. Kohn, L.J. Sham, *Physical review*, 140 (1965) A1133.
- [11] J.P. Perdew, M. Ernzerhof, K. Burke, *The Journal of Chemical Physics*, 105 (1996) 9982-9985.
- [12] L. Sham, W. Kohn, *Physical Review*, 145 (1966) 561.
- [13] E. Wigner, *Physical Review*, 46 (1934) 1002.
- [14] L. Hedin, B.I. Lundqvist, *Journal of Physics C: Solid state physics*, 4 (1971) 2064.
- [15] D.M. Ceperley, B. Alder, *Physical Review Letters*, 45 (1980) 566.
- [16] J.P. Perdew, A. Zunger, *Physical Review B*, 23 (1981) 5048.
- [17] J.P. Perdew, J. Chevary, S. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D. Singh, C. Fiolhais, *Physical Review B*, 46 (1992) 6671.
- [18] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Physical review letters*, 77 (1996) 3865.
- [19] S. Cottenier, *Instituut voor Kern-en Stralingsfysica, KU Leuven, Belgium*, 4 (2002) 41.
- [20] W. Kohn, L.J. Sham, *Physical review*, 140 (1965) A1133.
- [21] J. Slater, *Physical Review*, 51 (1937) 846.
- [22] O.K. Andersen, *Physical Review B*, 12 (1975) 3060.
- [23] D. Koelling, G. Arbman, *Journal of Physics F: Metal Physics*, 5 (1975) 2041.
- [24] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties, (2001).
- [25] D. Singh, *Physical Review B*, 44 (1991) 7451.
- [26] S. Goedecker, K. Maschke, *Physical Review B*, 42 (1990) 8858.
- [27] D. Singh, H. Krakauer, *Physical Review B*, 43 (1991) 1441.
- [28] P. Blaha, D. Singh, P. Sorantin, K. Schwarz, *Physical Review B*, 46 (1992) 1321.
- [29] D. Singh, K. Schwarz, P. Blaha, *Physical Review B*, 46 (1992) 5849.
- [30] D. Singh, *Physical Review B*, 43 (1991) 6388.
- [31] E. Sjöstedt, L. Nordström, D. Singh, *Solid state communications*, 114 (2000) 15-20.
- [32] P. Blaha, K. Schwarz, J. Luitz, *Vienna University of Technology*, 399 (1997).
- [33] K. Schwarz, *Journal of Solid State Chemistry*, 176 (2003) 319-328.
- [34] R. Love, *Linux Kernel Development* (Novell Press), Novell Press, 2005.

3.1 Paramètres de convergence :

Il est nécessaire de tester la convergence des paramètres numériques de la méthode FP-LAPW implémentée dans le code WIEN2K [1]. Dans cette méthode, il existe deux paramètres essentiels qui doivent être raffinés afin de décrire parfaitement les systèmes étudiés; car l'exactitude des calculs auto-cohérents dépendent de la résolution de l'ensemble de base ψ_k , de l'échantillonnage des points spéciaux \vec{k} dans la zone de Brillouin.

Le premier paramètre est le produit entre le rayon muffin tin moyen R_{mt} et le vecteur K_{max} ($R_{mt} \times K_{max}$, noté RK_{max}). Ce produit représente le plus grand vecteur des \vec{k}_n dans l'extension des ondes planes décrivant la région interstitielle.

$$\phi_I^{k_n} = \sum_{K_n}^{K_{max}} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} c K_n e^{K_n \cdot r} \quad (3.1)$$

Avec $K_n = G_n + k$

Où G_n sont des vecteurs du réseau réciproque et \vec{k} est un vecteur d'onde défini dans la première zone de Brillouin. Les solutions aux équations de Kohn-Sham sont développées dans cet ensemble combiné de la base à la FP-LAPW selon la méthode variationnelle linéaire.

La variation de l'énergie totale en fonction des points spéciaux \vec{k} est représenté pour le MgSiP₂, MgGeP₂, MgSnP₂, MgPbP₂ réciproquement sur les figures (FIG.3.1).

Le temps de calcul dépend du choix des rayons muffin-tin R_{mt} , celui ci sera plus important si on injectent des petites valeurs de ces rayons; car la région interstitielle traitée par des ondes planes, sera plus grande. Afin d'assurer une convergence dans le temps le plus court qui soit; la région interstitielle entre les différentes sphères doit être la plus petite possible; on choisies les rayons muffin-tin R_{mt} de telle façon que cette condition soit accomplie. Ces valeurs dépendent de la nature atomique et la structure du système étudié ainsi que de la particularité de l'étude.

L'intégration dans la zone de Brillouin consiste en l'évaluation de la somme sur les états occupés en utilisant les opérations de symétrie pour réduire le nombre d'intégrale nécessaire au calcul des quantités physiques qui nous intéressent (densité électronique, énergie totale,...). En prélèvent des points spéciaux \vec{k} discrets dans la zone de Brillouin pour résoudre les

équations de Kohn-Sham dans l'espace réciproque. Le choix des points \vec{k} doit être désigné soigneusement pour obtenir une bonne représentation de la fonction d'onde. C'est le deuxième paramètre qu'on prendra en considération.

L'approximation du gradient généralisé corrigée par Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PPE) [2] fut notre choix pour traiter l'énergie d'échange et de corrélation.

Pour éviter tout recouvrement du système dans notre étude, nous avons choisie minutieusement les différents rayons muffin tin R_{mt} . Le tableau (3.1) donne les différents R_{mt} utilisés dans nos calculs.

TAB. 3.1: Choix du rayon muffin-tin correspondant à chaque composés étudiés.

R_{mt} (a.u) \n Composé	Mg	Si	Ge	Sn	Pb	P
MgSiP ₂	2.25	1.80	-	-	-	1.99
MgGeP ₂	2.40	-	2.10	-	-	1.92
MgSnP ₂	2.50	-	-	2.50	-	2.07
MgPbP ₂	2.21	-	-	-	2.00	2.18

La variation de l'énergie totale en fonction du produit RK_{max} est représenté pour le MgSiP₂, MgGeP₂, MgSnP₂, MgPbP₂ réciproquement sur les figures (FIG.3.2).

Le nombre de point spéciaux dans la première zone de Brillouin (\vec{k} IBZ), est crucialement dépendant du nombre des matrices de symétrie, le système chalcopyrite à 8 opérations de symétrie. Dans le tableau (TAB. 3.2) nous rapportons la grille des points spéciaux \vec{k} dans la zone de Brillouin irréductible, le $R_{mt}K_{max}$, le l_{max} ainsi que le G_{max} , choisis pour nos calculs.

TAB. 3.2: Paramètre de convergence correspondant à chaque composés étudiés.

Paramètre \ Composé	$R_{mt} \times K_{max}$	G_{max}	grille de \vec{k}	\vec{k} IBZ	l_{max}
Mg-IV-P ₂	8	12.0	7×7×7	40	10

On a prie la valeur de 10^{-6} Ry pour l'énergie de séparation entre les états de valences et les états de coeur. Les calculs auto-cohérent convergent lorsque l'énergie totale stabilise à 10^{-4} Ry . Un maillage Monkroest-Pack 7×7×7 échantillonne l'espace réciproque avec suffisamment de 400 \vec{k} vecteur dans la zone de Brillouin irréductible. L'énergie de coupure qui définit la séparation du noyau des états de valence prend la valeur de -6.0 Ry .

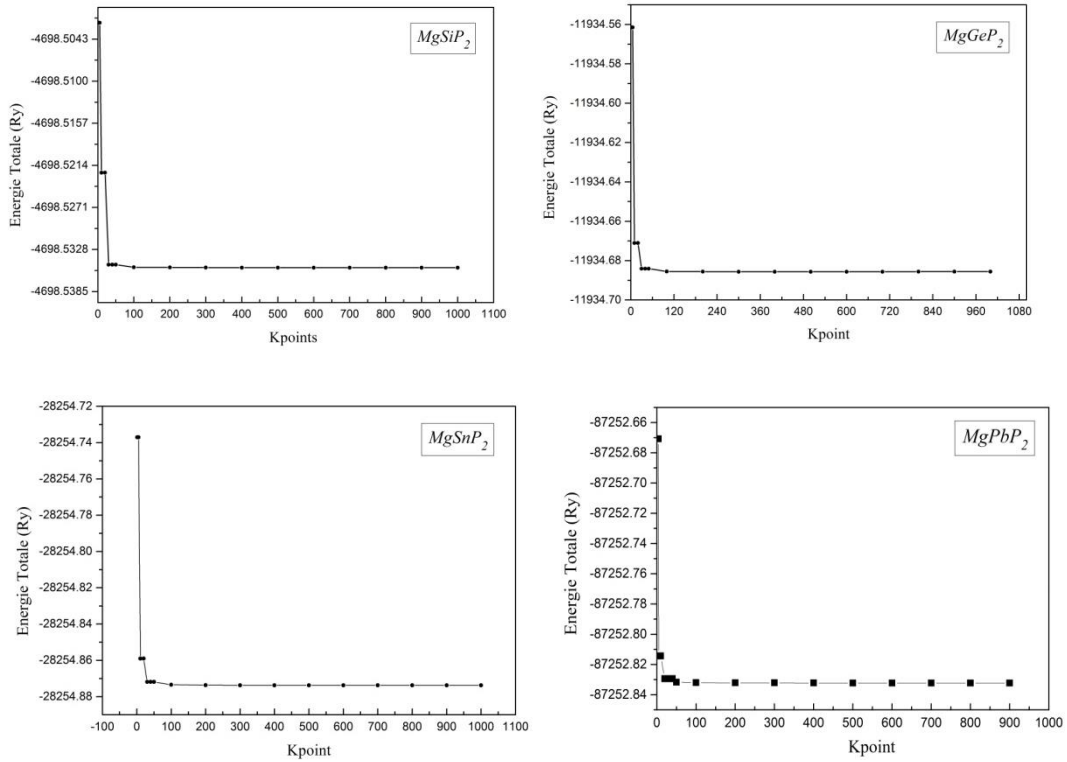


FIG.3.1: La variation de l'énergie totale en fonction des points speciaux \vec{k} .

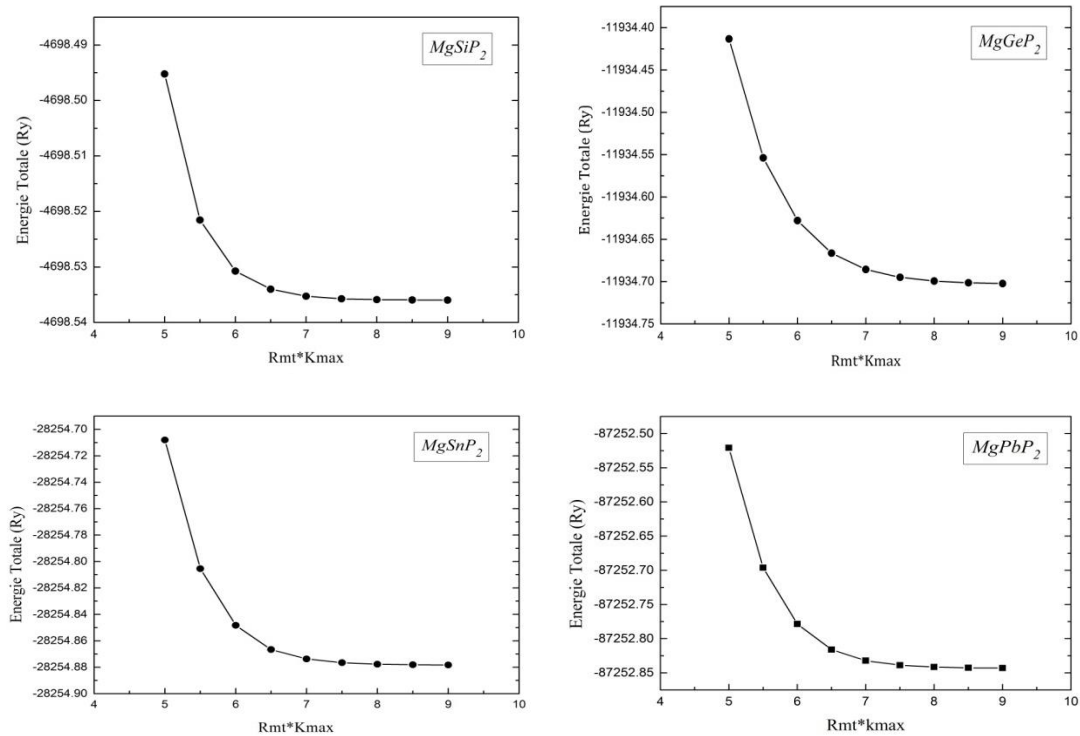


FIG.3.2: La variation de l'énergie totale en fonction du produit RK_{max} .

3.2 Étude des paramètres structurales :

Les semi-conducteurs ternaires Mg-IV-P₂ (IV = Si, Ge, Sn et Pb) se cristallisent dans la structure chalcopyrite décrite au chapitre 1, cette structure est reliée à la structure du Zinc-blende. Ils ont presque les mêmes arrangements d'anions mais diffèrent dans la distribution ordonnée des cations qui rend la cellule unitaire tétragonale avec l'axe C environ deux fois l'axe de la cellule unitaire de type Zinc-blende, puisque chaque anion est coordonné par deux cations A et B, tandis que chaque cation est coordonné de manière tétraédrique par quatre anions [3]. La structure de chalcopyrite de ces composés appartient au groupe spatial $(I\bar{4}2d)(D_{2d}^{12})$. Par conséquent, les positions atomiques sont données comme suit : les atomes A occupent les sites (0,0,0) et (0,1/2,1/4), les cations B occupent les sites (0,0,1/2) (0,1/2,3/4) et les atomes C occupent les sites (u,1/4,1/8) (-u,3/4,1/8) (3/4,u,7/8) (1/4,-u,7/8). Jaffe et Zunger ont proposé des règles efficaces pour la constante du réseau dans la structure de chalcopyrite ABC₂ [4]. La longueur de liaison anion-cation du plus proche voisin est donnée par:

$$R_{AC} = a.[u^2 + \frac{(1+\eta^2)}{16}]^{1/2} \quad (3.2)$$

$$R_{BC} = a.[(u - \frac{1}{2})^2 + \frac{(1+\eta^2)}{16}]^{1/2} \quad (3.3)$$

Avec des longueurs de liaison généralement inégales $R_{AC} \neq R_{BC}$. Où a est la constante du réseau et $\eta = c / 2a < 1$ est une distorsion causée par des interactions de second voisin. Les anions sont éloignés du site idéal des tétraèdres d'un paramètre interne u donnée par:

$$u = \frac{1}{2} - [\frac{c^2}{32a^2} - \frac{1}{16}]^{1/2} \quad (3.4)$$

Dans une structure idéale $\eta = 2$ et $u = 1/4$. La valeur non idéale de u est due à la distorsion du sous-réseau anionique impliquant un déplacement de chaque anion loin d'un cation voisin en direction de l'autre cation [4].

Un très grand nombre d'études cristallographiques ont été réalisées pour définir le rayon élémentaire qui s'ajoutent à la longueur de liaison $R_{ij} \approx r_i + r_j$, et une règle générale a été formulé sous le nom "conservation des liaisons tétraédriques (CTB)". Appliquer cette règle sur les paramètres structurels a, η et u des composés ABC₂ impliquera que leurs degrés de liberté atteindraient des valeurs qui minimiseraient simultanément la différence entre les longueurs de liaison anion-cation réelles R_{AC} et R_{BC} , qui seront obtenus à partir des rayons élémentaires [4]. Se basant sur la règle "CTB" précédente, Abrahams et Bernstein ont proposé les lois suivantes :

$$a^2 = \frac{12\alpha^2}{2\beta + \alpha - [(2\beta + \alpha)^2 - 18\alpha^2]^{1/2}} \quad (3.5) \quad \eta^2 = \frac{8(\beta - \alpha)}{3\alpha^2} \quad (3.6)$$

Avec $\alpha = R_{AC}^2 - R_{BC}^2$ et $\beta = R_{AC}^2 + R_{BC}^2$

L'optimisation de la géométrie des matériaux chalcopyrite diffère des autres structures cristallines, celui-ci n'est accompli complètement et avec précision que lorsqu'on optimise trois paramètres (u, V et le rapport c/a) ; car la plupart des structures les plus compliquées ont des paramètres structuraux internes libres, qui peuvent soit être tirés de l'expérience ou optimisés en utilisant les forces calculées sur les noyaux.

Premièrement, l'optimisation de la géométrie interne u du réseau par la méthode de Hellmann-Feynman [5]. Dans le cadre d'un programme **mini**, **WIEN2K** exécute un cycle scf, détermine les forces agissant sur les atomes au sein de la cellule unitaire, met à jour les positions en utilisant les forces calculées et redémarre un nouveau scf cycle. Ce processus continue jusqu'à ce que les forces descendent en dessous d'une certaine valeur, où la variation d'énergie est négligeable.

Deuxièmement, l'énergie du cristal est calculée pour une grille de valeurs : de volume V et du facteur c/a . On optimise l'énergie totale en fonction du volume en maintenant le rapport c/a constant. On varie le rapport c/a en fonction de l'énergie en gardant le volume constant. Les figures (FIG.3.3) montrent la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour nos chalcopyrites étudiés.

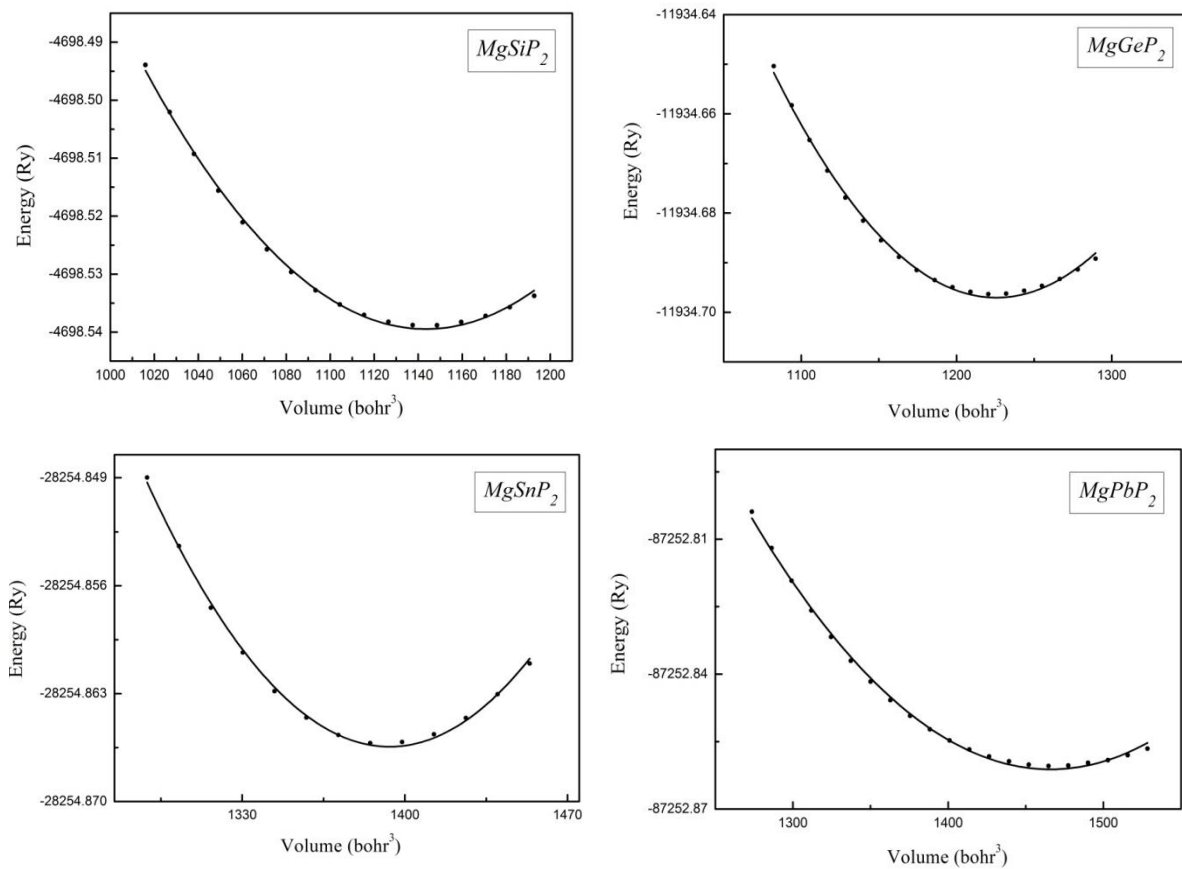


FIG.3.3: La variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés $MgSiP_2$, $MgGeP_2$, $MgSnP_2$, $MgPbP_2$.

La géométrie de l'équilibre, le module de compressibilité et l'équation d'état sont alors obtenus par une extrapolation de l'énergie obtenue E_{tot} par l'équation d'état de Birch-Murnaghan [6] donnée par la formule suivante :

$$E_{Tot}(V) = E_0(V) + \frac{B_0 V}{B'_0} \left[\frac{(V_0/V)^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right] - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1} \quad (3.7)$$

Remarque : on a transcrit l'équation a partir de l'article scientifique de R. Søndén et al [7]

avec E : énergie totale, E_0 : énergie de l'état fondamental, B : module de compression, B' : dérivée première du module de compression, V : volume de la maille et V_0 : volume initial de la maille. Les valeurs des paramètres de maille, le facteur c/a , la position interne u , B ainsi que B' sont regroupés et comparés aux valeurs théoriques et expérimentales existantes dans la littérature dans le tableau (TAB. 3.3).

Les figures (FIG.3.4) montre la variation de l'énergie totale en fonction du rapport c/a pour nos chalcopyrites étudiés.

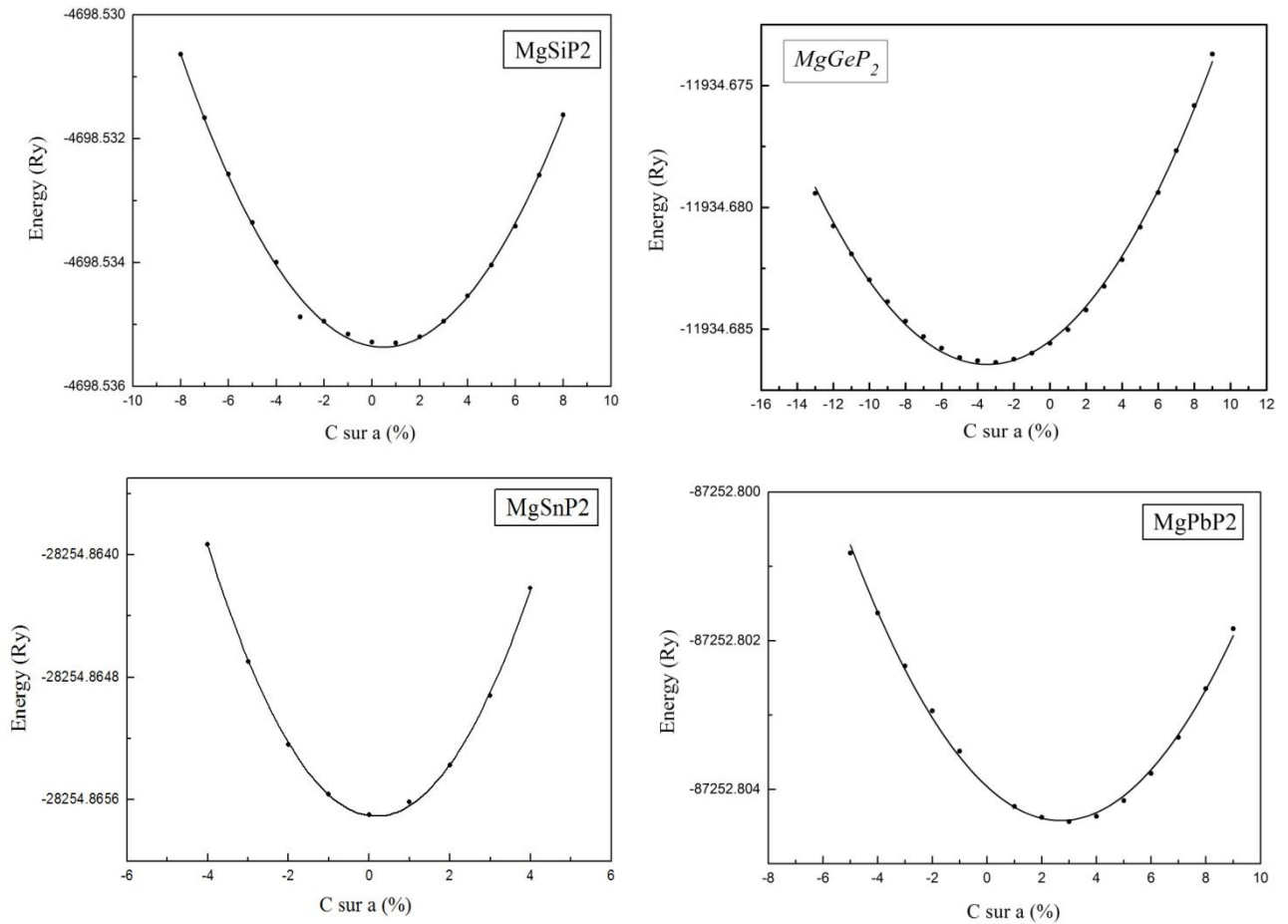


FIG.3.4: La variation du rapport c/a en fonction du volume des composés $MgSiP_2$, $MgGeP_2$, $MgSnP_2$, $MgPbP_2$.

TAB. 3.3: Paramètres de maille: a (°A), et c (°A), Volume: (°A³) [le rapport: c/a , la distorsion tetragonal: $\eta = c/2a$, le paramètre interne: u , le volume optimisé: V_0 , module de compressibilité: B_0 et dérivée première du module de compressibilité : B'_0 du Mg-IV-P₂]. Nos résultats calculé par la FP-LAPW sont comparés avec les valeurs expérimentales et théoriques existantes dans la littérature.

Composés		a (Å)	c (Å)	c/a	$\eta = c/2a$	u	V_0 (Å ³)	B_0 (GPA)	B'_0
MgSiP ₂	Nos calculs	5.768	10.209	1.772	0.885	0.291	170.023	76.2639	4.0333
	Autre calc	5.733 ^a	10.242 ^a	1.787 ^a	0.885 ^c	0.288 ^e		75 ^g	4.3 ^g
	Exp.	5.718 ^c	10.095 ^b	1.764 ^b	0.8823 ^f	0.292 ^d			
MgGeP ₂	Nos calculs	5.835	10.643	1.824	0.912	0.275	181.183	66.0124	4.2207
	Autre calc	5.787 ^a	10.740 ^a	1.856 ^a		0.278 ^a		76.831 ⁱ	
	Exp.	5.654 ^h							
MgSnP ₂	Nos calculs	5.953	11.662	1.959	0.979	0.249	206.639	64.1166	4.4354
	Autre calc	5.923 ^a	11.586 ^a	1.956 ^a		0.251 ^a			
	Exp.								
MgPbP ₂	Nos calculs	5.950	11.850	1.991	0.996	0.273	209.759	55.1470	4.1040
	Autre calc	5.779 ^j							
	Exp.								

a [8], b [9], c [10], d [11], e [12], f [13], g [14], h [15], i [16], j [17].

Le volume cellulaire prédit pour le MgSiP₂ par notre calcul par la fonctionnelle GGA-PBE (voir tableau (TAB. 3.3)) est quelque 0.89 % plus grand que celui de Shaposhnikov et al, recueilli dans la Ref [8], et notre valeur pour le module de compressibilité est surestimée d'environ 1.65% calculés par la même fonctionnelle. D'autre part, pour le MgGeP₂, le volume cellulaire prédit par notre calcul est quelque 0.15 % plus petit que celui recueilli dans la même référence [8] et notre valeur pour le module de compressibilité est sous-estimée d'environ 16.38% par rapport au résultats de Petukhov et al. [14]. Pour le MgSnP₂, le volume cellulaire prédit par notre calcul est quelque 1.65 % plus grand que celui recueilli dans la Ref [8] et il n'y a pas de résultat concernant le module de compressibilité. Pour le MgPbP₂ nous tenons à mentionner qu'il n'existe pas dans la littérature de données expérimentales ou théorique a laquelle nous pouvons nous référer(la seule et unique valeur prédite théoriquement par C. Suh et K. Rajan [17]) , mais la valeur du paramètre de maille "a" des quartes composés affiche une suite logique qui nous rassurent vis-à-vis nos valeurs trouvés par la fonctionnelle GGA-PBE pour ce composé. Dans tous les cas, il est bien connu qu'en général la GGA surestime les paramètres structuraux. D'après les valeurs rapportées dans le tableau ci-dessus, il est clair que l'écart relatif entre les valeurs actuelles et les valeurs théoriques (expérimentales) est très faible; nos résultats calculés pour le paramètres de maille a , le volume optimisé V_0 , le paramètre interne u , le module de compressibilité B_0 et sa dérivé première par la fonctionnelle GGA-PBE sont en accord au sein d'une erreur raisonnable avec tous les résultats théoriques et expérimentaux trouver dans la littérature et d'ont nous avons sélectionner quelques-uns.

3.3 Étude des propriétés électroniques :

3.3.1 Calcul de la structure de bande :

Dans chaque solide, les électrons peuvent être caractérisés en fonction de leurs niveaux d'énergie. Dans les cristaux, les énergies électroniques autorisées ont typiquement une structure de bande d'énergie pouvant être comprises comme suit; lorsque deux atomes, chacun avec la même énergie, se rapprochent l'un de l'autre, le système composite à deux atomes est caractérisé par deux niveaux d'énergie proches. De même, pour un système de N atomes, chaque niveau d'énergie de l'atome isolé est divisé en N niveaux étroitement espacés. Cet assemblage de niveaux proches peut être envisagé comme une bande d'énergie. La figure (FIG.3.5(a)) illustre schématiquement la formation d'une telle bande d'énergie à partir d'un seul niveau atomique.

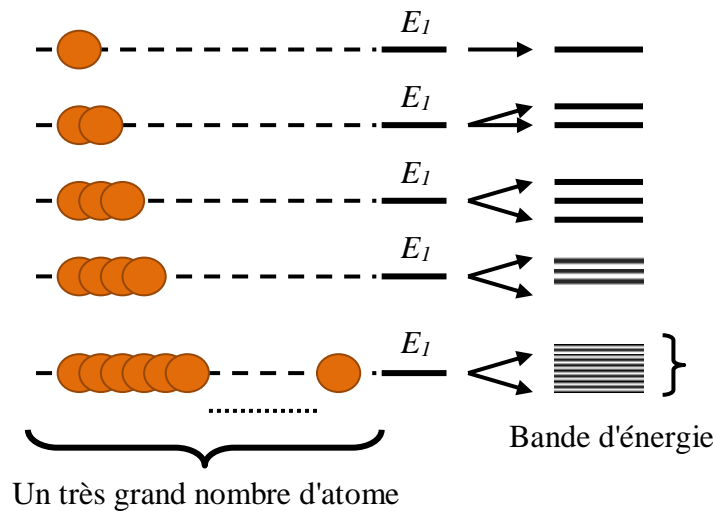


FIG.3.5 (a) : La formation des bandes d'énergie [18].

Puisqu'un seul atome a une série de niveaux d'énergie, les énergies électroniques dans un cristal constituent une série de bandes d'énergie qui peuvent être séparés par des écarts d'énergie, ou peuvent se chevaucher comme illustré par la figure (FIG.3.5 (b)).

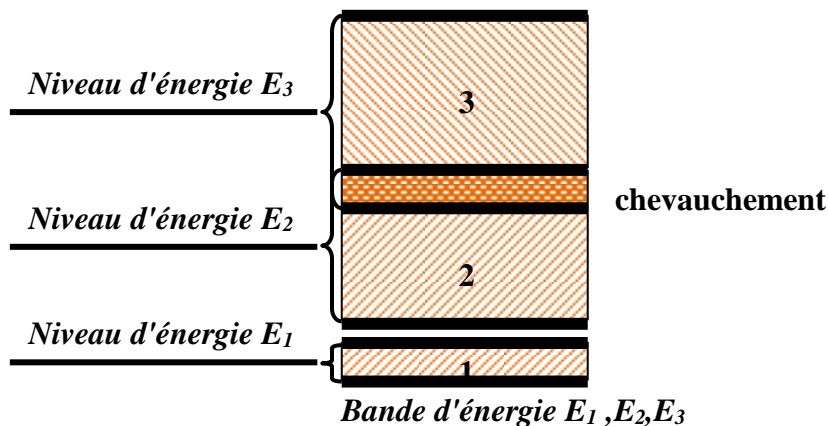


FIG.3.5 (b) : Representation schématique des écarts entre les niveaux d'énergie [18].

Dès que les bandes d'énergie sont formées, les électrons doivent être considérés comme collectivisés: ils ne peuvent plus être attribués à certains atomes, puisque les bandes d'énergie caractérisent l'ensemble du système de N atomes. Dans des conditions d'équilibre et à basse température ambiante, les niveaux d'énergie les plus bas devraient être peuplés. Les électrons les plus importants pour définir les propriétés optiques d'un semi-conducteur sont ceux des bandes peuplées supérieures. Nous obtenons deux cas possibles. Tout d'abord, toutes les bandes sont complètement remplies et les bandes remplies sont séparées des bandes supérieures (vides) par un écart d'énergie; (La bande interdite ΔE_{cv} , notée principalement E_g , est la séparation d'énergie entre l'état de bande de valence le plus élevé et l'état de bande de conduction le plus bas. Le maximum de la bande de valence est pour la plupart des semi-conducteurs au point Γ). C'est le cas illustré par les figures (FIG.3.6 (a) et (b)), pour les diélectriques (isolants) avec des bandes interdites $E_g > 5$ eV et pour les semi-conducteurs avec bandes interdites $E_g < 5$ eV, respectivement. En fait, il n'y a aucune différence entre le remplissage de bandes d'énergie pour un diélectrique (isolant) et pour un semi-conducteur. La différence est dans l'écart d'énergie entre la bande remplie supérieure et la bande vide suivante: pour les semi-conducteurs cet écart d'énergie est beaucoup plus petit que pour les diélectriques, comme l'illustre (FIG.3.6 (a) et (b)). Cette bande supérieure est vide, au moins à basse température. Plus tard, nous étudierons la structure des bandes électroniques des matériaux semi-conducteurs avec plus de détail.

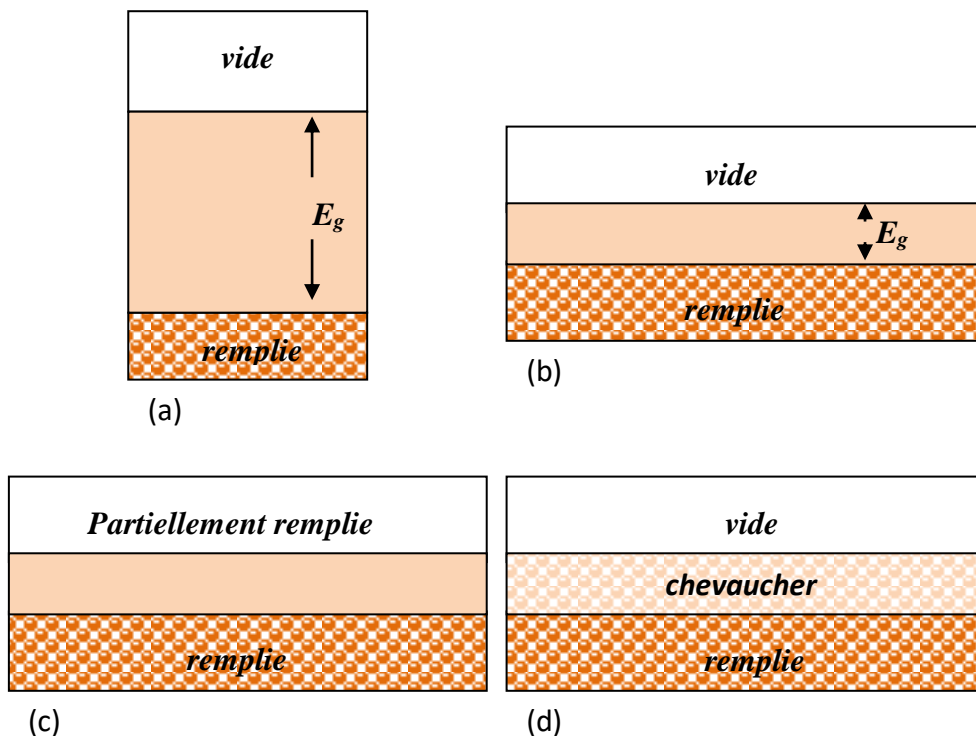


FIG.3.6 : Représentation des bandes d'énergie pour différents types de matériaux (semi-conducteurs et isolants et métal) [18].

Deuxièmement, les bandes supérieures qui contiennent des électrons ne sont pas complètement remplies, comme dans les (FIG.3.6 (c) et (d)); ce boîtier correspond à un métal.

En effet, pour présenter une conductivité sous un champ électrique appliqué, un électron doit subir une accélération et gagner de l'énergie. Autrement dit, un électron devrait pouvoir gagner une petite quantité d'énergie et être transféré à des niveaux d'énergie proches, mais plus élevés. Si tous les niveaux d'énergie (une bande entière) sont déjà remplis, l'électron ne peut pas participer au processus de conduction. C'est le cas d'un diélectrique (isolant). En revanche, si la bande d'énergie n'est pas complètement remplie et qu'il y a des niveaux d'énergie vides disponibles pour les électrons, dans un champ électrique, l'électron peut se déplacer vers des niveaux supérieurs et gagner de l'énergie dans un processus qui correspond à la conductivité électrique. C'est le cas d'un métal.

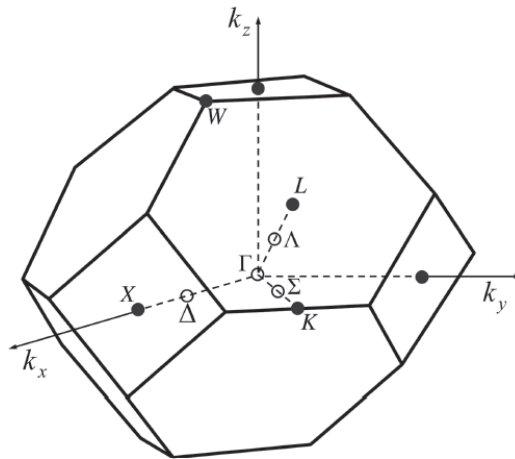


FIG.3.7 : La première zone de Brillouin d'un système cubique, les points de haute symétrie sont Γ, L, Δ et X (voir aussi TAB. 3.4).[18]

La structure et la symétrie de la zone de Brillouin pour les cristaux cubiques des semiconducteurs du groupe IV et des composés III – V sont très similaires. la figure (FIG.3.7) montre la zone de Brillouin de ces matériaux semi-conducteurs. Les points de symétrie sont représentés sur la figure (FIG.3.7) et présentés dans le tableau (TAB. 3.4). Evidemment, du fait de la symétrie cristalline, plusieurs points ont la même symétrie; en fait, ils sont mappés en eux-mêmes sous des transformations de symétrie appropriées. Une telle dégénérescence des points de symétrie est indiquée dans le tableau (TAB. 3.4). En particulier, les points Γ, L, X et Δ sont d'une importance capitale. Ils donnent les positions des extrema de l'énergie électronique dans les composés III – V, Ge et Si.

TAB. 3.4: Les point de symmetrie des semiconducteurs du groupe IV et du groupe III-V.

Point de symetrie	Position de l'extrema dans l'espace des vecteurs \vec{k}	degenerecence
Γ	0	1
L	$\pm(\pi/a)[111], \pm(\pi/a)[\bar{1}11], \pm(\pi/a)[1\bar{1}1], \pm(\pi/a)[11\bar{1}]$	4
Δ	$\pm\gamma(2\pi/a)[100], \pm\gamma(2\pi/a)[010], \pm\gamma(2\pi/a)[001], \gamma < 1$	6
X	$\pm(2\pi/a)[100], \pm(2\pi/a)[010], \pm(2\pi/a)[001]$	3

Par intégration de la structure de bande du Zinc-blende binaire analogue dans la zone de Brillouin du chalcopryrite, on obtient la structure de bande d'énergie des ternaires chalcopryrites (voir figure (FIG.3.8)). La zone de Brillouin d'un chalcopryrite est quatre fois plus petite que celle du Zinc-blende, tandis que le volume de la maille élémentaire du réseau est quatre fois plus grand. Quelques exemples typiques de correspondance entre les points de haute symétrie des deux zones de Brillouin sont données par (Chaldyshev et Pokrovskii, 1960, 1963; Karavaev et Poplavnoi, 1966; Karavaev et al., 1968) [19]:

$$\begin{aligned} & \Gamma(0,0,0); X\left(0,0,\frac{2\pi}{a}\right); W\left(0,\frac{2\pi}{a},\frac{\pi}{a}\right); W\left(\frac{2\pi}{a},0,\frac{\pi}{a}\right) \\ & \rightarrow \Gamma(0,0,0); L\left(\frac{\pi}{a},\frac{-\pi}{a},\frac{-\pi}{a}\right); \Sigma\left(\frac{\pi}{a},\frac{\pi}{a},0\right) \\ & \rightarrow N\left(\frac{\pi}{a},\frac{\pi}{a},0\right); X\left(0,\frac{2\pi}{a},0\right); X\left(\frac{2\pi}{a},0,0\right); \Delta\left(0,0,\frac{\pi}{a}\right) \\ & \rightarrow T\left(0,0,\frac{\pi}{a}\right) \end{aligned}$$

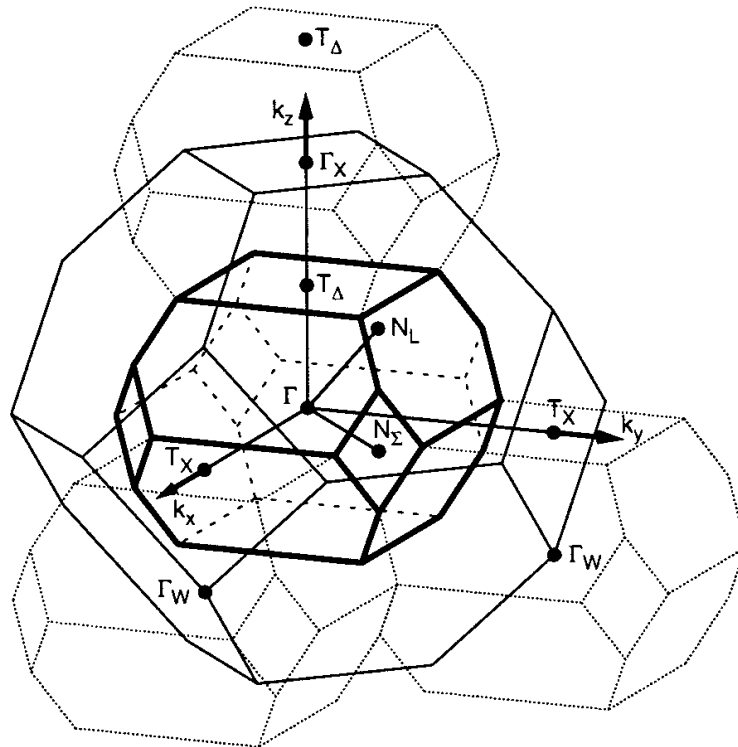


FIG.3.8 : Représentation graphique de la zone de Brillouin des chalcopryrites (CH) et sa relation avec celle du Zinc-blende (ZB). [20]

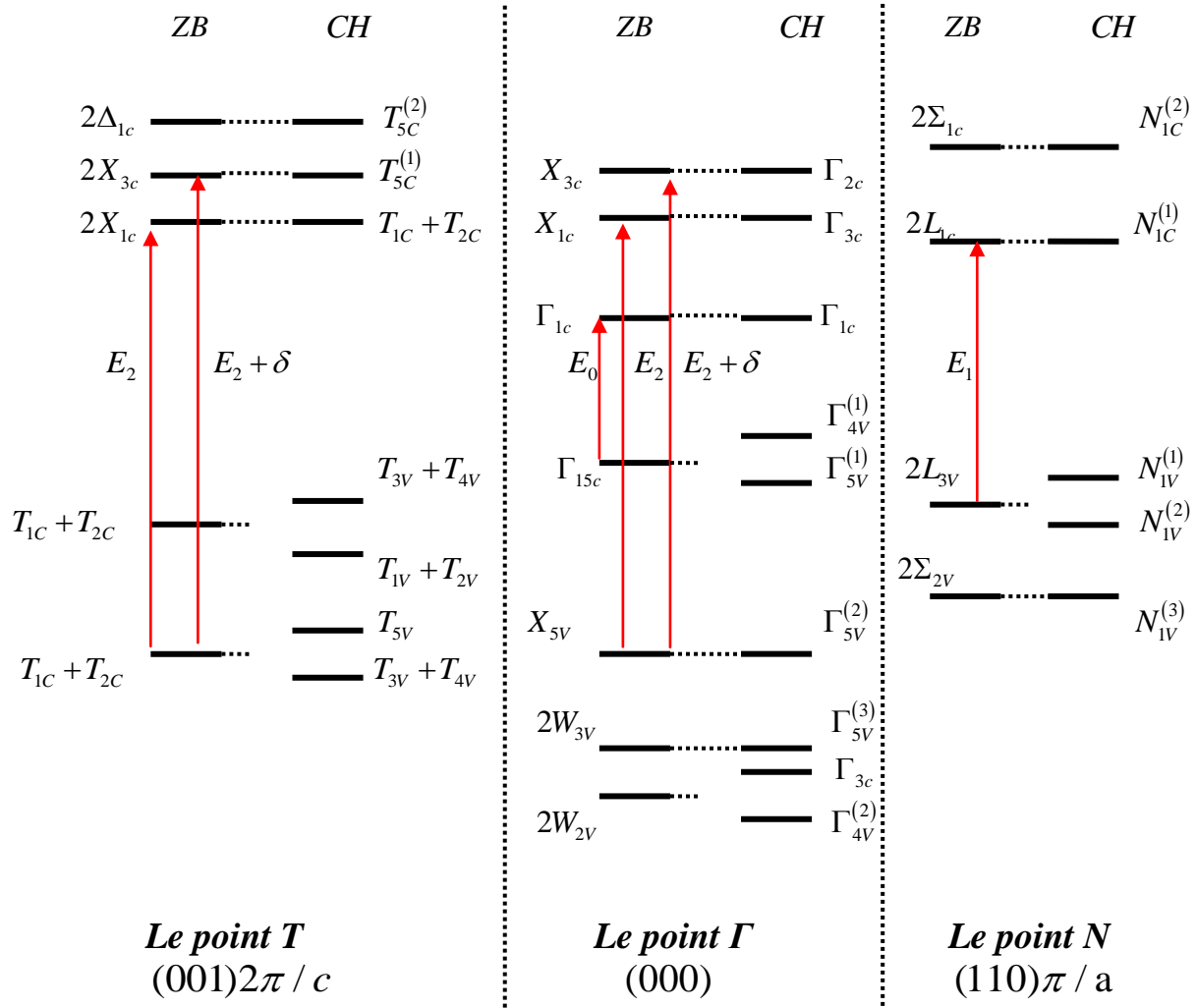


FIG.3.9: Représentation schématique des niveaux d'énergie et de la symétrie des deux structures Zinc-blende et chalcopyrite. [20]

Les structures de bandes électroniques calculés le long des lignes de symétrie de la zone de Brillouin sont présentés par les figures (FIG.3.8) et (FIG.3.9). Nos composés étudiés montre que le maximum de leurs bandes de valence (VBM) est situé au point Γ_V , et le minimum leurs bandes de conduction (CBM) est situé au point Γ_C , ce qui entraîne à dire qu'ils appartiennent aux semi-conducteurs à gap directe, évaluant ainsi leurs E_g calculé par l'approche de la PBE-GGA par 1.339, 1.421, 1.099 et 0.226 eV pour le MgSiP₂, le MgGeP₂, le MgSnP₂ et le MgPbP₂, respectivement. On trouve d'autres résultats plus proches de l'expérimentale en utilisant la méthode mbj : 2.286, 2.161, 1.10 eV pour le MgGeP₂, le MgSnP₂ et le MgPbP₂, respectivement .

Pour une bonne estimation de nos valeurs, nous présentons dans le tableau (TAB. 3.5) une comparaison avec des valeurs trouvées dans la littérature au cours de notre recherche.

TAB. 3.5: Valeurs des "gaps énergétiques" calculées comparées à ceux dans la littérature.

Composés	Notre calcul		Autre calculs						Exp	
	GGA (PBE)	mBJ	GGA (PBE)	mBJ	GGA	GGA (EV)	GW ₀	GW		LDA
MgSiP₂	1.339		1.37 ^a	2.08 ^a	1.37 ^a	2.18 ^d	1.83 ^a	2.0 ^h	1.15 ^b	2.24 ^g
			1.347 ^f	2.0 ^c	1.2 ^c					2.26 ^a
					2.08 ^d					2.0 ^a
MgGeP₂	1.421	2.286	1.52 ^a	2.1 ^c	1.2 ^c	1.6 ^d	2.28 ^a		1.39 ^b	2.0 ^e
				2.15 ^a	1.5 ^d					
MgSnP₂	1.099	2.161	1.20 ^a	2.15 ^c	1.5 ^c		2.05 ^a	2.25 ^h	1.304 ⁱ	
			1.2 ⁱ	2.00 ^a						
MgPbP₂	0.226	1.10								

a [8], b [21], c [22], d [23], e [15], f [24], g [9], h [25], i [26].

Les résultats de nos calculs pour MgSiP₂, MgGeP₂ et MgSnP₂ montrent que l'ensemble des profils de bande sont en assez bon accord avec les calculs théoriques pour la configuration de la bande de valence (VB) et de la bande de conduction (CB). De plus, nos résultats sont en accord satisfaisant avec les valeurs expérimentales et théoriques de la méthode mBJ et d'autres méthodes. Nos résultats ne sont pas loin des valeurs expérimentales (2,0 eV pour MgSiP₂ et MgGeP₂) [8, 15] et la valeur de (2,15 eV pour MgSnP₂) [8, 22] obtenue en utilisant la même méthode mBJ. En règle générale, la valeur du gap E_g décide de l'utilisation du semi-conducteur, les semi-conducteurs directs à grand gap conviennent aux UV PDs (ultraviolet photodetectors) en raison de leur insensibilité aux grandes longueurs d'onde et de leur très faible courant d'obscurité même à des températures élevées [27,28]. Les UV PDs sont classés comme détecteurs «visible-blind» lorsque leur longueur d'onde de cut-off est comprise entre 280 et 400 nm et comme détecteurs «solar-blind» lorsque leur longueur d'onde de cut-off est inférieure à 280 nm [27-29]; par conséquent, ils apportent la solution aux exigences des systèmes de communication sans fil: haute densité de puissance de sortie RF (Radio frequency) et tensions de fonctionnement élevées avec une faible consommation d'énergie [30]. Tandis que les semi-conducteurs directs à petit gap sont considérées comme des matériaux thermoélectriques attrayants, capables d'une conversion efficace de la chaleur en énergie électrique [31]. Par conséquent, il est utile de comparer la structure de bande de MgPbP₂ avec celles de MgSiP₂, MgGeP₂ et MgSnP₂. Près du niveau de Fermi, les spectres d'énergie de tous les composés chalcopyrites considérés sont pratiquement similaires, de plus, la forme de la bande de valence la plus élevée et des bandes de conduction les plus basses sont également similaires. On note que la bande interdite diminue avec l'augmentation du paramètre de réseau et l'écart d'énergie pour MgPbP₂ est le plus petit avec 1,10 eV; cela peut être lié à la constante du réseau et aux rayons atomiques. On montre que la bande de valence de ces composés consiste en plusieurs sous-bandes autorisées séparées par des intervalles d'énergie, par conséquent, nous avons trois minima de bande de conduction presque dégénérés au point Γ , cependant, cette dégénérescence n'est pas très claire puisque ces structures sont

relâchées. Pour le MgPbP_2 , nous voulons donner plus de détails sur sa structure de bande, étant donné qu'il n'y a pas de données expérimentales ou théoriques disponibles pour comparaison. Les bandes inférieures contiennent les états $\text{Mg}3s$ et $\text{Pb}5d$ et les états $\text{P}3s$ se situent entre $-11,4$ eV et $8,8$ eV en dessous du niveau de Fermi. Tandis que la largeur de la bande de valence supérieure (VB) d'environ $2,4$ eV est dérivée des états s de tous les atomes; de plus, la contribution de l'état $\text{Pb}6s$ est évidente. Le haut de la bande de valence est dérivé d'une combinaison des états p du Mg , Pb et, P et d'une contribution significative des états $\text{Mg}3s$, en plus d'une petite contribution d'états $\text{Pb}5d$. Enfin, le bas de la bande de conduction (CB) est entièrement constitué d'états $\text{Pb}6s$ avec une contribution modeste d'états $\text{P}3p$. L'influence du Pb dans la bande de MgPbP_2 est évidente soit dans la bande de valence soit dans la bande de conduction.

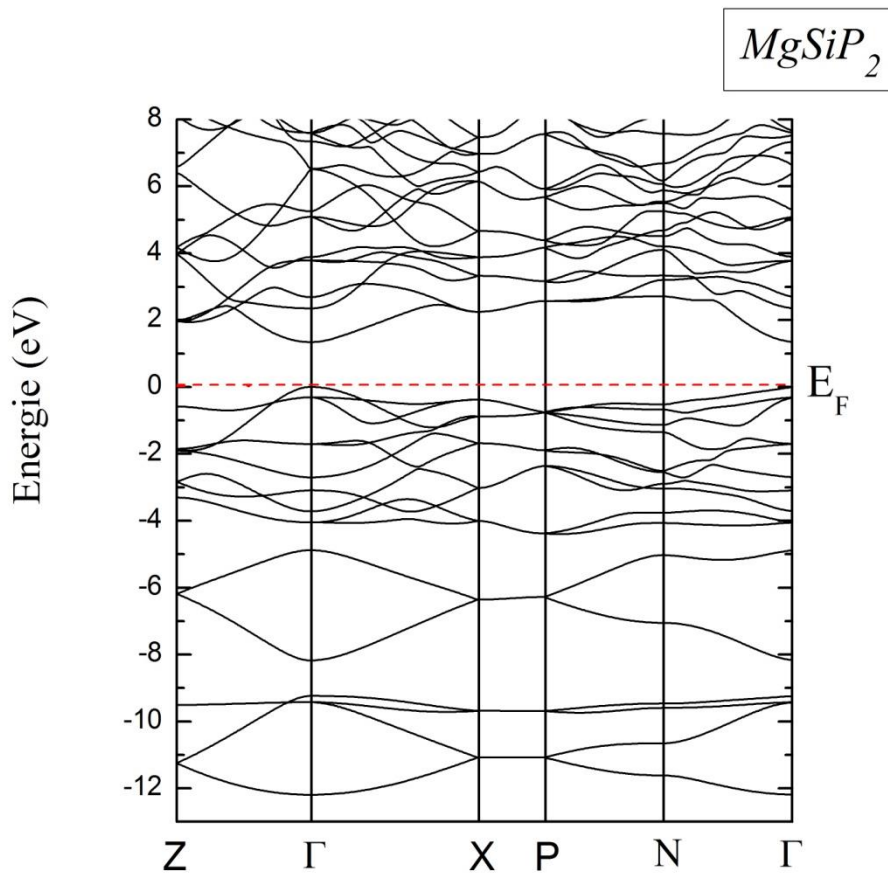


FIG.3.10: Structures de bandes du composé MgSiP_2 par la méthode GGA-PBE .

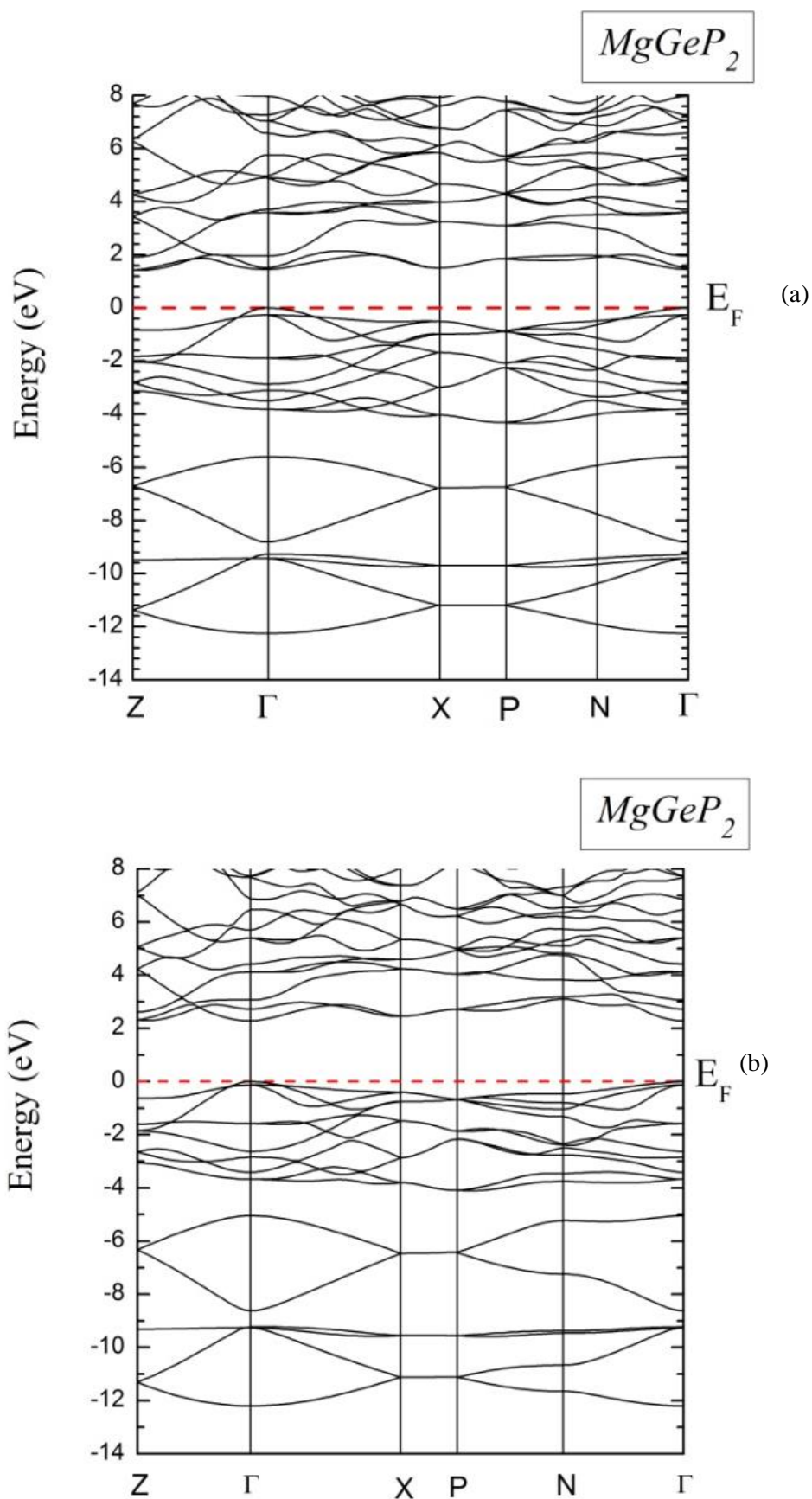


FIG.3.11: Structures de bandes du composé $MgGeP_2$ par la méthode GGA-PBE (a) et la méthode mBJ (b).

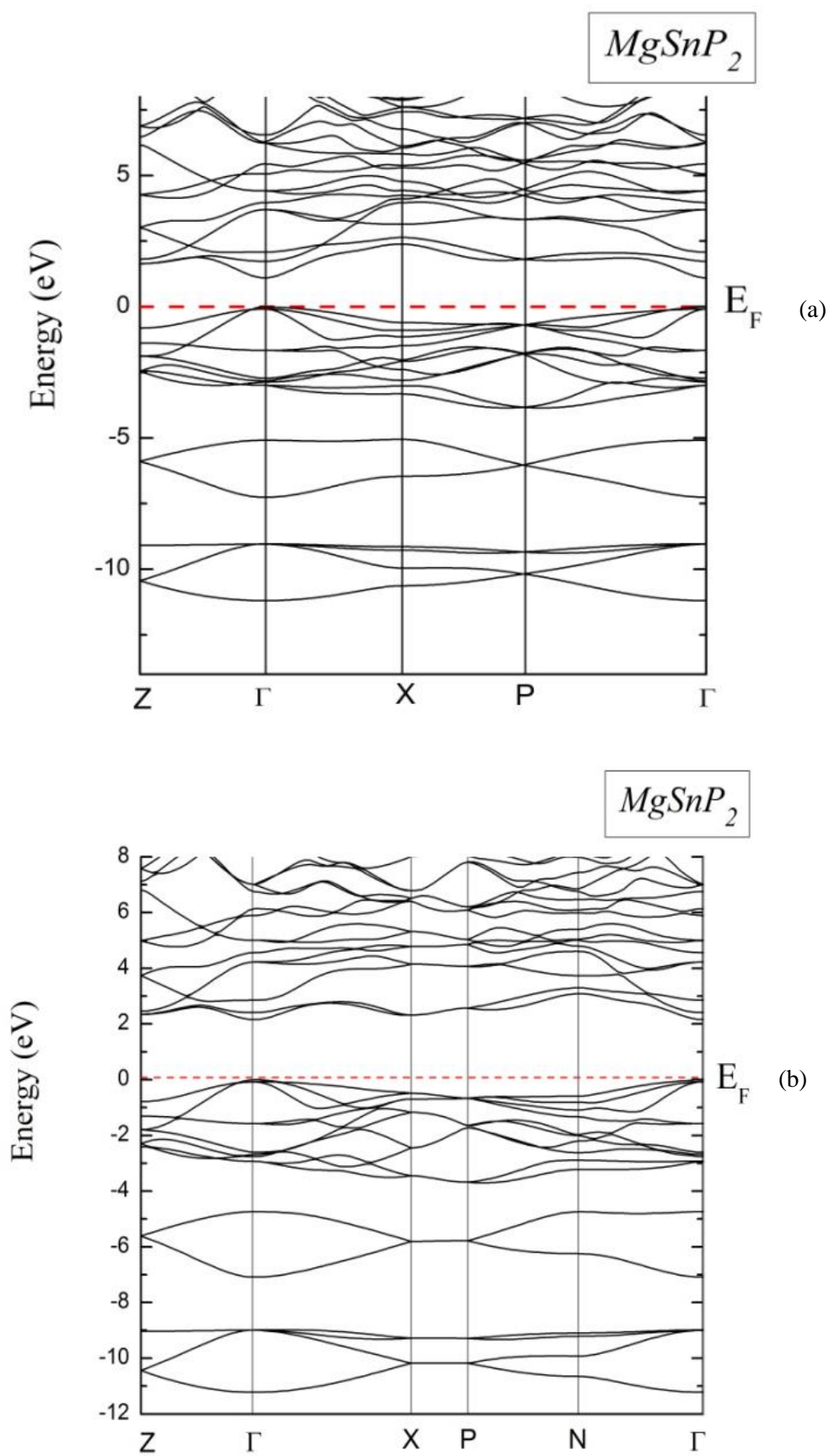


FIG.3.12: Structures de bandes du composé $MgSnP_2$ par la méthode GGA-PBE (a) et la méthode mBJ (b).

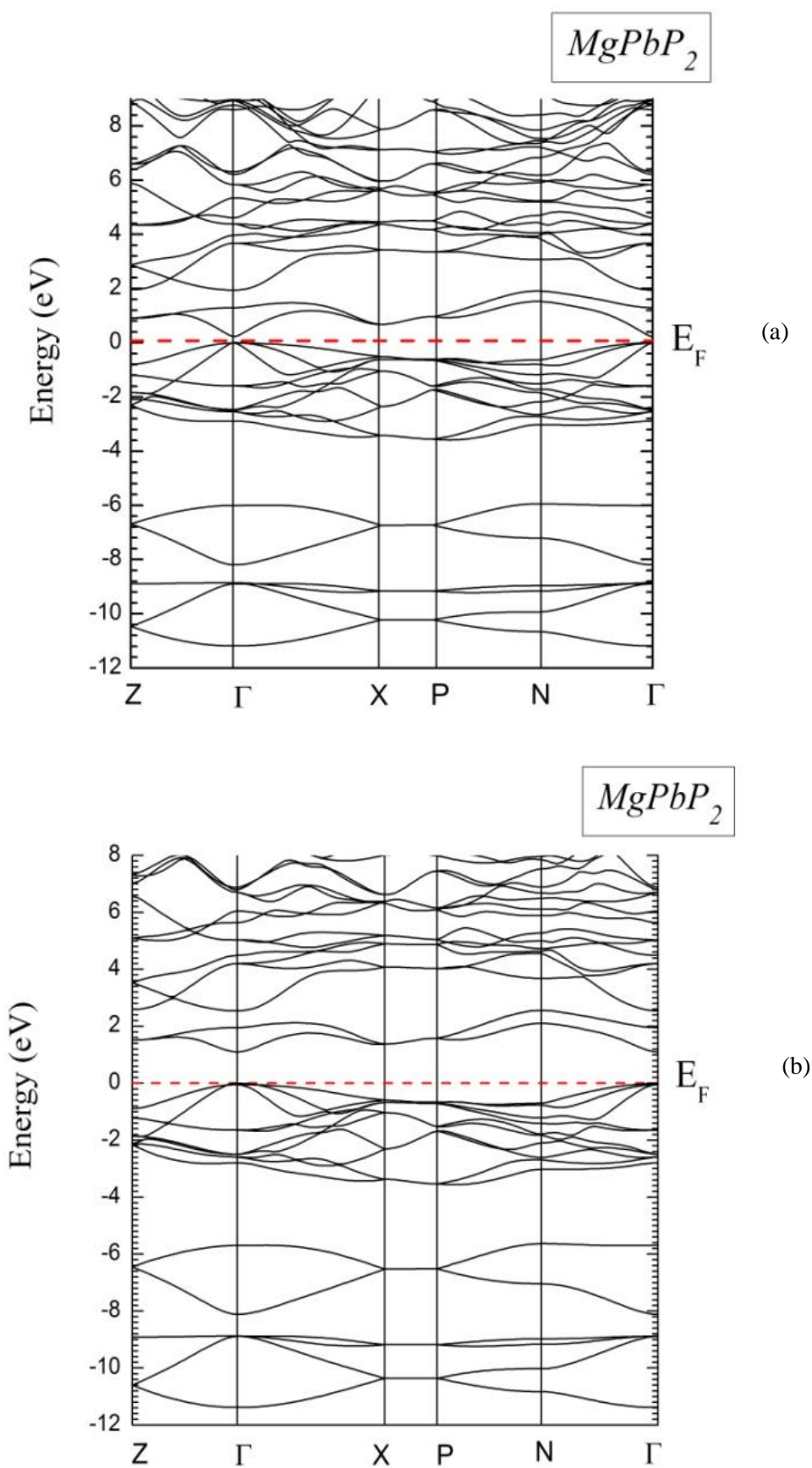


FIG.3.13: Structures de bandes du composé $MgPbP_2$ par la méthode GGA-PBE (a) et la méthode mBJ (b).

3.3.2 La densité d'états :

En physique du solide et physique de la matière condensée, la densité d'états électroniques, en anglais Density of States ou DOS, quantifie le nombre d'états électroniques susceptibles d'être occupés, et possédant une énergie donnée dans le matériau considéré. Plus précisément, on définit la densité d'états $N(E)$ par le fait que $N(E)dE$ est le nombre d'états électroniques disponibles, avec une énergie comprise entre E et $E+dE$, par unité de volume du solide ou par maille élémentaire du cristal étudié.

La méthode des ondes planes linéairement augmentées (LAPW) décompose la densité d'état total en deux parties : la partie interstitielle ($N_I(\varepsilon)$) et la partie des harmoniques sphériques ($N_{MT}(\varepsilon)$). On partant de l'équation de la densité totale :

$$N(\varepsilon) = \sum_{i\bar{k}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{i\bar{k}}) \quad (3.8)$$

Par insertion de l'identité ($1 = \langle \psi_{i\bar{k}} | \psi_{i\bar{k}} \rangle$) on obtient l'expression de la densité partielle. En divisant cette intégrale en deux : une sur le domaine (MT) (harmonique sphérique) et une autre sur le domaine interstitielle. L'équation des orbitales Kohn-Sham peut être élargie à l'intérieur de la sphère MT de la manière suivante :

$$|\psi_{i\bar{k}}\rangle = \sum_{lm} \phi_{lm}^{i\bar{k}}(r) Y_{lm}(\vec{r}) \quad (3.9)$$

l'équation (4.8) devient :

$$\begin{aligned} N(\varepsilon) &= \sum_{i\bar{k}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{i\bar{k}}) \langle \psi_{i\bar{k}} | \psi_{i\bar{k}} \rangle = \sum_{i\bar{k}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{i\bar{k}}) \langle \psi_{i\bar{k}} | \psi_{i\bar{k}} \rangle_{MT} + \langle \psi_{i\bar{k}} | \psi_{i\bar{k}} \rangle_I \\ &= N_{MT}(\varepsilon) + N_I(\varepsilon) \end{aligned} \quad (3.10)$$

En utilisant l'expansion (3.9) la partie MT de l'équation (3.10) est exprimée en tant que :

$$N_{MT}(\varepsilon) = \sum_{i\bar{k}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{i\bar{k}}) \sum_{\alpha} \sum_{lm} \int_0^{R_{\alpha}} |\phi_{lm}^{i\bar{k}}(r)|^2 r^2 dr = \sum_{\alpha} \sum_{lm} N_{MT}^{\alpha lm}(\varepsilon) \quad (3.11)$$

Où $N_{MT}^{\alpha lm}(\varepsilon) = \sum_{i\bar{k}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{i\bar{k}}) C_{lm}^{i\bar{k}}$ et $C_{lm}^{i\bar{k}} = \int_0^{R_{\alpha}} |\phi_{lm}^{i\bar{k}}(r)|^2 r^2 dr$ est dite «la bande des caractères» avec R_{α} est le rayon MT.

$N_{MT}(\varepsilon)$ est ainsi appelée le nombre d'état disponible par unité d'énergie dans une cellule unité à l'énergie ε relative à la sphère MT présentant des harmoniques sphériques de nombre

quantique azimutal (l). De la même façon, $N_l(\varepsilon)$ est la densité d'état dans la région interstitielle où les ondes sont de nature plane et ne font pas intervenir le nombre quantique azimutal. La densité d'état comptabilise le nombre d'états électroniques ayant une énergie donnée. La densité d'état totale permet, par exemple, d'avoir accès aux propriétés de conduction électronique d'un matériau.

De plus, pour chaque atome, on définit une sphère de rayon donné à l'intérieur de laquelle on projette la densité électronique sur des harmoniques sphériques de type s , p , d ou f . On obtient ainsi les densités d'état partielles qui permettent de déterminer la structure des liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal ou d'une molécule. Les projections de la densité d'état totale dépendent des rayons des sphères sur lesquelles sont projetées les densités d'état partielles et ne donnent donc accès qu'à une information qualitative.

Les densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) calculées pour les composés Mg-IV-P₂ sont indiquées sur les figures (FIG. 3.14... FIG. 3.21). La région de la bande de valence de nos composés est divisée en trois ensembles que nous appellerons bandes faible, moyen, et haute énergie. Les densités d'états partielles représentées sur les figures signalées précédemment, montrent bien que la région de la bande de valence de nos chalcopyrites est divisée en trois ensembles.

Pour une meilleure analyse de la contribution des anions et cations à chaque série de bandes, nous avons décomposé la densité des états totale en contribution orbitale s , p et d . Le lecteur peut facilement voir que les profils TDOS de nos chalcopyrites Mg-IV-P₂ ont de nombreux pics qui proviennent principalement des états s , p . On distingue facilement que le modèle du DOS est presque similaire dans tous les composés.

Pour le MgPbP₂, les ensembles bas des bandes de valence allant de -10 eV à -8,8 eV proviennent principalement des états s du Magnésium et du Phosphore Mg / P et des états d du plomb Pb, et les sous-bandes d'énergie intermédiaire situées entre -8 et -5,6 eV sont constituées principalement d'états s de l'atome Pb avec une faible contribution des états s , p de l'atome P, tandis que la bande de valence supérieure se compose principalement d'états p du plomb Pb et d'états s , p de l'atome Mg et des états p de l'atome P.

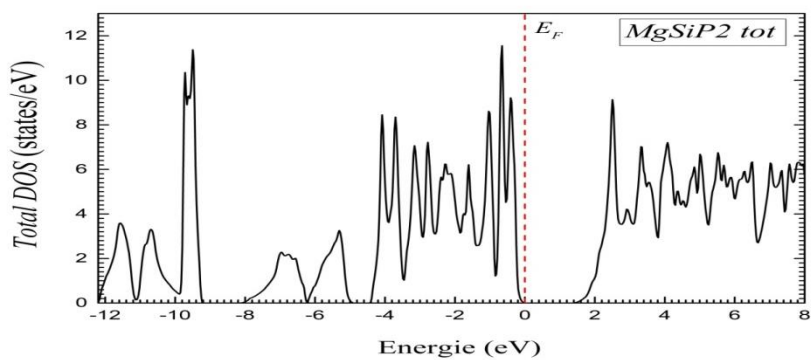


FIG. 3.14: Densité d'état totale du composé MgSiP₂.

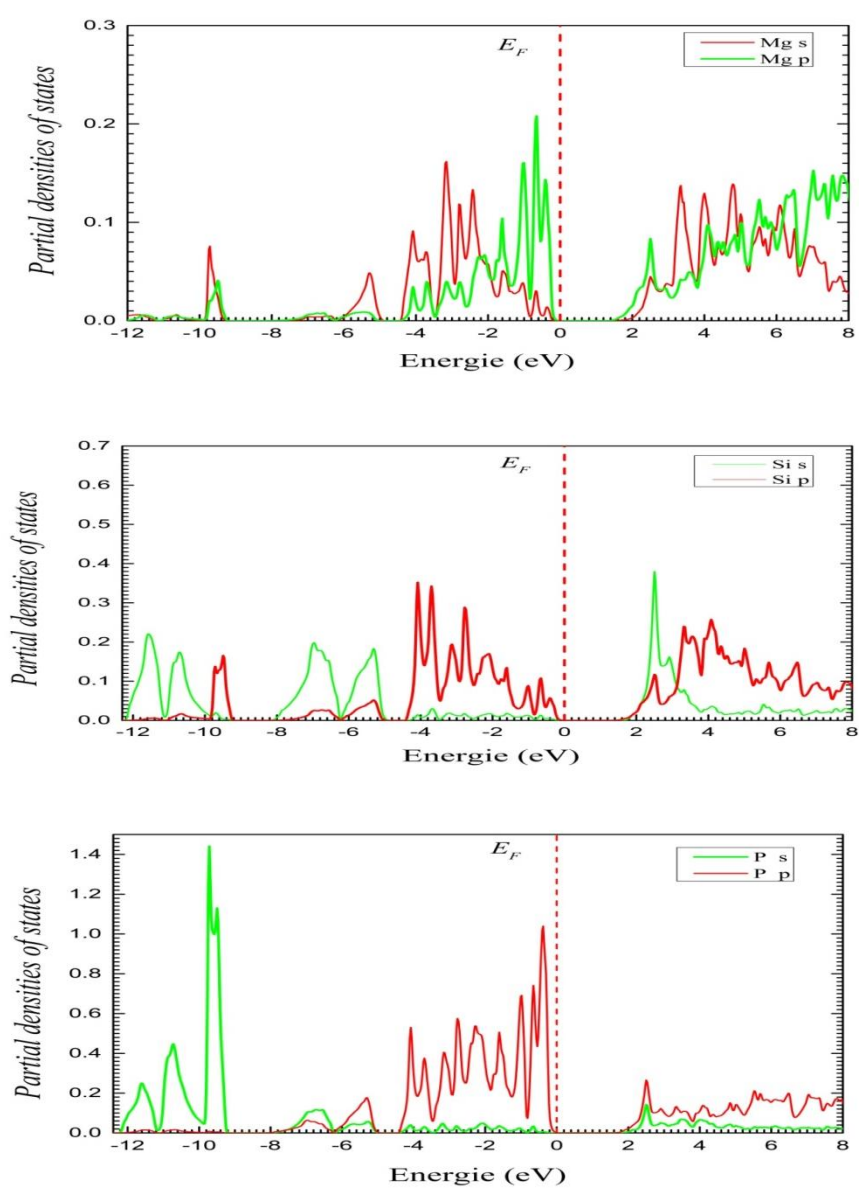


FIG. 3.15: Densité d'état partielle du composé MgSiP₂.

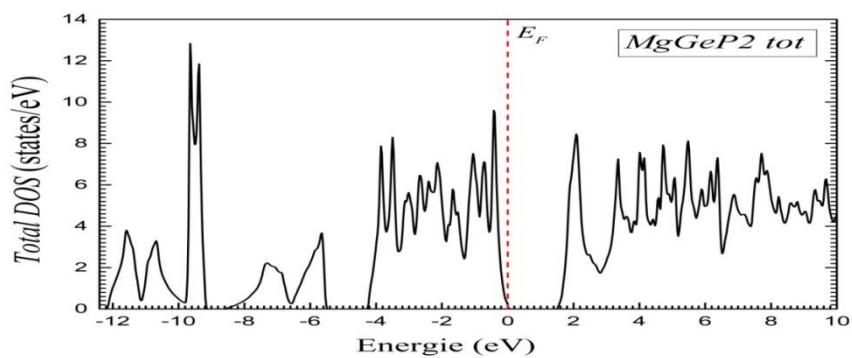


FIG. 3.16: Densité d'état totale du composé MgGeP_2 .

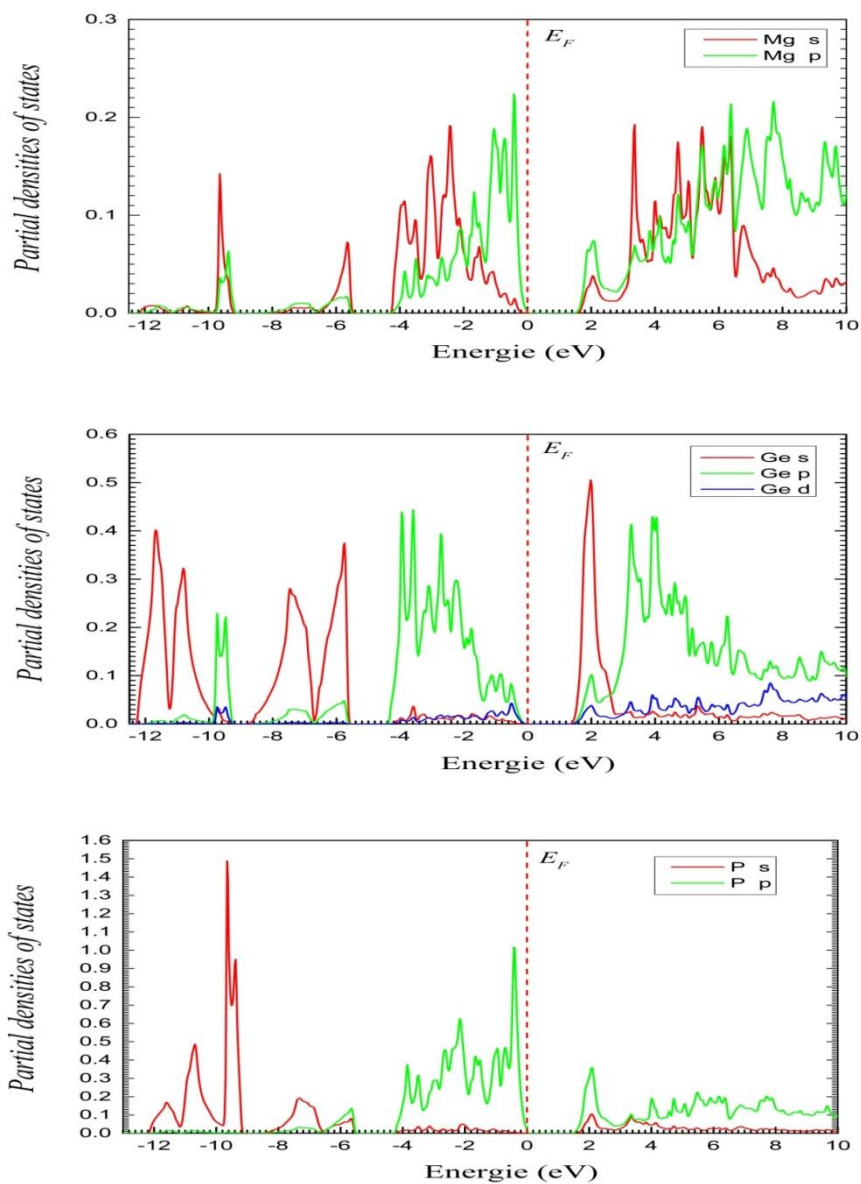


FIG. 3.17: Densité d'état partielle du composé MgGeP_2 .

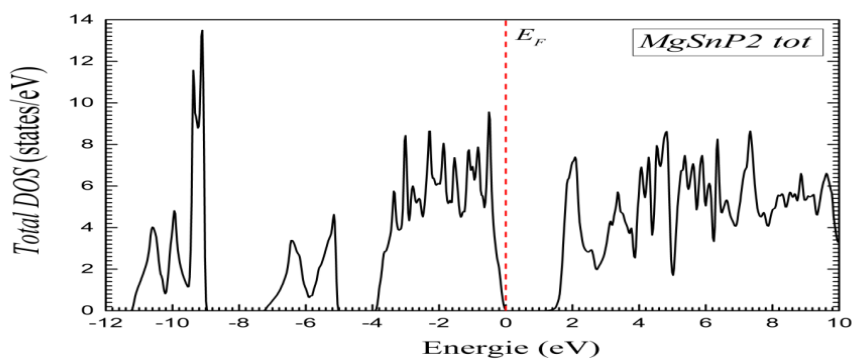


FIG. 3.18: Densité d'état totale du composé MgSnP_2 .

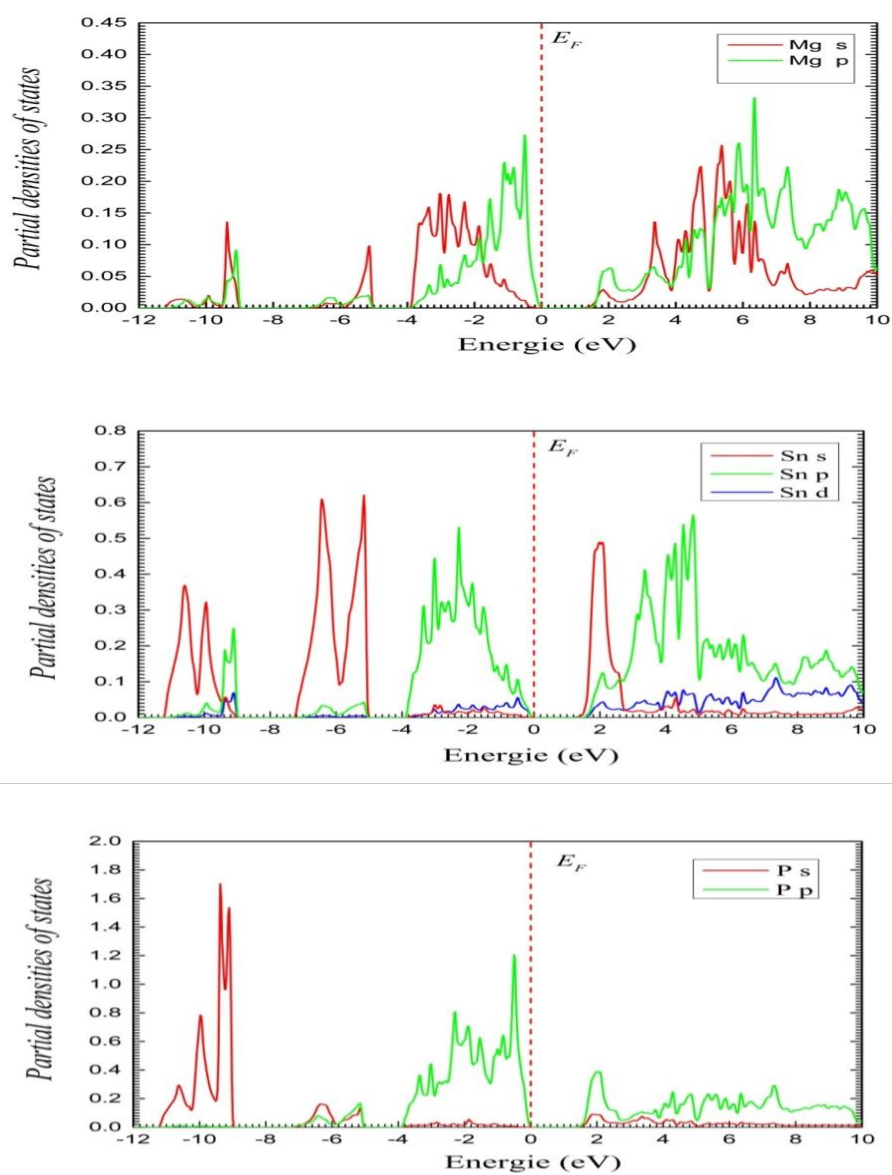


FIG. 3.19: Densité d'état partielle du composé MgSnP_2 .

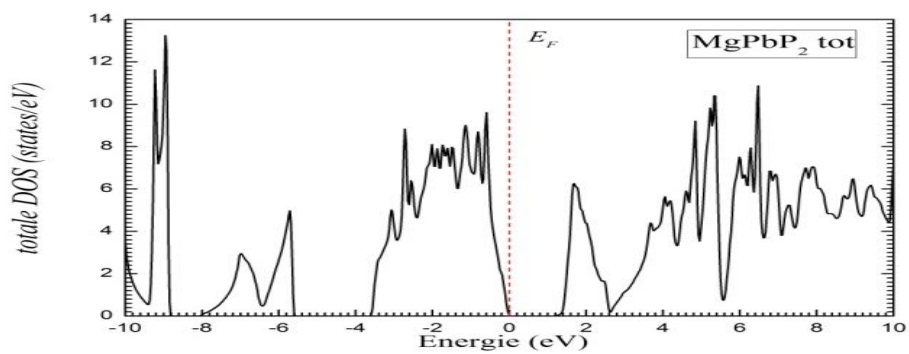


FIG. 3.20: Densité d'état totale du composé MgPbP₂.

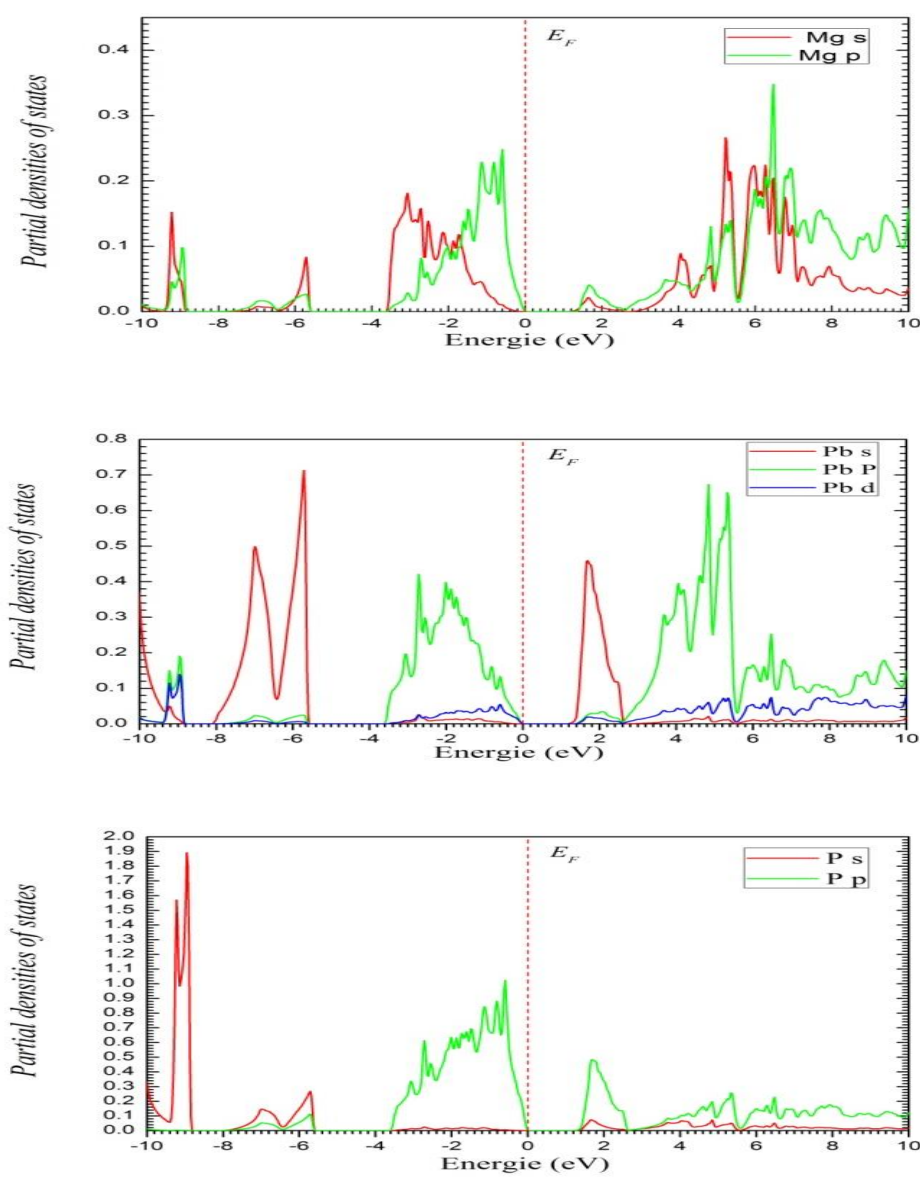


FIG. 3.21: Densité d'état partielle du composé MgPbP₂.

3.4 Étude des propriétés optiques :

Dans la physique de l'état solide, il est très intéressant de connaître les différentes manières dont la lumière interagit avec la matière. Ainsi, parmi ces interactions, nous pouvons citer l'absorption, la transmission, la diffusion, l'émission et la réflexion de la lumière.

L'étude des propriétés optiques des solides s'est avérée être un puissant outil dans notre compréhension des propriétés électroniques des matériaux. De plus, la réponse des matériaux à des champs alternatifs mesurée à travers la fonction diélectrique complexe, pour laquelle il est naturel de séparer la partie réelle de l'imaginaire. Ce dernier est lié à l'interaction des phonons avec les électrons.

Les propriétés optiques de la matière [32-35] peuvent être décrites par la fonction diélectrique complexe, $\varepsilon(\omega)$ donné comme: $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$

Étant donné que la structure cristalline considérée a une symétrie tétragonale, ce qui implique deux directions de polarisation différentes, l'une dite extraordinaire qui est parallèle à l'axe optique (l'axe $E \parallel C$) et la seconde appelée ordinaire qui est perpendiculaire à l'axe optique (l'axe $E \perp C$) [23 -26]. La conductivité optique complexe $\sigma(\omega)$ est exprimé comme

$$\sigma(\omega) = -\frac{i\omega}{4\pi} \varepsilon(\omega) .$$

La partie réelle des conductivités optiques $\sigma_1(\omega)$ pour ces composés est représentée sur les figures (a),(b) et (c) (FIG. 3.22) et la partie imaginaire des conductivités optiques $\sigma(\omega)$ est représentée sur les figures (a),(b) et (c) (FIG. 3.23) .

La photoconductivité est un phénomène optique qui illustre que la conductivité du matériau augmente en raison de l'absorption du rayonnement ou de l'énergie lumineuse. Les paramètres de conductivité optique sont étroitement liés à l'efficacité de conversion photoélectrique et sont principalement utilisés pour mesurer le changement causé par l'éclairage. Les pics critiques correspondant aux excitations des (*Bulk plasmon*) qui sont provoquées par des électrons acheminant de la bande de valence à la bande de conduction, varient en conformité avec la bande interdite d'énergie. Les positions du pic principal et leur largeur totale de la conductivité optique pour les différents composés ternaires sont comparées dans le tableau (TAB. 3.6).

TAB. 3.6: Les différents principaux pics en (eV) et leurs largeurs de conductivité optique.

Composés	$\sigma_1(\omega)$	Le pic	La largeur du pic
MgGeP ₂	σ_{xx}	5.129	5.843
	σ_{zz}	4.328	6.118
MgSnP ₂	σ_{xx}	5.020	5.416
	σ_{zz}	4.204	5.454
MgPbP ₂	σ_{xx}	5.347	8.296
	σ_{zz}	5.674	9.356

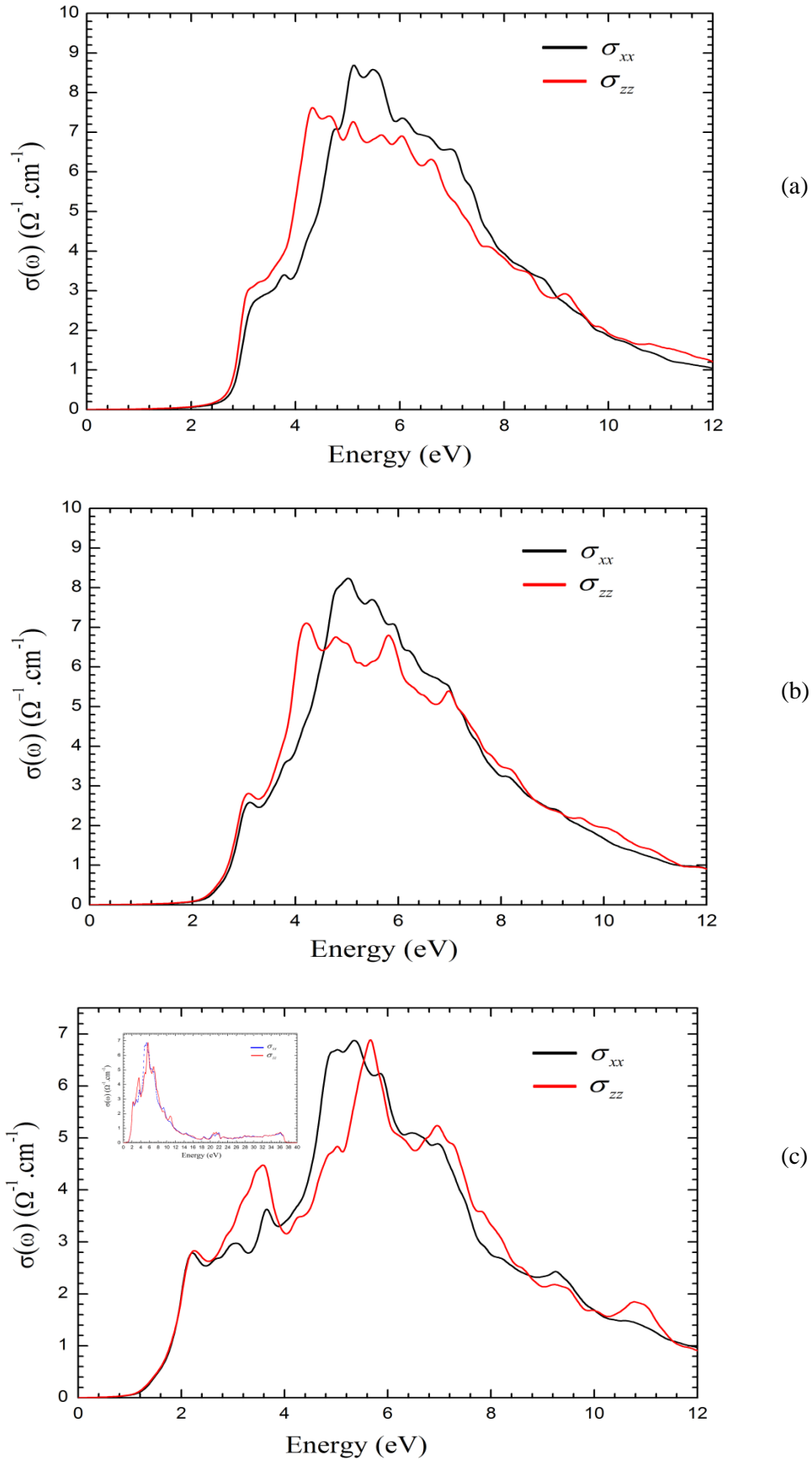


FIG. 3.22: La partie réelle des conductivités optiques $\sigma_1(\omega)$ du MgGeP_2 , MgSnP_2 et MgPbP_2 sur les figures (a), (b), (c) respectivement.

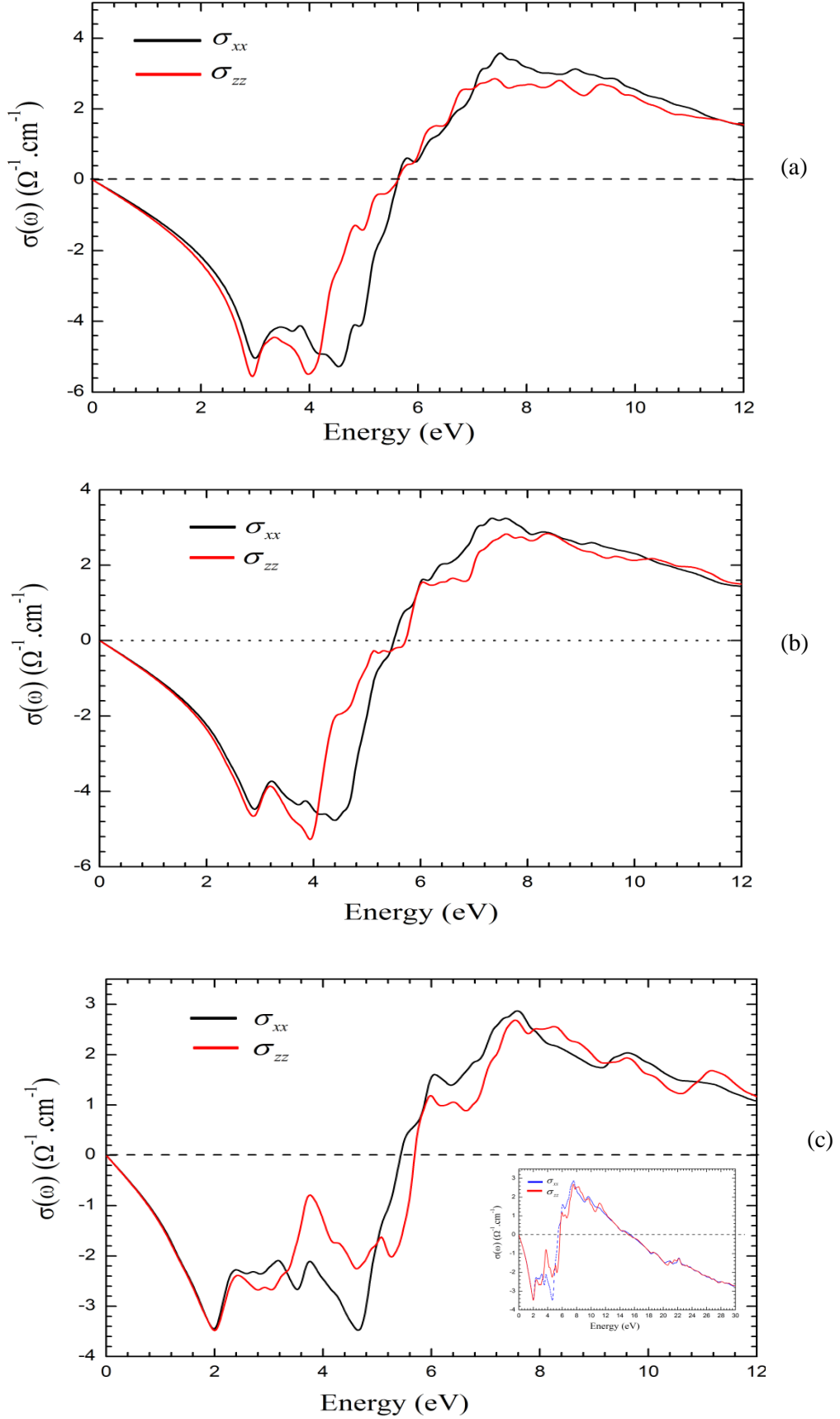


FIG. 3.23: La partie imaginaire de la conductivité optiques $\sigma(\omega)$ du MgGeP_2 du MgSnP_2 MgPbP_2 sur les figures (a), (b), (c) respectivement.

Il est clair que nos matériaux ont une conductivité non nulle dans la région de la lumière visible (1.65 eV - 3.1 eV), le pic principal pour tout nos composés se produit dans la région UV. Ces matériaux sont électriquement conducteurs de manière significative pour l'énergie des photons incidents dans la plage comprise entre 4.20 et 5.67 eV. La conductivité devient faible dans la plage d'énergie de 12,20 à 24,16 eV. Pour des énergies supérieures à 24.20 eV, il n'y a pas du tout de photoconductivité à l'exception du MgPbP₂ où on voit clairement que la conductivité ne s'annule qu'au tours de 38 eV, ce qui donne à ces matériaux une efficacité de conversion photoélectrique plus élevée dans la région ultraviolet.

La contribution indirecte intra-bande à la partie imaginaire de la fonction diélectrique est calculée en prenant une transition possible des états occupés vers les états inoccupés. Par conséquent; la partie réelle est alors déterminée à partir de la partie imaginaire en imposant la transformation de Kramers-Kronig [34-36]. Enfin, l'indice de réfraction complexe peut être calculé à l'aide de l'équation suivante:

$$n(\omega) + ik(\omega) = \sqrt{\varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)} \quad (3.12)$$

Où l'indice de réfraction $n(\omega)$ (la partie réelle de l'indice de réfraction complexe) peut être calculée à partir de l'équation suivante:

$$n(\omega) = \left(1/\sqrt{2}\right) \left[\sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} + \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad (3.13)$$

Et le coefficient d'extinction $k(\omega)$ (la partie imaginaire de l'indice de réfraction complexe) peut être calculée à partir de l'équation suivante:

$$K(\omega) = \left(1/\sqrt{2}\right) \left[\sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad (3.14)$$

Dans ce travail, nous avons utilisé seulement 800 points k et pris 0,04 eV pour l'élargissement. Les figures (a),(b) et (c) (FIG. 3.24) et (FIG. 3.25) affichent les parties réelles et imaginaires du spectre de fonction diélectrique électronique $\varepsilon(\omega)$ pour l'énergie photonique allant jusqu'à 12 eV pour le MgGeP₂ et MgSnP₂ et jusqu'à 30 eV pour le MgPbP₂. La partie imaginaire de la constante diélectrique ε_2 est le facteur fondamental des propriétés optiques d'un matériau. La constante diélectrique statique $\varepsilon_1(0)$; c'est-à-dire la partie réelle de la fonction diélectrique à fréquence nulle, est étroitement liée au nombre de porteurs de charge libres disponibles [38] et est accordable sous polarisation de champ électrique [39, 40]. De plus, l'anisotropie uni-axiale que nous avons également calculée à partir de la relation $\delta\varepsilon = [\varepsilon_{1z}(0) - \varepsilon_{1x}(0)]/\varepsilon_{total}(0)$ [41], assure la présence d'anisotropie dans nos trois matériaux.

La fonction diélectrique ε_2 des composés Mg-IV-P₂ confirme le comportement anisotrope en particulier pour les énergies photoniques entre 2.0 eV et 6.0 eV. Nous avons regroupé dans le tableau (TAB. 3.7) les constantes diélectriques statiques $\varepsilon_{1x}(0)$, $\varepsilon_{1z}(0)$ et $\varepsilon_{1x}(\omega)$, $\varepsilon_{1z}(\omega)$ au maximum, ainsi que $\delta\varepsilon$ pour déterminer l'anisotropie de ces matériaux.

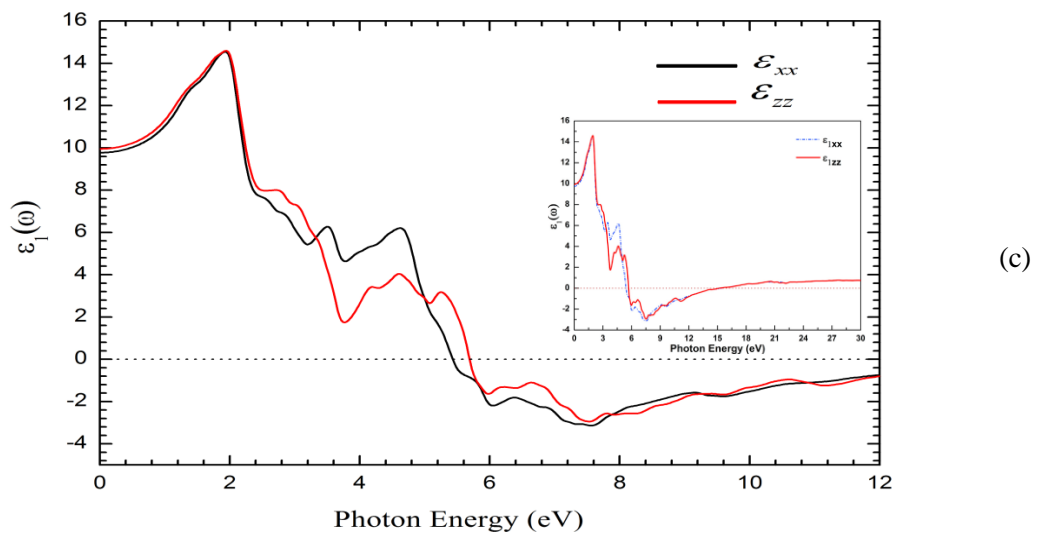
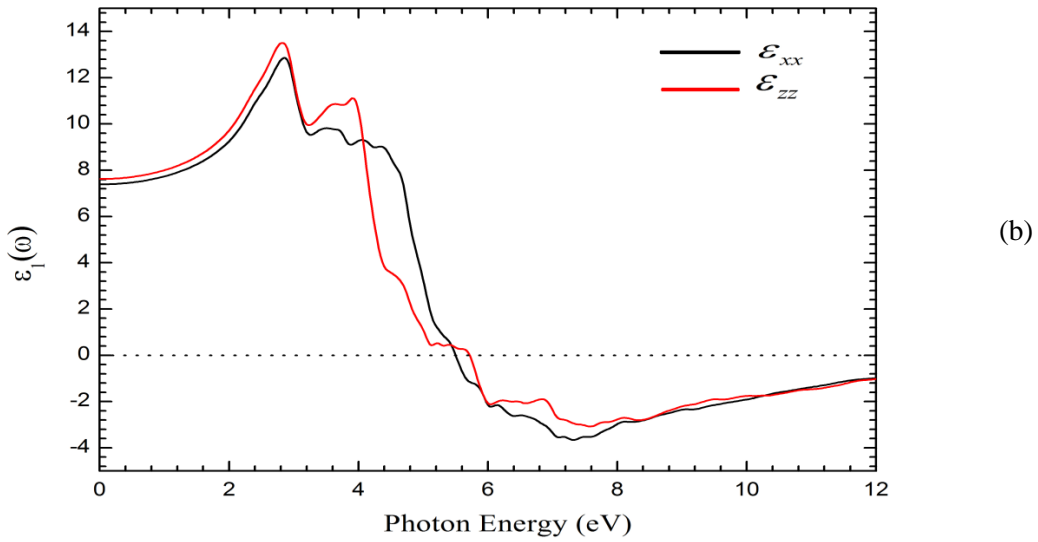
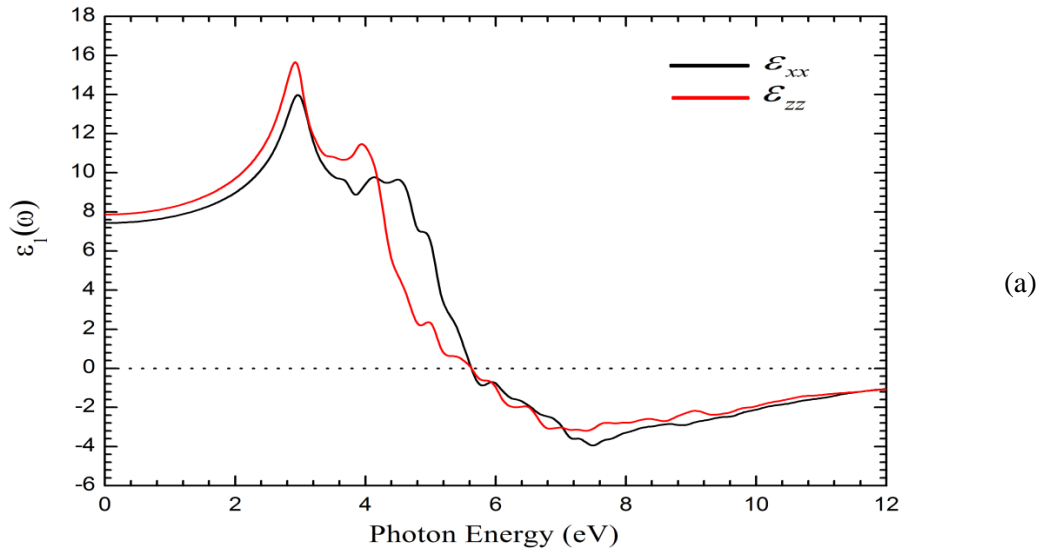


FIG. 3.24: La partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(\omega)$ du MgGeP_2 , MgSnP_2 et MgPbP_2 sur les figures (a), (b), (c) respectivement.

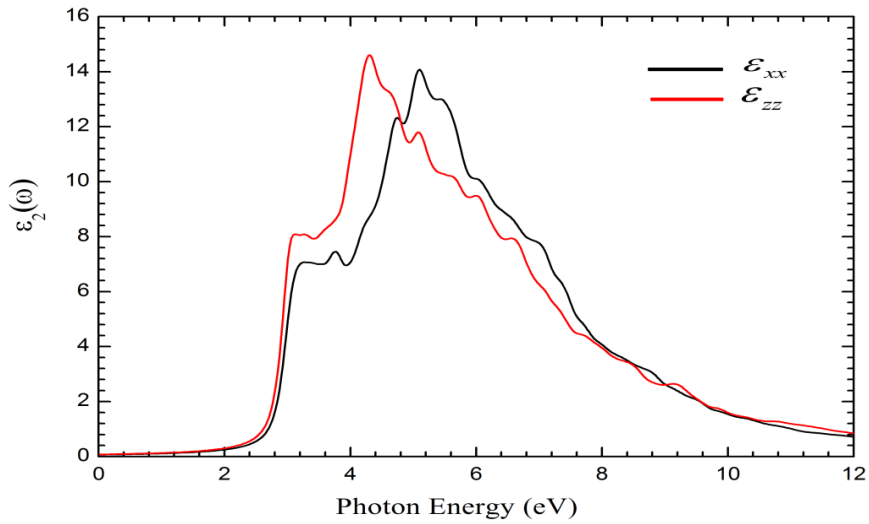
TAB. 3.7: Les constantes diélectriques $\epsilon_{1x}(0)$, $\epsilon_{1z}(0)$ et $\epsilon_{1x}(\omega)$, $\epsilon_{1z}(\omega)$ au maximum.

Composés	$\epsilon_{1x}(0)$	$\epsilon_{1z}(0)$	$\epsilon_{1x}(\omega)_{\max}$	$\epsilon_{1z}(\omega)_{\max}$	$\delta\epsilon$
MgGeP ₂	7.431	7.864	13.976	15.659	0.028
	8.983 ^a	9.446 ^a			0.025
MgSnP ₂	7.387	7.618	12.856	13.504	0.015
MgPbP ₂	9.771	9.953	14.545	14.579	0.009

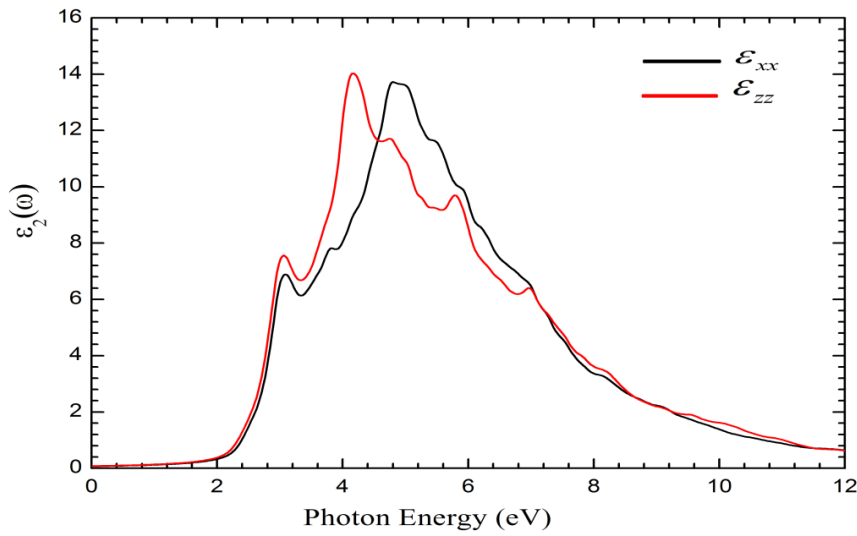
a [37]

Les sommets négatifs minimum des composés MgGeP₂, MgSnP₂ et MgPbP₂ sont notés respectivement à la valeur 7.50 eV, 7.33 eV et 7.52 eV, où la plage d'énergie dans cette valeur négative de $\epsilon_{1x}(\omega)$ et $\epsilon_{1z}(\omega)$ interprète que les photons incidents sont totalement réfléchis. Il est clair que les spectres optiques de la partie réelle de la fonction diélectrique $\epsilon_1(\omega)$ présentent une anisotropie dans les différentes directions (le long du plan basal et de l'axe z). Il est remarquable que $\epsilon_{1x}(\omega)$ et $\epsilon_{1z}(\omega)$ deviennent constant à partir de 23 eV. On peut voir qu'il y a cinq (dix) pics pour situés à <12 eV. Le spectre de la partie réelle $\epsilon_{1x}(\omega)$ ($\epsilon_{1z}(\omega)$) devient négatif à partir de 5.65(5.65) eV, 5.73(5.73) et 5.7(5.46) pour MgGeP₂, MgSnP₂ et MgPbP₂ respectivement.

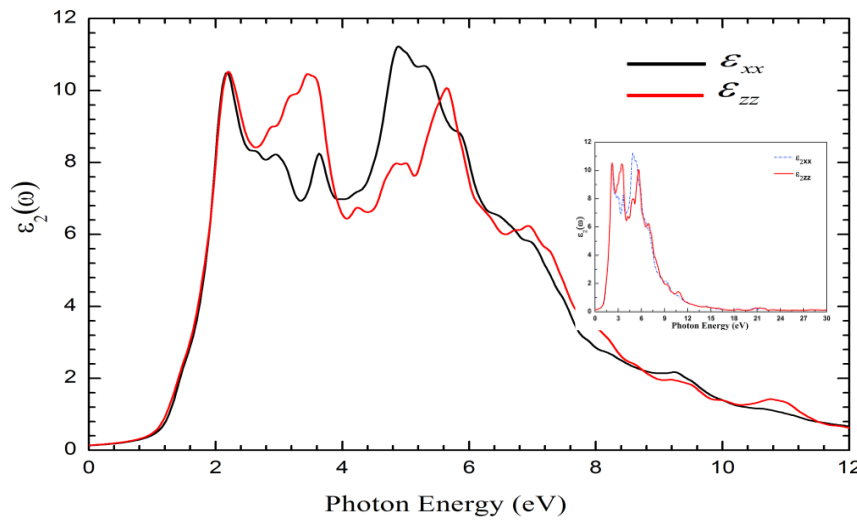
Les spectres optiques de MgGeP₂ et MgSnP₂ sont caractérisés par des seuils de départ égaux et pratiquement la même forme de courbe de ϵ_2 dans les deux sens. Les spectres de la fonction diélectrique ϵ_2 sont caractérisés par un seuil brusque et une forte augmentation à environ 2.0 eV pour MgGeP₂ et MgSnP₂, à l'inverse, pour le MgPbP₂ le spectre de la partie imaginaire $\epsilon_{2x}(\omega)$ et $\epsilon_{2z}(\omega)$ du composé MgPbP₂ montre que l'énergie de seuil est à 1,10 eV ce qui est conforme au calcul (gap direct) de ce composé. La bande interdite E_g d'un semi-conducteur définit la valeur d'énergie minimale des photons absorbés. Le premier pic des spectres $\epsilon_2(\omega)$ est étroitement lié à la bande interdite optique qui est le seuil de transition optique entre VBM et CBM [42-44]. Les principaux pics dans les spectres de ϵ_2 de ces composés sont principalement causés par des transitions optiques dans la sphalérite et sont responsables des caractéristiques de base dans les spectres optiques des semi-conducteurs III-V [8]. La partie imaginaire $\epsilon_{2x}(\omega)$ et $\epsilon_{2z}(\omega)$ est caractérisée par un premier pic autour de 5.10 eV, 4.80 eV et 2.19 eV qui correspondent principalement à la transition des états s/p -Mg aux états s/d -(Ge, Sn, Pb) et s/p -P, respectivement. De plus, on peut le voir dans cette partie imaginaire $\epsilon_{2x}(\omega)$ et $\epsilon_{2z}(\omega)$ est également caractérisée par les grands pics situés 3.1-6 eV qui expliquent les transitions semi-conductrices dans les structures de bande. A notre connaissance, il y a peu d'études sur les indices de réfraction de MgGeP₂ et MgSnP₂, et il n'y a pas de données pour MgPbP₂. Toutes les propriétés optiques, y compris le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$, l'indice de réfraction $n(\omega)$, le coefficient d'extinction $K(\omega)$ et le spectre de perte d'énergie $L(\omega)$. Peuvent être directement calculé à partir de $\epsilon_1(\omega)$ et $\epsilon_2(\omega)$.



(a)



(b)



(c)

FIG. 3.25: La partie imaginaire de la fonction diélectrique $\varepsilon_2(\omega)$ du MgGeP_2 , MgSnP_2 et MgPbP_2 sur les figures (a), (b), (c) respectivement.

L'absorption optique est la mesure de la longueur pénétrée par un photon incident à l'intérieur d'un matériau semi-conducteur avant son absorption complète lorsque son énergie associée est supérieure à peu près à la bande interdite électronique du matériau. Pour l'énergie photonique légèrement supérieure à la bande interdite, les transitions entre la bande de valence et la bande de conduction sont possibles près de $K = 0$. Le bord d'absorption est légèrement supérieur à l'énergie de la bande interdite. Les figures (a), (b) et (c) (FIG. 3.26) montrent l'absorption optique des composés Mg-IV-P₂, le pic d'absorption est observé à 7,3 eV, 6,8 eV et 8 eV pour MgGeP₂, MgSnP₂ et MgPbP₂ respectivement. Ce pic d'absorption a été principalement attribué à l'extinction du transfert de charge de la bande de valence à la bande de conduction. Pour le MgPbP₂, l'absorption commence à environ 1,10 eV, ce qui correspond à la bande interdite directe (1,10 eV), connu sous le nom de seuil d'absorption fondamental. Cela provient de la transition des états 5*d* de l'atome Pb vers l'orbitale vide 3*p* de l'atome P dominant la bande de conduction profonde. Parmi les trois composés, MgPbP₂ a le plus grand coefficient d'absorption dans la gamme de la lumière visible avec une valeur augmentant d'environ 10^5 cm^{-1} à $50 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ tandis que la valeur d'absorption la plus élevée pour MgGeP₂ et MgSnP₂ est de $28 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ et $33 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ respectivement à la limite du spectre visible.

Pour plus de précision nous avons tracer sur les figures (a),(b) et (c) (FIG. 3.27) et les courbe montrons l'absorption optique $\alpha(\omega)$ dans le domaine du visible pour nos trois composés, nous remarquons que les valeur maximale de l'absorption pour les trois matériaux se trouvent au delà du domaine du visible, dans la région de l'ultraviolet. La valeur maximale atteinte de l'absorption au bord du domaine du visible pour le MgGeP₂ est de $33,69 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$, tandis que pour le MgSnP₂ nous trouvons la valeur de $33,34 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$, pour l'élément clé de notre recherche, le MgPbP₂, nous trouvons une valeur d'absorption optique plus importante de $48,90 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$. Se qui signifie que le MgPbP₂ a une plus grande habilité a transformer l'énergie électromagnétique en énergie électronique qui se traduit en émission de photon (émission de lumière) ou en émission de phonon (agitation du réseau cristallin).

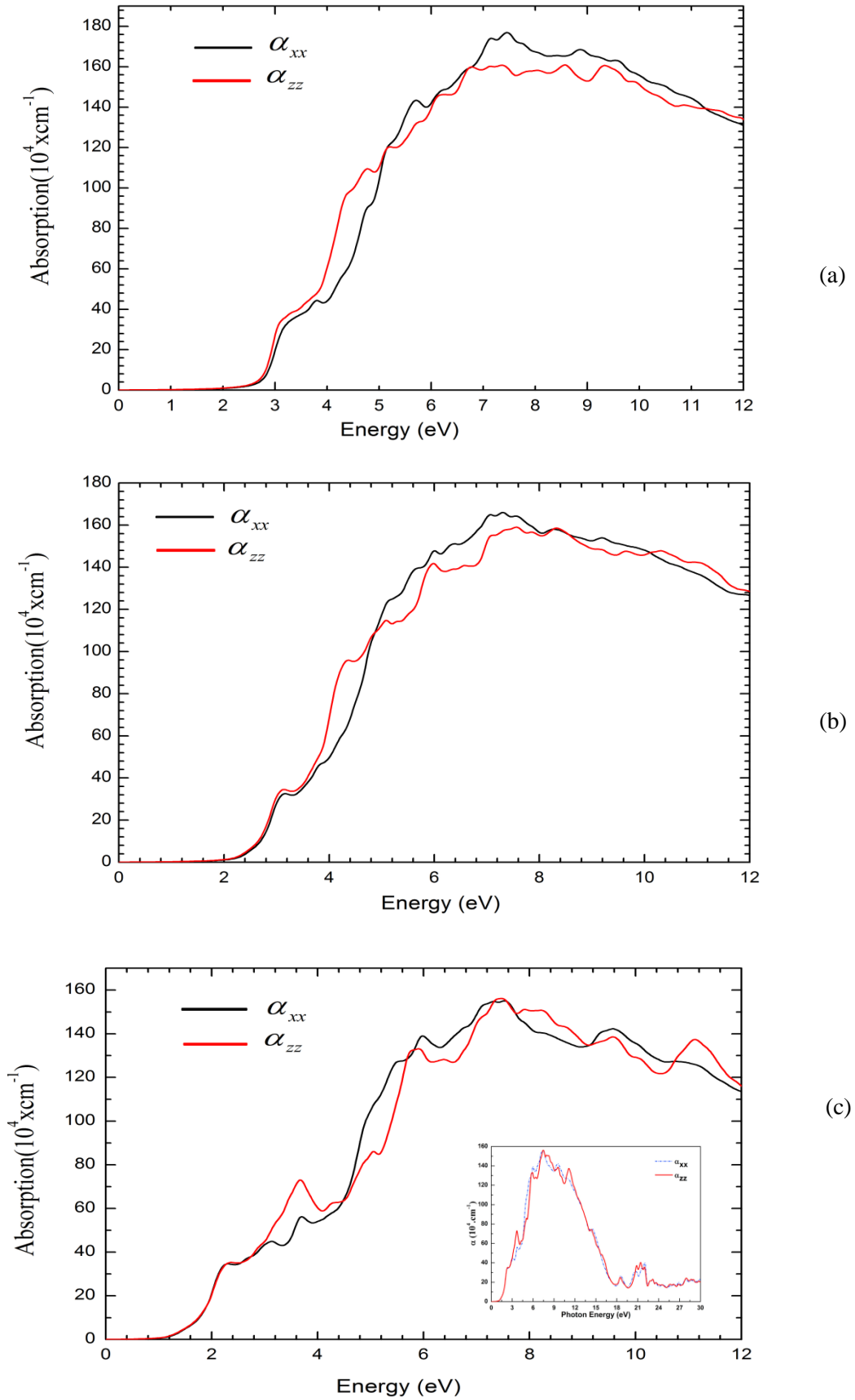


FIG. 3.26: L'absorption $\alpha(\omega)$ du MgGeP_2 , MgSnP_2 et MgPbP_2 sur les figures (a), (b), (c) respectivement.

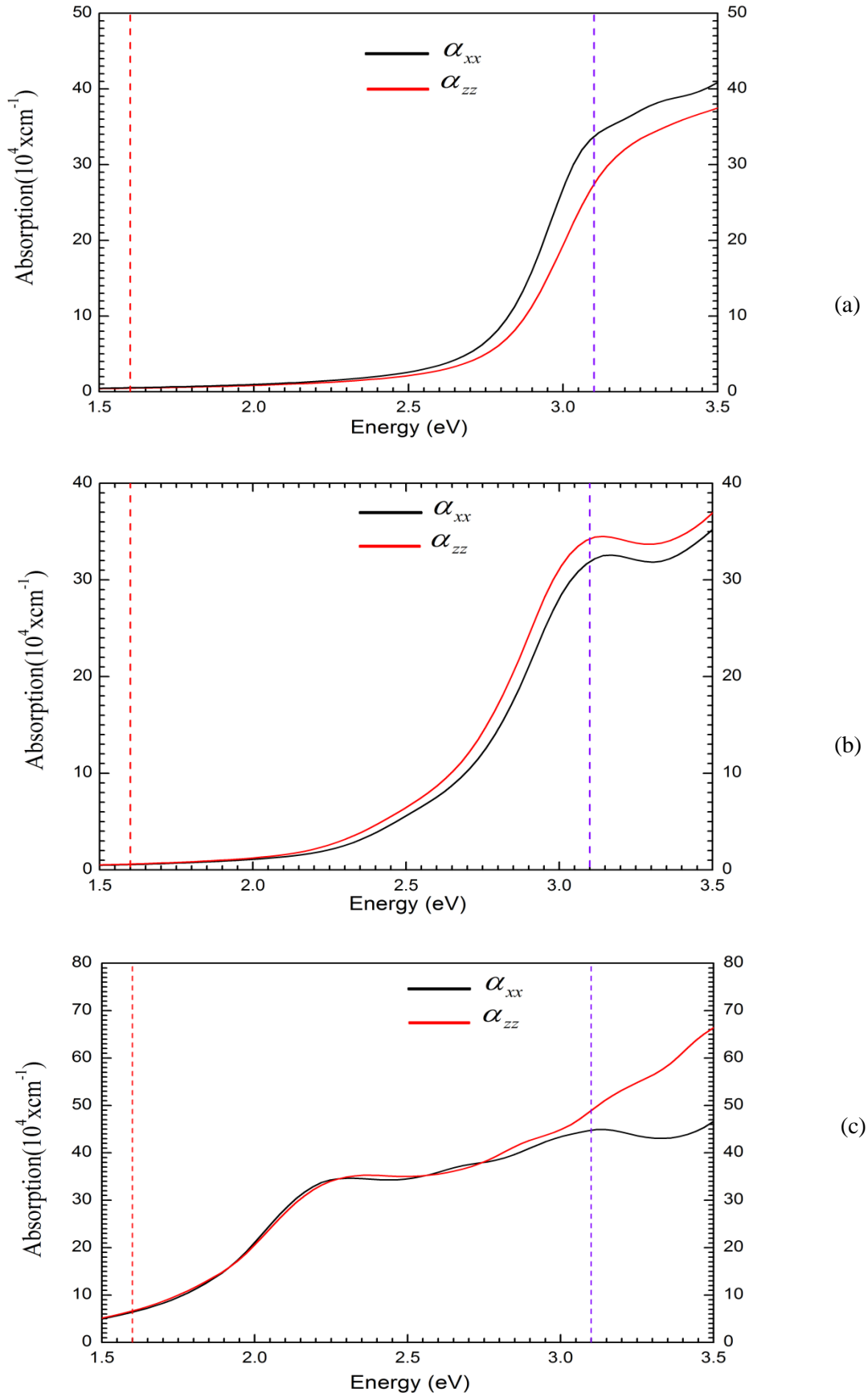


FIG. 3.27: L'absorption $\alpha(\omega)$ dans le domaine du visible du MgGeP_2 , MgSnP_2 et MgPbP_2 sur les figures (a), (b), (c) respectivement.

L'indice de réfraction est l'une des constantes optiques les plus importantes. Qui dépend en général de la longueur de l'onde électromagnétique, par un rapport appelé dispersion. Dans le cas où l'onde électromagnétique peut perdre son énergie lors de sa propagation, l'indice de réfraction devient complexe. La partie réelle représentée sur les figures (a),(b) et (c) (FIG. 3.28) est généralement l'indice de réfraction $n(\omega)$ et la partie imaginaire représentée sur les figures (a),(b) et (c) (FIG. 3.29) s'appelle le coefficient d'extinction $K(\omega)$.

Nous avons également évalué l'indice de réfraction statique $n_x(0)$ et $n_z(0)$ pour nos trois composés MgGeP_2 , MgSnP_2 et MgPbP_2 . Nos résultats sont en parfaite accord avec ceux de Boukabrine, et al [37]. D'autre part, l'indice de réfraction $n_x(\omega)$ et $n_z(\omega)$ pour le MgGeP_2 prend les valeurs maximales aux énergies 2.980 eV et 2.952 eV, pour le MgSnP_2 il prend les valeurs maximales aux énergies 2.898 eV et 2.871 eV et pour le MgPbP_2 il prend les valeurs maximales aux énergies 1.973 eV et 2.000 eV, respectivement. En effet, nous pouvons voir des pics durs à environ 2.000 eV, corroborant leur parfaite réflectivité et leurs propriétés de semi-conductivité. Les valeurs de l'indice de réfraction trouvés pour nos composés sont résumés au tableau (TAB. 3.8).

TAB. 3.8: L'indice de réfraction statique et au maximum avec les énergies associées.

Composés	$n_x(0)$	$n_z(0)$	$\Delta n(0)$	$n_x(\omega)_{\max}$	$n_z(\omega)_{\max}$	Gamme d'anisotropie
MgGeP_2	2.726	2.804	0.078	3.783	4.010	3.13-13.63
	2.997 ^a	3.073 ^a	0.076 ^a			
	3.030 ^b	3.065 ^b	0.035 ^b	4.103 ^b	4.0714 ^b	
MgSnP_2	2.718	2.760	0.042	3.644	3.740	2.92-11.37
MgPbP_2	3.126	3.155	0.029	3.921	3.930	2.36-12.68

a [37], b [23]

On voit clairement que dans une région à haute énergie, où la fréquence des photons correspond à l'énergie supérieure à 10 eV, la valeur de la partie réelle $n(\omega)$ est très faible, tandis que les valeurs de la partie imaginaire $K(\omega)$ décroissent dans la plage allant jusqu'à 15 eV. Le spectre d'indice de réfraction augmente avec l'évolution de l'énergie des photons dans le domaine visible du spectre solaire.

Le coefficient d'extinction $K(\omega)$ est lié à la décroissance ou à l'amortissement de l'amplitude d'oscillation du champ électrique incident, le coefficient d'extinction $K(\omega)$ diminue avec l'augmentation de l'énergie des photons incidents. La valeur de crête obtenue pour le coefficient d'extinction se produit au point où la partie dispersive de la constante diélectrique $\epsilon_1(\omega)$ a une valeur nulle pour tous les composés. Le coefficient d'extinction $K(\omega)$ diminue avec l'augmentation de l'énergie des photons incidents.

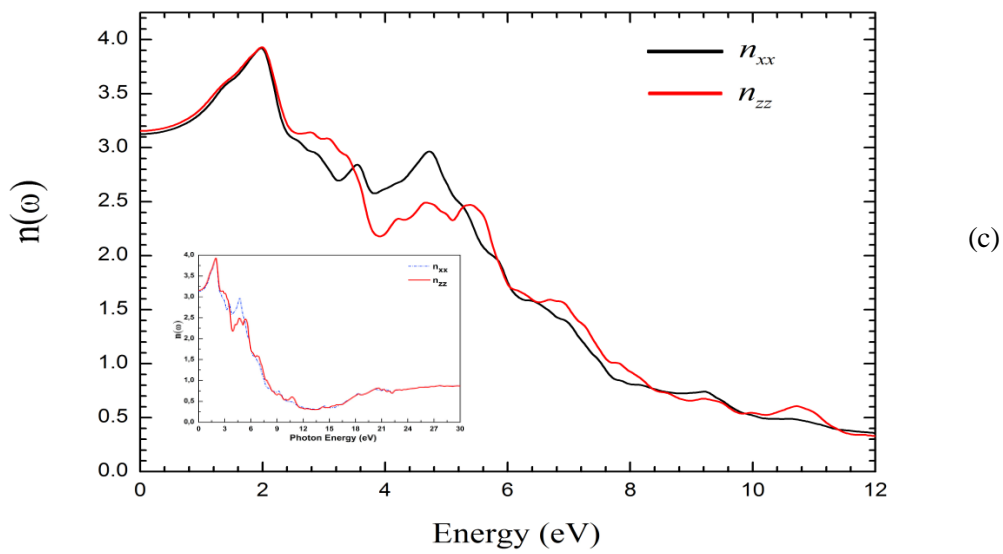
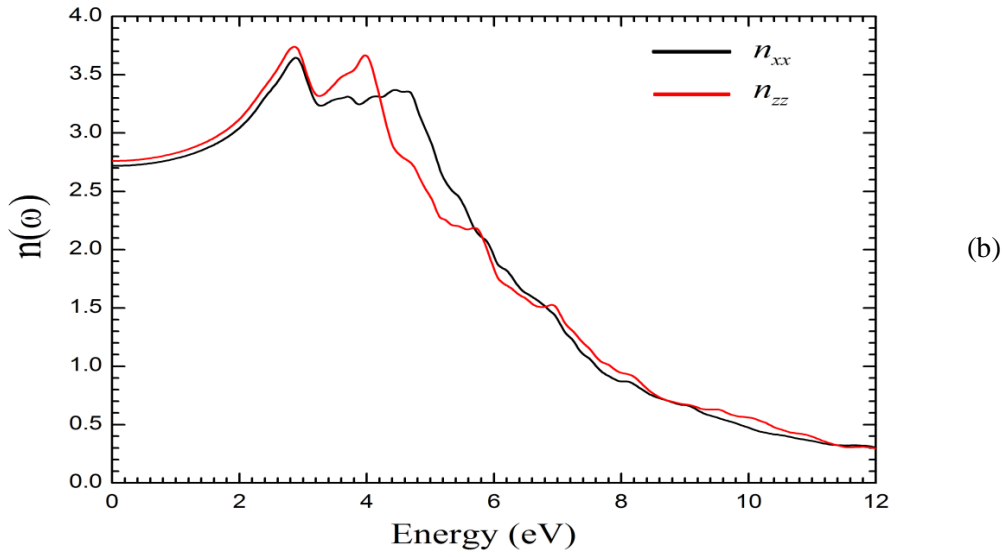
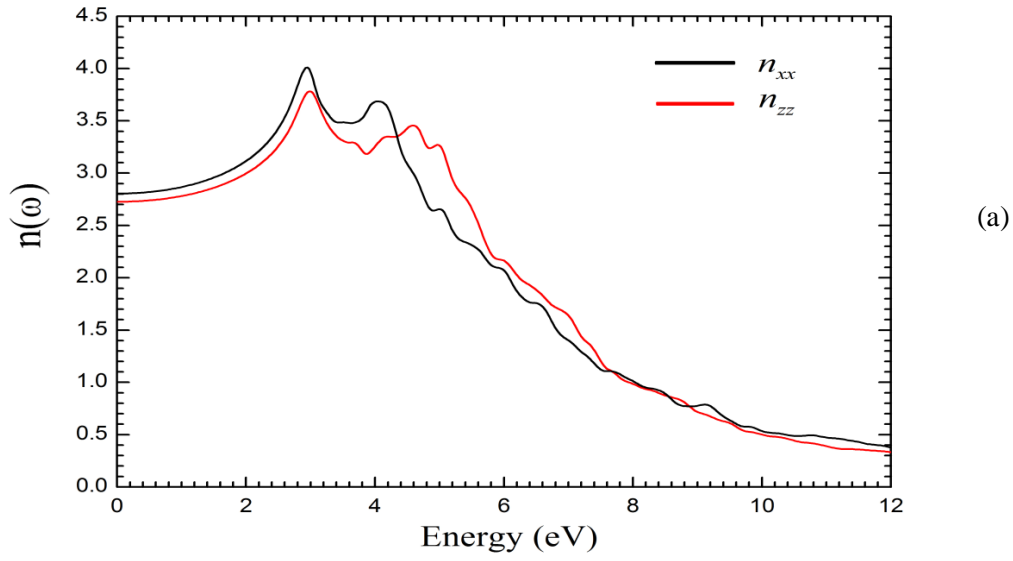


FIG. 3.28: L'indice de réfraction $n(\omega)$ du MgGeP_2 , MgSnP_2 et MgPbP_2 sur les figures (a), (b), (c) respectivement.

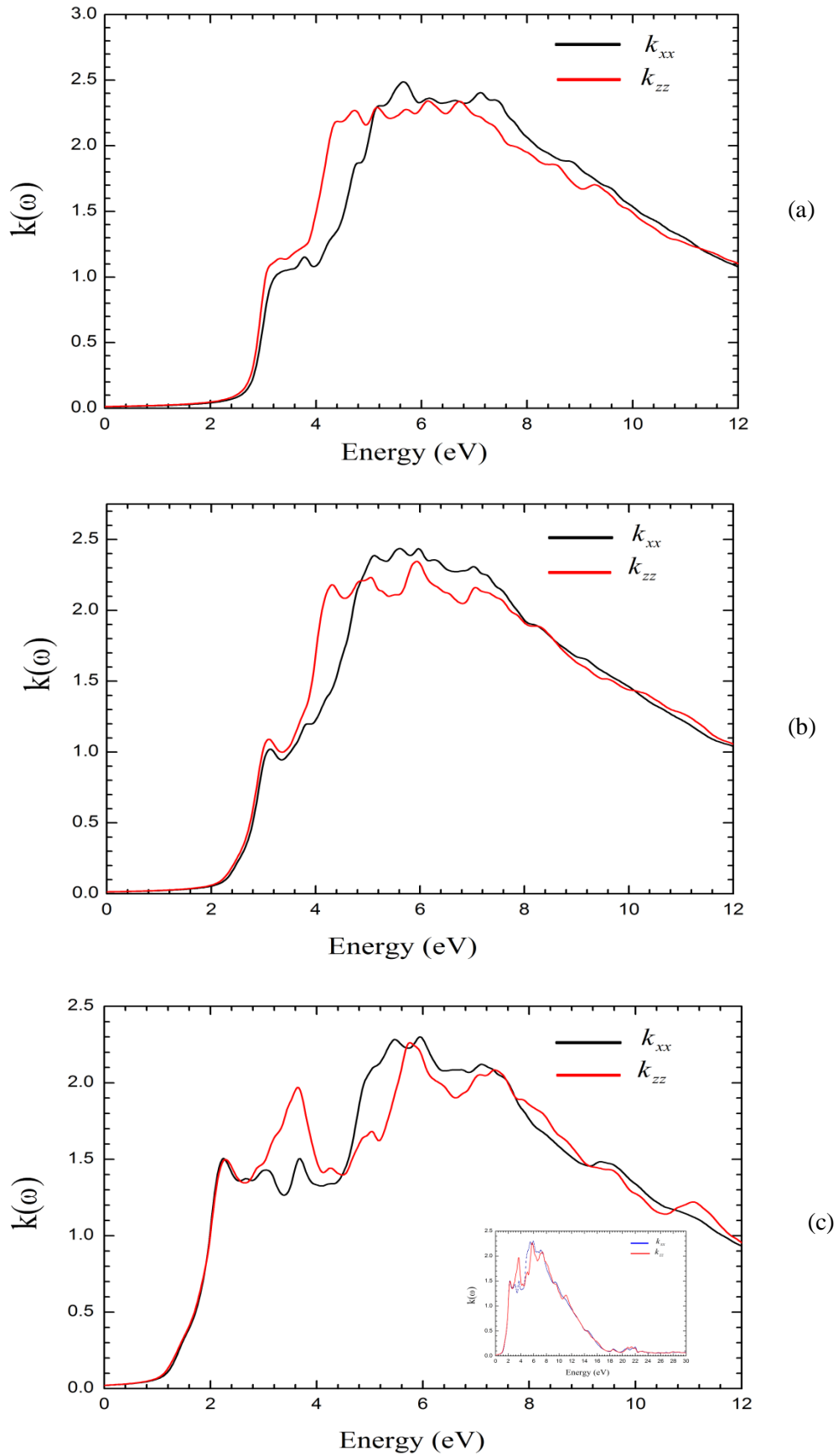
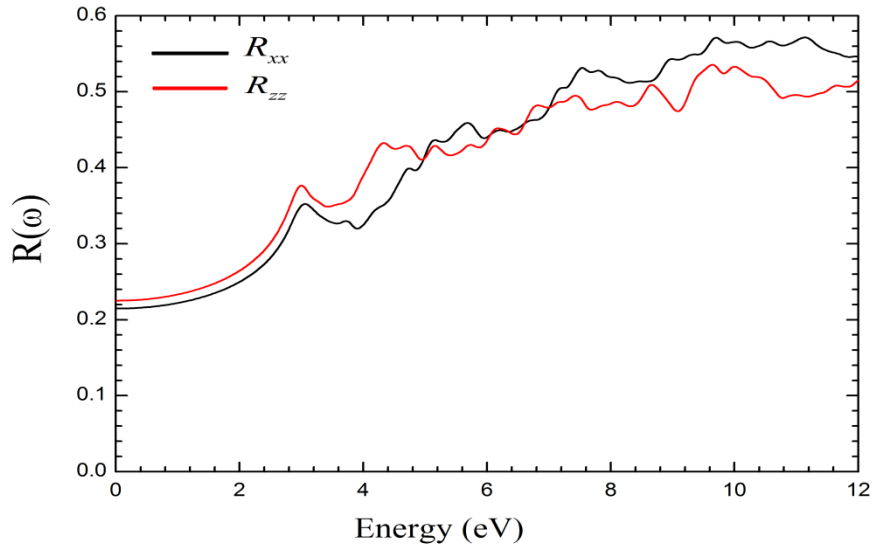
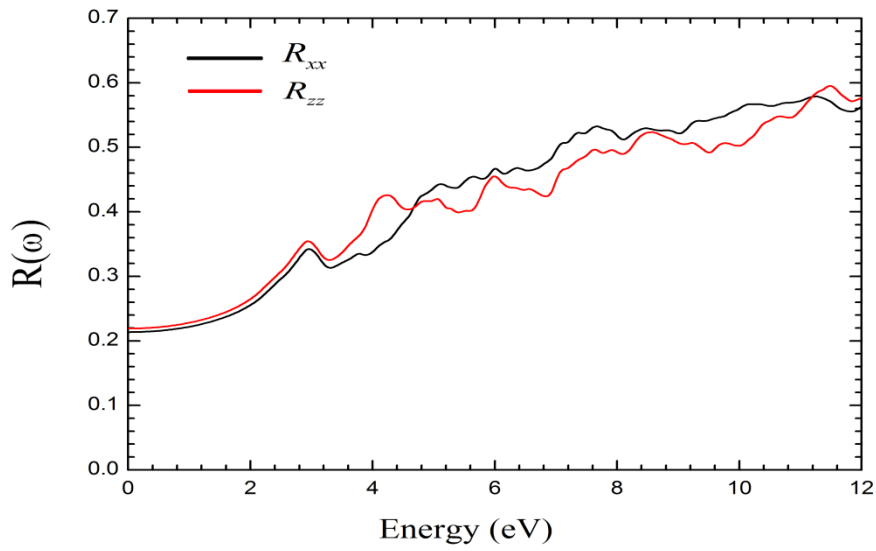


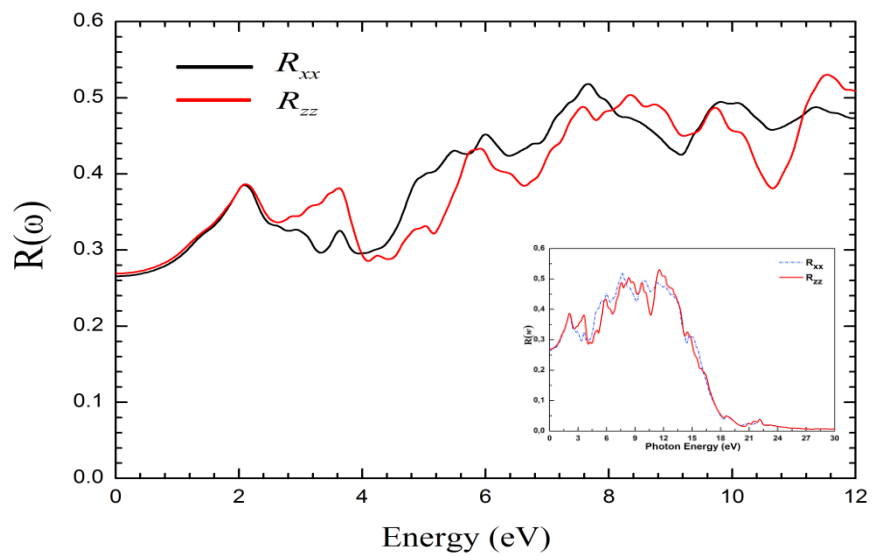
FIG. 3.29: Le coefficient d'extinction $K(\omega)$ du MgGeP_2 , MgSnP_2 et MgPbP_2 sur les figures (a), (b), (c) respectivement.



(a)



(b)



(c)

FIG. 3.30: La réflectivité $R(\omega)$ du MgGeP_2 , MgSnP_2 et MgPbP_2 sur les figures (a), (b), (c) respectivement.

L'analyse de la courbe de réflectivité représentée sur les figures (a),(b) et (c) (FIG. 3.30), nous informe sur la nature de nos composés; les valeurs de la réflectivité au énergies nulles selon les deux axes rapportées au tableau (TAB. 3.8) confirment la nature semi-conductrice de nos trois composés, que l'on a vu auparavant sur les figures des structures de bandes. D'autre part, les valeurs maximales de $R_x(\omega)$ et $R_z(\omega)$ sont respectivement au énergies (11.143 eV) et (12.830 eV) pour le MgGeP₂, (13.564 eV) et (15.353 eV) pour le MgSnP₂. Pour le MgPbP₂, on voit clairement, qu'il y a quatorze pics pour $R_x(\omega)$ et dix-huit pics pour $R_z(\omega)$ situés à <22.500 eV, les pics maximaux se situe à (7.660 eV) et (11.551eV). Nos résultats suggère que le composé MgPbP₂ se comporte en semi-conducteur. Au-delà de 22.500 eV, la réflexion est très faible et converge lentement vers zéro avec l'augmentation de l'énergie des photons.

TAB. 3.9: La réflectivité statique et au maximum selon les axes perpendiculaire et parallèle.

Composés	$R_x(0)(\%)$	$R_z(0)(\%)$	$R_x(\%)_{\max}$	$R_z(\%)_{\max}$
MgGeP ₂	21.46	22.50	57.16	54.13
	25.38 ^a	25.81 ^a	50.57 ^a	58.32 ^a
	29.7 ^b	30.3 ^b	62.0 ^b	
MgSnP ₂	21.35	21.91	71.78	72.38
MgPbP ₂	26.55	26.90	51.84	53.03

a[23], b [59]

3.5 Étude des propriétés élastiques :

Il existe un grand nombre de méthodes *ab-initio* dans la littérature pour le calcul du module d'élasticité [45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53], nous adoptons dans cette étude de l'élasticité de nos composés chalcopyrites, une approche fondée sur les travaux de M. Catti [51].

Parmi les propriétés les plus fondamentales qui peuvent être prédites à partir du calcul d'énergie totale de l'état fondamental d'un solide, on trouve les propriétés élastiques. Les constantes élastiques, qui forment un tenseur de rang quatre "réduit à une matrice 6×6 ", déterminent La réponse linéaire d'un cristal élastique de symétrie arbitraire à une déformation infiniment petite et donnent d'importantes informations sur les propriétés mécaniques telle que la stabilité et la stiffness du solide [54-56].

Puisque nos chalcopyrites appartiennent au groupe d'espace de symétrie de type $I\bar{4}2d$ D_{2d}^{12} , avec la classe de Laué $4\bar{2}m$; la symétrie particulière d'une cellule cristalline impose des restrictions supplémentaires sur les éléments de la matrice élastique. En utilisant la notation de Voigt, ainsi qu'en prenant en considération la symétrie des directions de la déformation, [54, 55], et, selon le principe de Neumann, le tenseur des constantes élastiques prend la forme suivante [54] :

$$C = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix} \quad (3.15)$$

Pour décrire le comportement élastique d'un cristal de symétrie tétragonale, six coefficients élastiques indépendants : C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} et C_{66} , sont requis. Les constantes élastiques C_{11} , C_{33} représentent les résistances à la compression unidirectionnelle respectivement le long des directions principales [100], [010] et [001] (i.e., suivant les axes principales a, b et c). D'autre part les constantes élastiques qui restent C_{12} , C_{13} , C_{44} et C_{66} définissent les résistances aux contraintes de cisaillement. Il est connu que l'approximation GGA sous-estime les modules d'élasticités.

La déformation infinitésimale est représentée via le Lagrangien du tenseur des déformations [57], η , défini comme suit : $2\eta = R^T(G' - G)R$ où R est la matrice de transformation cristallographique dans la base cartésienne. G' et G sont respectivement les tenseurs métriques des états déformés et non déformés. La matrice R dans un système tétragonal prend la forme simple suivante :

$$R = \begin{pmatrix} 1/a & 0 & 0 \\ 0 & 1/a & 0 \\ 0 & 0 & 1/c \end{pmatrix} \quad (3.16)$$

L'énergie de déformation est liée à la forme quadratique associée à la matrice symétrique C. Elle est donnée dans la notation de Voigt par :

$$\frac{E}{V} = \frac{1}{2} C_{ij} \eta_i \eta_j \quad (3.17)$$

où V est le volume du cristal non déformé, ainsi la notation d'Einstein est appliquée aux indices du tenseur. Pour la symétrie quadratique de nos chalcopyrites, nous avons sélectionné les déformations données dans le tableau (TAB. 3.10). Pour chacune de ces déformations, sept géométries ont été calculées. Les énergies E_i sont ensuite ajustées en fonction de la coordonnée de la déformation ϱ_i en utilisant le polynôme :

$$E(\tilde{\mathbf{n}}) = c_0 + c_2(\tilde{\mathbf{n}} - \tilde{\mathbf{n}}_0)^2 + c_3(\tilde{\mathbf{n}} - \tilde{\mathbf{n}}_0)^3 + c_4(\tilde{\mathbf{n}} - \tilde{\mathbf{n}}_0)^4 \quad (3.18)$$

Ainsi la dérivée seconde E_i'' est calculée pour chaque déformation i . Les cinq valeurs de E_i'' sont insérées dans le système d'équation du tableau (TAB. 3.10), et, les constantes

élastiques sont obtenues par résolution de systèmes d'équations linéaires. L'énergie de relaxation des positions des atomes dans la cellule, le *inner strain*, représente une petite partie de la valeur globale des constantes élastiques [52].

TAB. 3.10: Déformations de la maille quadratique utilisées pour le calcul des constantes élastiques.

Strained cell	\tilde{n}	Strain(η)	$d^2E/d\tilde{n}^2$
$(a + \delta, a + \delta, \frac{c + c\delta}{a}, 90, 90, 90)$	$\frac{(a + \delta)^2}{a^2} - 1$	$(\frac{\tilde{n}}{2}, \frac{\tilde{n}}{2}, \frac{c\tilde{n}}{2a}, 0, 0, 0)$	$\frac{1}{4}(C_{11} + C_{12}) + \frac{1}{8}C_{33} + \frac{1}{2}C_{13}$
$(a + \delta, a + \delta, c, 90, 90, 90)$	$\frac{(a + \delta)^2}{a^2} - 1$	$(\frac{\tilde{n}}{2}, \frac{\tilde{n}}{2}, 0, 0, 0, 0)$	$\frac{1}{4}(C_{11} + C_{12})$
$(a, a, \frac{c + c\delta}{a}, 90, 90, 90)$	$\frac{(c + \delta)^2}{c^2} - 1$	$(0, 0, \frac{\tilde{n}}{2}, 0, 0, 0)$	$\frac{1}{8}C_{33}$
$(a, a, c, 90 + \delta, 90, 90)$	$\frac{(a + \delta)^2}{a^2} - 1$	$(0, \frac{\varepsilon}{2}, 0, 0, 0, 0)$	$\frac{1}{8}C_{11}$
$(a, a, c, 90, 90 + \delta, 90)$	$\sin \delta$	$(0, 0, 0, 0, \tilde{n}, 0)$	C_{44}
$(a, a, c, 90, 90, 90 + \delta)$	$\sin \delta$	$(0, 0, 0, 0, 0, \tilde{n})$	C_{66}

Les constantes élastiques donnent des informations importantes sur les propriétés mécaniques, telles que la stabilité et la rigidité des solides. Pour une structure tétragonale mécaniquement stable, les six constantes élastiques indépendantes, i.e., C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} et C_{66} , doivent satisfaire aux critères de stabilité de Born Huang. Pour tous nos calculs, l'énergie de déformation est définie positive ; comme le prouve la réalisation des critères de stabilité de Born [58]

$$C_{11} > |C_{12}|, \quad (C_{11} + C_{12}) > C_{33} > 2C_{13}^2, \quad C_{44} > 0, \quad C_{66} > 0. \quad (3.19)$$

Les valeurs calculées des constants élastiques C_{ij} pour les composés Mg-IV-P₂ (IV=Si, Ge, Sn et Pb) sont énumérées dans le tableau (TAB. 3.8). Les résultats obtenus sont en accord raisonnable avec les données disponibles. Toutes les constantes élastiques des composés Mg-IV-P₂ satisfont aux critères de stabilité de l'Eq.(3.19).

Comme le montrent ce tableau, les valeurs des constantes élastiques augmentent dans l'ordre suivant: $C_{ij}(\text{MgSiP}_2) > C_{ij}(\text{MgGeP}_2) > C_{ij}(\text{MgSnP}_2) > C_{ij}(\text{MgPbP}_2)$.

À notre connaissance, il n'y a pas de résultats expérimentaux ou théoriques concernant les propriétés mécaniques du MgPbP₂.

TAB. 3.11: Constantes élastique calculées C_{ij} (GPa), pour les composé Mg-IV-P₂ (IV=Si, Ge, Sn et Pb) dans la structure chalcopyrite.

composés		C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₃₃	C ₄₄	C ₆₆
MgSiP₂	Present	127.381	56.472	67.621	81.478	58.004	36.999
	LDA-CA	132.482 ^b	60.994 ^b	71.028 ^b	86.382 ^b	42.296 ^b	49.807 ^b
	GGAPW91	118.102 ^b	51.560 ^b	60.93 ^b	81.179 ^b	39.882 ^b	47.296 ^b
	GGA-PBE	118.074 ^b	51.552 ^b	60.875 ^b	80.569 ^b	39.527 ^b	47.008 ^b
	GGAPBEsol	114.395 ^b	48.350 ^b	57.179 ^b	78.909 ^b	39.995 ^b	46.961 ^b
	GGA-AM05	123.375 ^b	55.211 ^b	65.706 ^b	77.756 ^b	35.698 ^b	45.799 ^b
	GGA-RPBE	122.295 ^b	53.997 ^b	64.147 ^b	77.727 ^b	36.716 ^b	46.129 ^b
	Theorie ^c	110.59 ^b	55.61 ^b	68.06 ^b	78.61 ^b	35.61 ^b	34.19 ^b
	Theorie ^d	110.700 ^b	43.100 ^b	52.600 ^b	76.100 ^b	48.700 ^b	38.200 ^b
	110.59 ^c	55.61 ^c	68.06 ^c	78.61 ^c	35.61 ^c	34.19 ^c	
MgGeP₂	Present	100.079	50.759	48.424	77.519	53.925	47.058
	GGA-AM05	104.171 ^a	50.432 ^a	56.555 ^a	78.615 ^a	36.122 ^a	42.104 ^a
MgSnP₂	Present	78.535	41.504	43.947	73.201	24.569	20.113
	LDA-CA	91.097 ^b	54.027 ^b	56.460 ^b	86.532 ^b	35.89 ^b	37.372 ^b
	GGAPW91	80.045 ^b	44.927 ^b	46.843 ^b	77.784 ^b	33.661 ^b	35.71 ^b
	GGA-PBE	80.012 ^b	44.759 ^b	46.702 ^b	77.542 ^b	33.614 ^b	35.676 ^b
	GGA-RPBE	77.147 ^b	41.065 ^b	42.943 ^b	74.429 ^b	33.584 ^b	35.481 ^b
	GGAPBEsol	83.151 ^b	49.381 ^b	51.566 ^b	79.835 ^b	32.418 ^b	34.925 ^b
	GGA-AM05	82.737 ^b	47.335 ^b	49.61 ^b	79.22 ^b	33.288 ^b	35.712 ^b
MgPbP₂	Present	70.833	46.691	46.010	76.005	38.596	32.434

a [59], b[24], c[60], d[61]

Afin de vérifier la cohérence de la relaxation effectuée pour l'obtention des constantes élastiques, nous pouvons comparer le module d'élasticité isostatique ("bulk modulus" en anglais) calculé à l'aide de l'équation de Monaghan donné dans le tableau (TAB. 3.3) avec ceux donnés dans le tableau (TAB. 3.9) calculés via les C_{ij} par l'approximation Voigt-Reuss-Hill proposées par Hill [62].

$$B = \frac{(B_V + B_R)}{2}$$

Qui est construite ou déduite a partir de la combinaison de deux approche: l'approche de Voigt (hypothèse de déformation uniforme) [63, 64],

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

ainsi que par celui de Reuss (contrainte uniforme) [65].

$$B_R = \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33} - C_{13}^2}{C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}}$$

Les approximations de Voigt et de Reuss fournissent une estimation du comportement élastique d'un matériau isotrope pour le cas d'un échantillon polycristallin. Un tel milieu aurait un cisaillement simple et constant, G , majoré par

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

et minoré par

$$G_R = 15 \left[\frac{18B_V}{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2} + \frac{6}{C_{11} - C_{12}} + \frac{6}{C_{44}} + \frac{3}{C_{66}} \right]^{-1}$$

Les limites de Voigt et Reuss peuvent être en moyenne, proposées aussi par Hill [62]

$$G = \frac{(G_V + G_R)}{2}$$

Les valeurs de B et de G peuvent être utilisées pour déterminer le coefficient de Poisson.

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)}$$

Selon le critère de Pugh [66], un matériau est fragile si le rapport B/G est inférieur ou égale à 1.75. La valeur critique qui sépare les matériaux ductiles et cassants est de 1,75 correspondant à $\nu = 0.26$. Donc nous pouvons attester que le MgGeP_2 est fragile ($B/G < 1.75$), tandis que le MgSiP_2 et le MgPbP_2 sont ductile ($B/G > 1.75$).

Le coefficient de Poisson (Poisson's ratio) (ν) fournit plus d'informations sur les caractéristiques des forces de liaison plus que n'importe quel autre constante élastique. Les limites inférieure et supérieure du coefficient de Poisson sont donnés par 0,25 et 0,50 pour les forces centrales dans les solides, respectivement [67].

Le module de Young ou module d'élasticité (longitudinale) ou encore module de traction, constante reliant la contrainte de traction (ou de compression) et la déformation du matériau isotrope soit

$$E = \frac{9BG}{3B + G}$$

Le module de Young traduit la rigidité d'un matériau ; plus il est important plus le matériau est rigide.

Un autre facteur d'anisotropie élastique important est l'indice d'anisotropie universel calculé en utilisant la relation $A^U = 5G_V / G_R + B_V / B_R - 6 \geq 0$, il introduit par Ranganathan et Ostoja Starzewski pour évaluer l'anisotropie d'un monocristal [68]. Si A^U est égal à zéro, une isotropie élastique existe, tandis que les écarts de A^U par rapport à zéro indiquent une anisotropie élastique. Nos résultats pour ces composés pour toutes les fonctionnelles étudiées suggèrent qu'ils présentent une anisotropie élastique.

TAB. 3.12: Module de compressibilité B (GPa), module de cisaillement G (GPa), le rapport B/G , le poisson's ratio ν , et l'anisotropie universelle A^U pour les composé Mg-IV-P₂ (IV=Si, Ge, Sn et Pb) dans la structure chalcopyrite.

composés		G	E	B	B/G	ν	A^U
MgSiP₂	Present	34.658	31.735	78.205	2.256	0.368	1.964
	LDA-CA	33.138 ^b		82.401 ^b	2.49 ^b	0.323 ^b	1.37 ^b
	GGAPW91	32.116 ^b		72.847 ^b	2.27 ^b	0.308 ^b	1.02 ^b
	GGA-PBE	31.868 ^b		72.691 ^b	2.28 ^b	0.309 ^b	1.03 ^b
	GGAPBEsol	32.361 ^b		69.486 ^b	2.15 ^b	0.298 ^b	0.93 ^b
	GGA-AM05	29.085 ^b		75.605 ^b	2.60 ^b	0.330 ^b	1.44 ^b
	GGA-RPBE	29.844 ^b		74.569 ^b	2.50 ^b	0.323 ^b	1.34 ^b
	Theorie ^c					0.300 ^c	
	Theorie ^d	34.100 ^d		65.300 ^d	1.92 ^d	0.278 ^d	
		75.61/1.00 ^c		190.44/52.42 ^c	0.92/-0.09 ^c		
MgGeP₂	Present	36.120	46.428	63.041	1.745	0.321	1.103
		28.886 ^a	75.87 ^a	67.74 ^a	2.35 ^a	0.313 ^a	0.85 ^a
MgSnP₂	Present	20.234	41.022	54.330	2.685	0.366	0.171
	LDA-CA	26.723 ^f	70.756 ^f	66.947 ^f	2.505 ^f	0.324 ^f	0.764 ^f
	GGAPW91	25.587 ^f	66.805 ^f	57.233 ^f	2.237 ^f	0.305 ^f	0.684 ^f
	GGA-PBE	25.580 ^f	66.769 ^f	57.100 ^f	2.232 ^f	0.305 ^f	0.68 ^f
	GGA-RPBE	25.786 ^f	66.671 ^f	53.624 ^f	2.080 ^f	0.293 ^f	0.63 ^f
	GGAPBEsol	24.493 ^f	64.835 ^f	61.239 ^f	2.500 ^f	0.324 ^f	0.746 ^f
	GGA-AM05	25.337 ^f	66.599 ^f	59.754 ^f	2.358 ^f	0.314 ^f	0.702 ^f
MgPbP₂	Present	24.189	38.880	54.979	2.273	0.308	1.414

a [59], b [24], c [60], d [61], e [26]

Il convient de noter que les valeurs de (ν) obtenues sont d'environ 0.368, 0.321, 0.308 pour MgSiP₂, MgGeP₂ et MgPbP₂ respectivement; ce qui suggère que les forces interatomiques sont centrales dans ces composés. La nature fragile ou ductile d'un matériau peut également être déterminée à partir du coefficient de Poisson [69]. Les valeurs calculées pour ces composés tableau (TAB. 3.9) sont en générale inférieures à 0.33, confirmant leur nature ductile, a l'exception du MgGeP₂.

Nous constatons que le MgPbP₂ avec une valeur de 38.88 est plus rigide que le MgSiP₂: l'élément le plus étudié de nos composés.

Bibliographie

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (2001).
- [2] J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77** (18), (1996) 3865–3868.
- [3] Chiker, F., et al, Materials Science and Engineering. B **98** (2), (2003) 81-88.
- [4] J.E. Jaffe, and A. Zunger, Phys. Rev. B **29** (4), (1984) 1882.
- [5] H. Hanspeter, Chem. Phys. Lett. **62**, (1979) 95.
- [6] F. Birch, J. Appl. Phys. **9**, (1938) 279.
- [7] R. Søndena, P. Ravindran, S. Stølen, T. Grande and M. Hanfland, Phys. Rev. B **74** (14), (2006) 144102.
- [8] V.L. Shaposhnikov, A.V. Krivosheeva, V.E. Borisenko, J.L. Lazzari, and F.A. d'Avitaya, Phys. Rev. B **85** (20), (2012) 205201.
- [9] A.J. Spring-Thorpe, and J. G. Harrison, Nature. **222**(5197), (1969) 977-977.
- [10] A.Continenza, S. Massidda, A.J. Freeman, T.M. De Pascale, F. Meloni, and M. Serra, Phys. Rev. B **46** (16), (1992) 10070.
- [11] A. A. Vaipolin, Fiz. Tverd. Tela. **15**, (1973) 1430 [Sov. Phys. Solid State. **15**, (1973) 965].
- [12] J.L. Martins, and A. Zunger, Phys. Rev. B **32** (4), (1985) 2689.
- [13] J.E. Jaffe, and A. Zunger, Phys. Rev. B **30** (2), (1984) 741.
- [14] A.G. Petukhov, W.R.L. Lambrecht, and B. Segall, Phys. Rev. B **49** (7), (1994) 4549.
- [15] A. J.Spring-Thorpe, and B.R. Pamplin, Journal of Crystal Growth. **3**, (1968) 313-316.
- [16] V.Kumar, A.K. Shrivastava, and V. Jha, Journal of Physics and Chemistry of Solids. **71** (11), (2010) 1513-1520.
- [17] C. Suh, K. Rajan, J. Appl. Surface Science. **223** (1-3), (2004) 148-158.
- [18] V. Mitin, V. Kochelap, M. Dutta, and M. Stroschio, Introduction to Optical and Optoelectronic Properties of Nanostructures, Cambridge: Cambridge University Press, (2019)
- [19] A. Shileika, Surface Science. **37**, (1973) 730-747.
- [20] M.I. Alonso, K. Wakita, J. Pascual, M. Garriga, and N. Yamamoto, Phys. Rev. B **63** (7), (2001) 075203.

- [21] F. Chiker, Z. Kebbab, R. Miloua, and N. Benramdane, Solid state communications. **151(21)**, (2011) 1568-1573.
- [22] M. Ibrahim, H. Ullah, , S.U. Jan, M. Ali, and M.G. Ashiq, Surface Rev and Lett. **25 (05)**, (2018) 1850108.
- [23] G. Murtaza, R. Khenata, and A.H. Reshak, Materials science in semiconductor processing. **26**, (2014) 79-86.
- [24] B. Kocak, Y.O Ciftci, and G. Surucu, J. Electronic Materi. **46 (1)**, (2017) 247–264.
- [25] M. V an Schilfgaarde, N. Newman, T.J. Peshek, T.J. Coutts, and T. A. Gessert, 34th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC). IEEE, (2009) 001297-001301.
- [26] B. Kocak, Y.O. Ciftci, Journal of Materials Research. **31**, (2016) 1518–1531.
- [27] E. Monroy, F. Omnès, and F. Calle, Semiconductor science and technology. **18 (4)**, (2003) R33.
- [28] L. Sang, M. Liao, and M. Sumiya, Sensors. **13 (8)**, (2013) 10482-10518.
- [29] M. Razeghi, Proceedings of the IEEE. **90 (6)**, (2002) 1006-1014.
- [30] P. Calvani, G. Conte, D. Dominijanni, E. Giovine, B. Pasciuto, E. Limiti, The 5th European Microwave Integrated Circuits Conference. IEEE, (2010) 122-125.
- [31] M. Cahana, Meital, and Y. Gelbstein, Intermetallics. **120**, (2020) 106767.
- [32] L. D. Landau, edited by E. M. Lifshitz and L. P. Pitaevskii Pergamon Press, Oxford, (1960) 224-233.
- [33] F. Bassani, and G. P. Parravicini, Pergamon Press Ltd, Oxford, (1975) 149–154.
- [34] D. Ter Haar, "The Collected Papers of HA Kramers." Nature. **178 (4529)**, (1956) 337-338.
- [35] R. D. L. Kronig, Josa. **12 (6)**, (1926) 547-557.
- [36] A. Baldereschi, A. Quattropani, Theorie Electronique du Solide, EPFL Lecture Notes, Lausanne, 1985.
- [37] F. Boukabrine, F. Chiker, R. Miloua, Z. Kebbab, R. Khenata, D. Prakash, S. Bin Omran, and K.D. Verma, Optical Materials. **54**, (2016) 200-206.
- [38] S.K. Jain, P. Srivastava, J. Appl. Phys. **114 (7)**, (2013) 073514.
- [39] B. Bhattacharya, J. Deb, U. Sarkar, AIP Advances. **9 (9)**, (2019) 095031.
- [40] B. Bhattacharya, D. Paul, U. Sarkar, Appl. Surf. Sci. **495**, (2019) 143612.
- [41] A. H. Reshak, Z. A. Alahmed, and S. Azam, Int. J. Electrochem. Sci. **9**, (2014) 975-989.

- [42] B. Bhattacharya, U. Sarkar, *J. Phys. Chem. C* **120** (47), (2016) 26793-26806.
- [43] D. Paul, J. Deb, B. Bhattacharya, U. Sarkar, *J. Mol. Model.* **24** (8), (2018) 1-13.
- [44] D. Paul, B. Bhattacharya, J. Deb, U. Sarkar, *AIP Conference Proceedings* **1953** (1), (2018) 030236.
- [45] Y. Le Page and P. Saxe, *Phys. Rev. B* **63** (17), (2001) 174103.
- [46] Y. Le Page and P. Saxe, *Phys. Rev. B* **65** (10), (2002) 104104.
- [47] M. J. Mehl, *Phys. Rev. B* **47** (5), (1993) 2493.
- [48] M. J. Mehl, J. E. Osburn, D. A. Papaconstantopoulos, et al., *Phys. Rev. B* **41** (15), (1990) 10311.
- [49] F. Jona and P. M. Marcus, *Phys. Rev. B* **63** (9), (2001) 094113.
- [50] L. Fast and J. M. Wills, *Phys. Rev. B* **51** (24), (1995) 17431.
- [51] M. Catti, *Acta Crystallogr. A* **41** (5), (1985) 494-500.
- [52] M. Catti, *Acta Crystallogr. A* **45** (1), (1989) 20-25 .
- [53] M. Catti, A. Pavese, R. Dovesi, C. Roetti, and M. Causà, *Phys. Rev. B* **44** (8), (1991) 3509.
- [54] J. F. Nye, *Physical Properties of Crystals, Their Representation by Tensors and Matrices*, Oxford Univ. Press, Oxford, USA, (1985).
- [55] S. Bhagavantam, T. Venkatarayudu, *Theory of Groups and its Application to Physical Problems*, Academic Press. London, (1969) 159-170.
- [56] M. Born and K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Oxford : Clarendon, Oxford, UK, (1954).
- [57] J.L. Schlenker, G.V. Gibbs, and M.B. Boisen Jr., *Acta Crystallogr. A* **34** (1), (1978) 52-54.
- [58] M. Born, K. Hang, *Dynamical Theory and Experiments I*. Publishers, Berlin, (1982).
- [59] B. Kocak, Y.O. Ciftci, *Materials Research Bulletin.* **77**, (2016) 300-306.
- [60] T. Ouahrani, Y.O. Ciftci, and M. Mebrouki, *J. Alloys Compd.* **610**, (2014) 372-381.
- [61] L. Shi, J. Hu, Y. Qin, Y. Duan, L. Wu, X. Yang, and G. Tang, *J. Alloys Compd.* **611**, (2014) 210-218.
- [62] R. Hill, *Proc. Phys. Soc. London. A* **65** (5), (1952) 349-354.
- [63] W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik*, Teubner, Leipzig, (1928).

- [64] I.R. Shein, A.L. Ivanovskii, *Scripta Materialia*. **59 (10)**, (2008) 1099–1102.
- [65] A. Reuss, *Z. Angew. Math. Mech.* **9**, (1929) 49-58.
- [66] S.F. Pugh, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science. A* **45 (367)** (1954) 823–843.
- [67] B.B. Karki, S.J. Clark, M.C. Warren, H.C. Husueh, G.J. Ackland, and J. Crain, *J. Phys. Condens. Matter.* **9(2)**, (1997) 375.
- [68] S.I. Ranganathan, M. Ostoja-Starzewski, Universal elastic anisotropy index, *Phys. Rev. Lett.* **101 (5)**, (2008) 055504.
- [69] I.N. Frantsevich, F.F. Voronov, S. A. Bokuta, *Handbook*. ed. by I.N. Frantsevich (Naukova Dumka, Kiev), (1983)

Conclusions et perspectives

Alors, Peut-on transformer du plomb en or ? Pour répondre à cette question, nous avons cherché et trouvé notre pierre philosophique qui n'est autre que le matériau MgPbP_2 .

Au cours de cette thèse, nous nous sommes intéressés à une portion de la famille de matériaux de la structure chalcopyrite, connue pour son importance dans l'industrie de la photovoltaïque: les composés Mg-IV-P_2 . Pour ce faire, nous avons utilisé la méthode des ondes planes linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Toutes les approches théoriques utilisées jusqu'à présent pour ce type de problème n'étaient qu'empiriques et ne permettaient donc pas d'accéder à des données structurales ou énergétiques suffisamment précises et fiables pour être utilisées telles quelles, tandis que la théorie de la fonctionnelle de la densité est en mesure d'apporter un appui à l'expérience en apportant une interprétation fondamentale à un phénomène concret. Cette théorie, qui a largement démontré ses capacités, complète, voire même se substitue aux données expérimentales. Elle élucide et interprète des phénomènes physico-chimiques, difficiles à caractériser expérimentalement, en fournissant des résultats plus fins et plus fiables.

Nous avons entrepris une démarche par étape. La détermination des paramètres structurales des matériaux MgSiP_2 , MgGeP_2 , MgSnP_2 et MgPbP_2 a constitué le premier échelon de cette approche. Grâce à la puissance que procure la méthode FP-LAPW, les données que nous avons rassemblées sur les paramètres structurales nous ont permis d'avoir la description, la plus correcte possible, des propriétés électroniques et optiques de ces matériaux.

Pour tracer l'allure la plus fine et pour calculer le gap le plus précis de la structure de bande, nous avons choisi de procéder avec la méthode GGA-PBE suivie de la méthode mBJ, qui est l'amélioration la plus récente et la plus proche de l'expérience. Les structures de bande calculées pour ces matériaux montrent que ces derniers sont des semi-conducteurs à gap direct Γ - Γ et les valeurs des gaps d'énergie calculées par l'approximation GGA-PBE et la méthode mBJ sont en parfait accord avec d'autres calculs théoriques par les mêmes méthodes et sont très proches des données expérimentales disponibles. D'autre part, pour avoir accès aux propriétés de conduction électronique de ces matériaux, nous avons tracé les densités d'états totales (TDOS), la région de la bande de valence de nos chalcopyrites est divisée en trois ensembles. De plus, pour une meilleure analyse de la contribution des anions et cations à chaque série de bandes, nous avons décomposé la densité des états totale en contribution orbitale s , p et d . Nous remarquons facilement que nombreux pics proviennent principalement des états s , p .

Les propriétés optiques des composés MgGeP_2 , MgSnP_2 et MgPbP_2 ont été élucidées à travers le calcul de la fonction diélectrique complexe $\varepsilon(\omega)$, l'indice de réfraction $n(\omega)$, l'absorption $\alpha(\omega)$ et la réflectivité $R(\omega)$ jusqu'à 12 eV pour MgGeP_2 et MgSnP_2 et jusqu'à 30 eV pour le MgPbP_2 selon les directions x et z . Les spectres des différentes grandeurs optiques font apparaître un comportement anisotrope entre les deux composantes perpendiculaire et parallèle. Nos matériaux ont une conductivité non nulle dans la région de la lumière visible; le pic principal pour tous nos composés se produit dans la région UV. Les

sommets négatifs de $\varepsilon_{1x}(\omega)$ et $\varepsilon_{1z}(\omega)$ interprète que les photons incidents sont totalement réfléchis. La partie imaginaire $\varepsilon_{2x}(\omega)$ et $\varepsilon_{2z}(\omega)$ est également caractérisée par les grands pics situés 3.1-6 eV qui expliquent les transitions semi-conductrices dans les structures de bande. Le spectre de la partie imaginaire $\varepsilon_{2x}(\omega)$ et $\varepsilon_{2z}(\omega)$ du composé MgPbP₂ montre que l'énergie de seuil est à 1,10 eV ce qui est conforme au calcul (gap direct) de ce composé. Parmi les trois composés, MgPbP₂ a le plus grand coefficient d'absorption dans la gamme de la lumière visible. Nous avons également évalué l'indice de réfraction $n_x(\omega)$ et $n_z(\omega)$ pour nos trois composés MgGeP₂, MgSnP₂ et, MgPbP₂, nous pouvons voir des pics durs à environ 2.00 eV, corroborant leur parfaite réflectivité et leurs propriétés de semi-conductivité. Les valeurs de la réflectivité aux énergies nulles $R_x(0)$ et $R_z(0)$ selon les deux axes prouvent la nature semi-conductrice de nos trois composés.

Nous avons également calculé les constants élastiques de ces matériaux. Les valeurs calculées des constants élastiques C_{ij} pour les composés Mg-IV-P₂ (IV=Si, Ge, Sn et Pb) satisfont aux critères de stabilité mécanique et sont en accord raisonnable avec les données disponibles et décelent la nature ductile de ces matériaux. D'autre part, nous avons calculé le module de compressibilité B (GPa) et le module de cisaillement G (GPa), le rapport B/G justifie la nature ductile du MgSiP₂ et MgPbP₂ ($B/G > 1.75$), tandis que le MgGeP₂ est de nature fragile avec ($B/G < 1.75$). En outre, les valeurs calculées du poisson's ratio (ν) confirment la centralité des forces interatomiques et la nature ductile de ces composés, à l'exception du MgGeP₂. Enfin, les écarts de l'anisotropie universelle A^U par rapport à zéro indiquent une anisotropie élastique.

Pour répondre à la question cruciale posée en début de thèse, les résultats structurales, électroniques, optiques et élastiques attestent que le composé Mg-Pb-P₂ pourrait être utile pour une application photovoltaïque.