N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE&POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR & DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DJILLALI LIABES
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
SIDI BEL ABBES

THESE DE DOCTORAT DE 3ème CYCLE

Présenté par : **GANI ABDENNOUR**

Domaine : Sciences de la Matière
Filière : Physique
Intitulé de la formation : Matériaux et développement durable

Intitulé

Etude ab-initio des propriétés structurales, électroniques, elastiques, optiques des composés $BeXP_2$ (X =Si,Ge)

Soutenue le……

Devant le jury composé de :

Président :	***BENKHETTOU Nour Eddine***	***Pr***	*Université de Sidi Bel Abbès*
Examinateurs :	***BENTOUAF Ali***	***Pr***	*Université de Saida*
	BENSAID Djilali	***Pr***	*Université Témouchent*
Directeur de thèse	***RABAH Mohamed***	***Pr***	*Université de Sidi Bel-Abbès*
Co-Directeur de thèse	***RACHED Djamel***	***Pr***	*Université de Sidi Bel-Abbès*

Année universitaire 2021-2022

Remerciements

Cette thèse est effectué au niveau du laboratoire de recherche LMM (laboratoire des Matériaux Magnétique de l'Université Djilali Liabès de Sidi Bel-Abbès) dirigé par son directeur le Professeur BENKHETTOU Nour Eddine.

Cette page est une modeste reconnaissance envers toutes les personnes qui m'ont aidé et soutenu de près ou de loin et sans eux cette thèse n'aurait pu aboutir.

En premier lieu je tiens à exprimer mA gratitude à mes deux directeurs de thèse, le Professeur RABAH Mohamed et le Professeur RACHED Djamel, qui m'ont accueilli dans le laboratoire LMM à l'université de Djilali Liabès de Sidi Bel-Abbès.

Je les remercie pour leurs soutiens est leurs encouragements, ils étaient toujours présents quand j'avais besoin d'eux. Je les remercie de m'avoir accepté de m'encadrer, m'ont ouvert les portes de leur laboratoire LMM et ont mis tous les moyens à ma disposition pour que je puisse travailler dans les meilleures conditions, leurs expériences et leurs conseils m'ont été d'un apport considérable et je ne saurais les remercier pour leurs présences scientifiques et humaines pendant les séjours que j'ai effectué au laboratoire LMM de Sidi Bel-Abbès. Mes sincères remerciements vont à M. BENKHETTOU Nour Eddine, professeur à l'université de Sidi Bel-Abbès et Directeur du laboratoire LMM d'avoir accepté de présider mon jury de thèse, et à Monsieur BENTOUAF Ali , professeur à l'université de Saida et à Monsieur BENSAID Djilali, professeur à l'université de Témouchent de m'avoir fait l'honneur d'être examinateurs de ce travail doctoral. Il m'est agréable de reconnaitre l'appui de mes collègues et amis au laboratoire LMM à travers la sympathie et l'encouragement qu'ils m'ont réservé, je suis ravi d'être parmi vous et je vous adresse toute mon amitié.

اهداء

الى

روح والداي رحمهما الله

الى العائلة الكبيرة و الصغيرة كل باسمه

الى كل عزيز علينا.

Résumé:

Dans ce travail, nous avons réalisé une étude de premiers principes pour calculer les propriétés structurales, électroniques, optiques et élastiques des deux composés chalcopyrites BeSiP_2 et BeGeP_2. Nous avons utilisé la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), mise en œuvre à la fois dans l'orbitale muffin-tin linéaire à potentiel total (FP-LMTO) et dans le paquet de simulation Ab initio de Vienne (VASP). La méthode FP-LMTO est utilisée pour la détermination des propriétés structurales, électroniques et optiques, tandis que le code VASP est utilisé pour déterminer les constantes élastiques qui donnent des indications sur la stabilité des matériaux. Les paramètres structuraux à l'équilibre obtenus sont en bon accord avec les résultats existants dans les littératures. Les structures de bande que nous avons calculée, indiquent que nos deux composés possèdent un comportement semi-conducteur avec une bande interdite directe pour BeSiP_2 et une bande interdite indirecte pour BeGeP_2. De plus, nos résultats ont montré que le gaps d'énergie change de nature et diminue en fonction de Z nombre d'électrons du composé ou en allant de l'atome Si (Silicium :$[Ne]3s^2 3p^2$) vers l'atome Ge (Germanium : $[Ar]3d^{10}4s^2 4p^2$) . Nous avons également calculé la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$, les résultats obtenus ont montré que ces matériaux sont des semi-conducteurs prometteurs pour les applications photovoltaïques.

Les constantes élastiquesC_{ij}, le module de cisaillement *G*, le module de Young *E*, le facteur d'anisotropie *A* et le coefficient de Poisson ν sont également calculés, ces grandeurs sont étudiés pour la première fois . Pour les deux composés, les critères de stabilité élastique sont bien satisfaits, ce qui indique que BeSiP_2 et BeGeP_2sont mécaniquement stables dans la structure chalcopyrite.

Mots clés:

DFT, FP − LMTO, VASP, Chalcopyrite, é***lectronique, optique***, é***lastiques*****,structurales**

ABSTRACT:

We have conducted a first-principles study on the structural, electronic, optical and elastic properties of $BeSiP_2$ and $BeGeP_2$ chalcopyrite compounds. Using the density functional theory (DFT), implemented in both full potential linear muffin-tin orbital (FP-LMTO) and Vienna Ab initio simulation (VASP) packages. The FP-LMTO is used for the determination of the structural, electronic and optical properties, while the VASP code is used to determine the elastic constants that give indications about the material stability. The obtained equilibrium structural parameters are in good agreement with available results. An investigation of the band gap indicates that our compounds possess a semiconductor behavior with direct band gap for $BeSiP_2$ and with an indirect band gap for $BeGeP_2$. The energy band gaps decreased by changing Be atoms from Si to Ge. We have calculated the dielectric function ε(ω). The obtained results show that these materials are promising semiconductors for photovoltaic applications. For the elastic properties, the single-Crystal elastic constants C_{ij}, shear anisotropic factors A, as well as polycrystalline bulk, shear and Young's modulus (B, G and E) and Poisson's ratio v have been predicted. The generalized elastic stability criteria for a tetragonal crystal are well satisfied, indicating that $BeSiP_2$ and $BeGeP_2$ are mechanically stable in the chalcopyrite structure.

DFT, FP − LMTO, VASP, Chalcopyrite, é***lectronic, optical***, é***lastic, structural***

ملخص

لقد أجرينا دراسة حول الخصائص الهيكلية ،الإلكترونية ،البصرية والمر ونية لمركبات كالكوبيرايت$BeSiP_2$ و $BeGeP_2$ و ذلك باعتماد حسابات المبدأ الأول حيث اعتمدنا على نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) من خلال استخدام طريقة FP-LMTO و طريقة VASP. قمنا باستخدام طريقةFP-LMTO لتحديد الخصائص الهيكلية والإلكترونية والبصرية ، بينما تم استخدام طريقة VASP لتحديد ثوابت المرونة التي تعطي مؤشرات حول ثبات المادة. تتوافق الخصائص الهيكلية التي تم الحصول عليها بشكل جيد مع النتائج المتاحة. يشير التحقيق في فجوة النطاق إلى أن مركباتنا تمتلك سلوك شبه موصل مع فجوة نطاق مباشرة لـ $BeSiP_2$ وبفجوة نطاق غير مباشرة لـ $BeGeP_2$. تتقلص فجوات نطاق الطاقة عن طريق تغيير ذرات Bمن Si إلى Ge. بالنسبة للخصائص البصرية، قمنا بحساب الدالة العازلة (ω) ε. تظهر النتائج المتحصل عليها أن هذه المواد هي أشباه موصلات واعدة للتطبيقات الكهروضوئية. بالنسبة للخصائص المرونية ، تم التنبؤ بثوابت المرونة أحادية البلورة Cij ، وعوامل القص متباينة الخواص A ، وكذلك الكتلة متعددة البلورات ، ومعامل القص ومعامل يونغ (B و G و E) ونسبة بواسونv. تمت تلبية معايير الاستقرار المرن المعممة لبلورة رباعي الزوايا جيدًا ، مما يشير إلى أن $BeSiP_2$ و $BeGeP_2$ مستقران ميكانيكيًا في بنية كالكوبايرايت.

الكلمات المفتاحية:

$\boldsymbol{DFT, FP-LMTO, VASP, Chalcopyrite}$, الإلكترونية, ، البصرية, بنيوية ،المرونية

TABLE DES MATIERES

Introduction générale 1

Références 5

Chapitre I: Généralités Sur les Matériaux Chalcopyrites

I.1. Introduction 6

I.2. Définition du mot chalcopyrite 10

I.3. La structure chalcopyrite I.3.1. Les chalcopyrites de type **I-III-VI_2** et **II-IV-V_2** 11

I.3.2. Les chalcopyrites de type III-III-V_2 et III_2-V-V 23

I.3.3. Les chalcopyrites effectives (*Defect chalcopyrites*) 25

I.4. Conclusion 28

Références 29

Chapitre II : Méthodes de calcul

II.1. Introduction : 32

II.2. Approximation de la théorie fonctionnelle de la densité DFT: 34

II.2.1. Repères Historiques: 34

II.2.1.1. Approximation de Born-Oppenheimer : 34

II.2.1.2.Approximation de Hartree-Fock : 35

II.2.1.3.Approximation de Thomas-Fermi : 37

II.2.1.4. La méthode $X\alpha$ de Slater: 37

II.3. Développement de la théorie fonctionnelle de la densité DFT : 38

II.3.1. Méthodes Approximative pour calculer l'énergie d'échange et de corrélation : 41

II.3.1 .1. Approximation de Hedin et Lunqdvist : 41

II.3.1.2. Approximation de Ceperley et Alder : 42

II.3.2. Equations de Kohn et Sham : 43

II.3.3. La self-consistance dans les calculs de la DFT : 43

II.3.4. Les systèmes à spin polarisé : 45

II.3.5. classification des méthodes de description de la structure électronique basée sur la DFT : .. 45

II.4. La méthode utilisé "Full Potential Linear Muffin Tin Orbital" FP-LMTO : 46

II.4.1. Approximation de muffin-tin : 48

II.4.2. Instruction de base : 49

II.4.3. Fonctions de base : 50
II.4.3.1. Sphères Muffin-tin : 51
II.4.3.2. Transformée de Fourier de la Pseudo LMTOs : 52
II.5. Fonctions lisses de Hankel « Smooth Hankel functions » : 54
II.5.1. Propriétés de base : 54
II.5.2. Formalisme des fonctions de Hankel lissées : 56
II.5.3. Les avantages des fonctions enveloppes lisses de Hankel : 57
II.6. Intégrales analytiques de deux centres : 59
II.7. Développement autour d'un site : 59
II.8. Augmentation dans la méthode : 61
II.9. Matrices du chevauchement et Hamiltonien (partie-MT) : 61
II.10. La contribution d'échange et de corrélation : 62
II.11. Les fonctions d'onde : 63
II.12. Calcul de la densité de charge : 63
II.13. Harmoniques sphériques : 64
II.14. Augmentation LAPW et LMTO : 64
II.15. Avantages et inconvénients de la méthode LMTO : 66
References 68

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1. Introduction 71
III.2. Les détails de calcul 72
III.3. Résultats et discussion 73
III.3.1. Propriétés structurales 73
III.3.2 Propriétés électroniques 75
III.3.3 Propriétés optiques 79
III.3.4. Propriétés élastiques 81
Références 85
Conclusion générale: 88

LISTE DES FIGURES

Figure.I.1. Nombre de publications par année sur les chalcopyrites depuis le début du siècle dernier. Mot clé de la recherche "Chalcopyrite" dans la rubrique Titre, Résumé et Mots clés. Source **Scopus, ELSEVIER**.....8

Figure.I.2. Nombre de publications par année sur les cellules solaires à base de chalcopyrites. Mot clé de la recherche "Chalcopyrite solar cell " dans la rubrique Titre, Résumé et Mots clés. Source **Scopus, ELSEVIER**.....8

Figure.I.3. Nombre de publications par domaine sur les chalcopyrites depuis le début du siècle dernier. Mot clé de la recherche "Chalcopyrite" dans la rubrique Titre, Résumé et Mots clés. Source **Scopus, ELSEVIER**.....9

Figure.I.4. La structure cristalline du CuFeS_2.....10

Figure.I.5. le tableau périodique des éléments chimiques.....12

Figure.I.6. la structure zincblende (à gauche), et la structure chalcopyrite (à droite).....**Error! Bookmark not defined.**

Figure.I.7. Illustration schématique de la formation de composés I-III-VI_2 et II-IV-V_2 à partir d'éléments du Groupe IV (Diagramme de substitution cationique).....14

Figure.I.8. la représentation graphique de la première zone de Brillouin pour les deux structures (a) : zincblende et (b) : chalcopyrite.....16

Figure.I.9. Site anionique et le déplacement latéral u dans la structure chalcopyrite ABC_2.....17

Figure.I.10. les valeurs expérimentales du déplacement latéral **u** (le paramètre interne) versus les valeurs calculées selon pour quelques chalcopyrites. 18

Figure.I.11. l'énergie de gap fondamental versus le paramètre de maille pour quelques chalcopyrites de type II-IV-V_2.....23

Figure.I.12. Représentation schématique des structures (de gauche à droite) du GaInAs2,GaInP2, GaInN2. 24

Figure.I.13. Les groupes d'espace qui correspondent aux composés AIIB_2IIIC_4VI. 26

Figure.I.14. Représentation graphique de la structure chalcopyrite effective ainsi que la distorsion c/a et les positions internes x, y et z selon la direction des axes x, y, z. 27

Figure II.1 : Le cycle self-consistent dans le calcul de la fonctionnelle de densité. 44

Figure II. 2 : Représentation schématique de différentes méthodes de calcul basées sur la DFT. .46.

Figure II.3 : (a) Potentiel de muffin-tin tracé le long d'une rangée d'ion. (b) Le potentiel de muffin tin est constant (nul) dans les régions interstitielles et représente un ion isolé dans chaque région de cœur.....49

Figure II.4 : Comparaison des fonctions de Hankel standard et lisse pour l=0 (lignes continues), l=1 (tiret) et $l=2$ (lignes pointillées). L'énergie $\varepsilon=-l$ et le rayonlisse $R_{sm}=1.0$. Pour des grands rayons les fonctions lisses et standardscoïncident. Prés de l'origine, la fonction lisse se courbe graduellement en se comportant comme r^l tandis que le fonction standard a une singularité…… proportionnelle à $1/r^{l+1}$ ……56

Figure II.5 : La figure montre la construction de la base améliorée de la fonction lissée de Hankel. Pour lepotentiel constant V_0, la solution de l'équation de Schrödinger radiale Ψ_0 est une fonction de Hankel standard avec une singularité à l'origine. Lorsque le vrai potentiel V commence à sentir le potentiel nucléaire attractif, la fonction d'onde correcte Ψ se courbe au dessus. Ce comportement commence déjà en dehors du rayon muffin-tin et il est construit dans les fonctions lissées de Hankel.....58

Figure II.6 : Une représentation qualitative des fonctions de base LMTO et LAPW. Tous les deux commencent à partir d'une fonction enveloppe lisse (à tiret). L'enveloppe est définie comme une fonction de Hankel à atome centré dans LMTO et une onde plane dans LAPW. A l'intérieur des sphères atomiques (lignes plus épaisses) les fonctions enveloppes sont remplacées par les solutions numériques de l'équation de Schrödinger qui devient lisse à la limite de la sphère.....66

Figure III.1: Structure crystalline des semi-conducteurs chalcopyrite ternaries BeSiP_2 et BeGeP_2.(A = Be, B = Si ou Ge, C = P)…….74

Figure III.2. : Structures de bandes le long des directions de haute symétrie des semi-conducteurs chalcopyrite ternaires *BeSiP_2 et BeGeP_2*.....76

Figure III.3: Densité totale et partielle d'états des semi-conducteurs chalcopyrite ternaires BeSiP_2et BeGeP_2 78

Figure III.4: Calcule des parties imaginaires ε2(ω) et réelle ε1(ω) de la fonction diélectrique pour les semi-conducteurs ternaires BeSiP_2 et BeGeP_2chalcopyrite.....80

LISTE DES TABLEAUX

Tableau.I.1. historique des débuts de l'utilisation des composés ternaires chalcopyrites en optique non linéaire. 10

Tableau.I.2. La formule chimique des composés ternaires de type **I-III-V**I_2 et **II-IV**-V_2

et leurs analogues binaires. ……11

Tableau.I.3. Les positions et les coordonnées des 8 atomes de la maille tétragonale de la structure chalcopyrite en fonction de a, c et u rapporté par Zunger **[27]**. Les vecteurs unitaires du réseau sont : a1 = a (1, 0, 0) ; a2 = a (0, 1, 0) et a3 = a (1/2, 1/2, c/2a) avec le volume de la maille est ($V=a^2.c/2$) 15

Tableau.I.4. les composés chalcopyrites les plus étudiés dans les littératures**.**..... 18

Tableau.I.5. Paramètre de croissance CVD, dimensions des ampoules et caractéristiques des cristaux obtenus pour quelques composés chalcopyrites de type **I-III-VI_2 ……..**19

Tableau.I.6. Les paramètres cristallines a, c, u et le point de fusion et le gap d'énergie Eg pour quelques ternaires chalcopyrites de type **I-III-VI_2** qui existent dans les littératures…… 19

Tableau.I.7. les paramètres cristallines a, c, u, le point de fusion et le gap d'énergie Eg pour quelques ternaires chalcopyrites de type **II-IV-V_2** qui existent dans les littératures……..22

Tableau.I.8. Quelques Ternaires de type **III - III -V_2** ou **III_2-V- V** avec ces méthodes de croissance qui existe dans les littératures……. 24

Tableau.I.9. Le paramètre de maille **a** pour quelques ternaires chalcopyrites de type **III - III -**V_2 ou III_2**-V- V……** 25

Tableau.I.10. les positions de Wyckoff des structures chalcopyrites. 25

Tableau.I.11. Quelques Chalcopyrites ternaires effectives connues..... 25

Tableau.I.12. Les positions des structures chalcopyrites selon Wyckoff. 27

Tableau III.1: Le rayon muffin-tin (RMT en unités atomiques) pour les semi-conducteurs chalcopyrites ternaires BeSiP_2et BeGeP_2……..……72

Tableau III.2: Constante de réseau d'équilibre calculée (a, c en A^0), rapport c/a, paramètre de distorsion (u), volume d'équilibre V(u.a.)^3, module de compression B_0 (GPa) et sa dérivée première B' pour BeSiP_2et BeGeP_2 chalcopyrite semi-conducteurs ternaires. 75

Tableau III.3: Bande interdite d'énergie calculée (par exemple en eV) par rapport à d'autres valeurs théoriques B' pour BeSiP_2 et BeGeP_2chalcopyrite semiconducteurs ternaries. 77

Tableau III.4: Constantes élastiques mono cristallines calculées (Cij, en GPa) pour les semi-conducteurs chalcopyrite ternaires BeSiP_2et BeGeP_2..... 83

Tableau III.5: Calcule du facteur d'anisotropie de cisaillement (A), du module de masse polycrystalline, du module de cisaillement et du module de Young (B, G et E, en GPa), du rapport B/G et du coefficient de Poisson (ν) pour les semiconducteures chalcopyrite ternaries BeSiP_2et BeGeP_2. 83

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale :



Chalcopyrite avec Sphalérite et Fluorite - *Huaron* Pérou (11,5 × 11 cm)



Chalcopyrite sur quartz - District de St Agnes, Cornouailles, Angleterre

Les semi-conducteurs ternaires de chalcopyrite ont obtenu l'importance considérable en raison de leurs applications potentielles dans le secteur des diodes luminescentes, du système optique non linéaire, des dispositifs photovoltaïques et de la cellule solaire **[1-5].**

Les techniques de calcul de la structure électronique mises au point au cours de ces dernières décennies sont nombreuses, en particulier, les méthodes ab-initio qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour les calculs des propriétés structurales et électroniques des systèmes les plus complexes.

Ces méthodes de type ab-initio utilisent le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et ont connu un grand succès de par la précision dans les calculs et la facilité d'utilisation. Ces méthodes sont actuellement largement utilisées par la communauté scientifique pour la prédiction de nouveaux matériaux et l'amélioration de leurs propriétés.

De nos jours, les semi-conducteurs chalcopyrites sont beaucoup plus étudiés grâce à leurs applications dans le photovoltaïque, l'optique linéaire et les dispositifs optoélectroniques. En outre, ils sont utilisés pour leur potentiel aux applications optiques non linéaire, les émetteurs de la lumière et les photos détectrices et pour leurs rendements élevés. Pour les cellules solaires, ces matériaux servent d'absorbeur et sont les meilleurs matériaux par rapport aux autres semi-conducteurs dans les applications solaires grâce à leurs coefficients d'absorption élevés **[4].**

Les propriétés les plus importantes sont : le gap d'énergie optique et les grandes conductivités offertes par ces matériaux. Leurs caractéristiques importantes, les font classer parmi les matériaux les plus attractifs en technologie, comme leurs applications dans les cellules solaires photovoltaïques et dans les diodes électroluminescentes.

L'utilisation des sources d'énergie conventionnelles (charbons, pétrole, gaz naturel ou uranium) est l'un des fondements principaux des sociétés industrielles. Plus de 85% **[1]** d'énergie utilisée dans le monde provient de gisement de combustible fossile (charbon, pétrole, gaz ou d'uranium),

constitués au fil des âges et de l'évolution géologique **[2].** La limitation de la quantité de ces réserves, la crise successive du pétrole en 1973 et l'accroissement de la demande d'énergie dans tous les pays du monde ont conduit les pays industrialisés à chercher et a développer de nouvelles sources d'approvisionnement. La filière nucléaire était déjà lancée, mais son choix à grande échelle peut amener des conséquences graves, surtout à l'environnement, à cause de la pollution et aussi les accidents nucléaires **[2].** Les chercheures ont développé une autre forme d'énergie dite «énergie renouvelable ». Ces énergies renouvelables ont toutes l'immense avantage d'être d'origines naturelles, inépuisables et non polluantes puisqu'elles n'émettent pas de gaz favorisant l'effet de serre, CO2…. (Historiquement : La conversion d'une énergie solaire (énergie du photon) en énergie électrique est appelée l'effet photovoltaïque). Ce dernier a été découvert par Edmonde Becherel **[3]** en 1839 qui a mis en évidence l'apparition d'une tension aux bornes de deux électrodes immergées dans une solution électrolytique, lorsque celle-ci était exposée à la lumière naturelle.

L'énergie photovoltaïque a suscité un intérêt grandiose et de nombreuses avancées technologiques ont été réalisées jusqu'à présent à travers plusieurs filières technologiques. La production d'électricité d'origine photovoltaïque s'est même accrue de manière exponentielle depuis 2001. On peut citer la production d'électricité d'origine solaire par l'effet photovoltaïque (cellules solaires ou photopiles). La conversion de la lumière en électricité (conversion photovoltaïque) se produit dans des matériaux semi-conducteurs. Le photovoltaïque peut jouer un rôle important dans la transition vers un système d'approvisionnement énergétique durable pour le XXIème siècle et est susceptible de couvrir une part importante des besoins en électricité de plusieurs pays. Par exemple : L'Algérie avec sa situation géographique, occupe une position privilégiée dans l'exploitation d'énergie solaire avec une durée d'ensoleillement qui varie de 2650 heures /an dans le nord à 3500 heures/an dans le sud, l'une des plus élevées au monde. Elle reçoit le maximum d'énergie lors du solstice d'été (21 ou 22 juin) et le minimum lors du solstice d'hivers (21 ou 22 décembre). Dans ces dernières années, la production d'électricité à partir de la conversion photovoltaïque augmente dans le monde d'une façon remarquable. Cependant, la part de cette conversion en électricité reste faible comparativement a celle des autres énergies renouvelables, telles que l'énergie éolienne ou biomasse. Le principal obstacle à la pénétration du marché par le photovoltaïque est le coût de cette technologie qui rend l'électricité produite trop chère pour de nombreuses applications.

En effet, la plupart des cellules solaires (~99%) sont fabriquées a partir du silicium et malgré leur bon rendement, le cout des cellules reste élevé. L'industrie du photovoltaïque doit devenir plus concurrentielle et mettre au point des procédés de fabrication et des systèmes de conversion plus rentables. On a donc besoin de trouver d'autres matériaux possédant de bon rendement, parmi ces derniers les matériaux chalcopyrites qui sont considérés comme de bon alternatif au silicium.

Puisque, le marché photovoltaïque mondial est dominé par la technologie du silicium, mais on assiste ces dernières années à l'apparition de modules photovoltaïques minces basé sur autres matériaux que le silicium et particulièrement les cellules solaires à base de chalcopyrites **[4]**. En plus de couvrir la majeure partie du spectre visible, Les composés chalcopyrite possède une énergie de bande interdite de nature directe qui en fait sont donc des candidats adéquats pour les couches minces dans les applications photovoltaïques **[5].** Actuellement, le progrès technologique et industriel dépend fortement du développement de l'application des matériaux.

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

Actuellement on peut fabriquer des matériaux avec des nouvelles propriétés quine se trouvent pas dans la nature, donc il s'agit décrire les matériaux par des modèles théoriques qui peuvent expliquer les observations expérimentales, et surtout d'effectuer des modélisations ou «des expériences virtuelles » qui peuvent prédire le comportement des matériaux là où l'expérience fait défaut, ou elle est très coûteuse et parfois difficilement réalisable. Ainsi, l'intérêt de la modélisation et la simulation est d'étudier les diverses possibilités qui se présentent, et d'orienter l'industrie vers les meilleurs choix avec un coût minimum.

Les simulations de type ab-initio basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui utilisent seulement les constantes atomiques comme paramètres d'entrées pour la résolution de l'équation de Schrödinger, ces méthodes sont devenues aujourd'hui un outil de base pour l'étude des propriétés physiques, électroniques, optiques et thermodynamique des molécules et des matériaux.

Parmi les méthodes ab-initio qui concurrencent le monde de la physique numérique, on cite la méthode FP-LMTO (qui a fait preuve dans la précision de calcul). Les matériaux chalcopyrites attirent beaucoup d'attention ces dernières années, vu l'importance de leurs propriétés électroniques et optiques dans les applications photovoltaïques, diodes électroluminescentes, et conversion de fréquence **[6].**

Les matériaux $BeSiP_2$ et $BeGeP_2$ traités dans ce travail sont très peu étudiés, l'objectif principal de cette thèse est de porter notre contribution au développement de ces nouveaux matériaux

chalcopyrites de type II-IV-V_2 qui sont devenus importants à cause de leurs applications potentielles dans des dispositifs photovoltaïques.

Le travail que nous présentons ce scinde en trois chapitres et une conclusion générale bien détaillée :

Dans le premier chapitre on exposera quelques généralités sur les composés chalcopyrites.

Le second chapitre portera essentiellement sur les méthodes de calculs, en particulier la méthode FP-LMTO basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Le troisième et dernier chapitre, nous présenterons l'analyse des différents résultats obtenus avec les interprétations et les discussions sur les propriétés structurales, électroniques et optiques réalisés par la méthode (FP-LMTO).

Nous finaliserons ce travail par une conclusion générale qui résume les différents résultats obtenus.

Références :

[1] A. H. AMARDJIA, Algérie énergie solaire et hydrogène développement durable, édition 1.02.4896, Office des publications universitaires 5-2007, Algérie (2007).

[2] Laboratoires de Systèmes Energétiques, www.fifel.ch/includes/asp, (2001).

[3] E. Becquerrel, C. R. Acad. Sci., 9 (1839) 561.

[4] A. JAGER-WALDAU: Progress in chalcopyrite compound semiconductor research for photovoltaic applications and transfer of results into actual solar cell production, Solar Energy Materials & Solar Cells 95 (2011) 1509–1517

[5] A.SONI et al: Electronic structure and optical properties of CuGaS2 and CuInS2 solar cell materials; Solar energy 84 (2010) 1481-1489

[6] S-H.Wei,S.Chen and X.G .Gong,Phys. Rev B 75,205209(2007).

CHAPITRE I :

Généralités Sur les Matériaux Chalcopyrites

I.1. Introduction

La structure diamant est l'un des arrangements les plus simples et les plus symétriques d'atomes connus dans la cristallographie. Seuls les deux éléments semi-conducteurs importants, le silicium (Si) et le germanium (Ge), cristallisent habituellement dans cette structure, et leur importance commerciale peut être remontée à ce fait **[1].** Comme les éléments du groupe IV, les composés III-V **[2-4]** et II-VI fournissent aussi des nouvelles propriétés prometteuses pour la technologie.

Une extension naturelle dans la recherche de nouveaux semi-conducteurs, était d'examiner les composés ternaires présentant un analogue de la structure diamant ou de la coordination tétraédrique. Goodman et Douglas (1954) **[5]** ont discuté la possibilité de la semi-conductivité dans les composés I-III-VI_2 qui étaient synthétisés un an plus tôt par Hahn et al (1953) **[6].** De son coté, Goodman (1957) **[7]** a montré en outre que la substitution des atomes ordonnés des groupes II et IV par les atomes du groupe III dans les composés III-V peuvent donner de nouveaux composés semi-conducteurs de type II-IV-V_2 **[1].**

La découverte du laser et l'intérêt particulier vers les matériaux électroluminescentes à la fin des années 1950 et au début des années 1960, ont stimulé et renouvelé les efforts de recherche concernant ces matériaux.

Les études visant à comprendre les comportements de ces matériaux, avec l'espoir de produire un matériau possède des nouvelles propriétés. Les chalcopyrites ternaires sont actuellement intéressants technologiquement, car ils sont prometteurs pour les applications des diodes électroluminescentes visibles et infrarouges, des détecteurs à infrarouge, des oscillateurs paramétriques optiques, des convertisseurs élévateurs de fréquence et pour la génération infrarouge lointaine **[1].**

Il a été découvert que la plupart des composés chalcopyrites ternaires peuvent être obtenus en type *p* et type *n*. En outre, il a été constaté que deux d'entre eux, le $CuGaS_2$ et le $CuAlS_2$ peuvent être élaborés de type-p avec un gap d'énergie direct couvrant respectivement le spectre visible et l'ultraviolet. Ils sont uniques dans ce secteur et ils ont générés une activité dans le domaine des hétérojonctions avec les composés II-VI (par exemple le $CdSnP_2$ sur *InP* pour élaborer des diodes électroluminescences infrarouges par l'épitaxie) **[1, 8 , 9].**

Pour qu'un matériau ou bien un semi-conducteur soit efficace en cellule photovoltaïque, sa bande interdite (*Eg*) doit être optimale pour utiliser la majorité des rayonnements. Un grand nombre de matériaux a été investigué dans les littératures. Certains éléments ont des bandes interdites élevées ($Eg > 2{,}5$ eV) et ne peuvent absorber que les photons ayant de basses

longueurs d'ondes, il y aura donc une perte d'une quantité importante du rayonnement solaire **[2].**

Au début des années 1970, les premiers articles à propos de la compréhension des composés chalcopyrites ont été réalisés par *Wernicke et al* **[1].** Mais des études plus récentes s'intéressent beaucoup plus à l'investigation des propriétés des chalcopyrites en couches minces, et ceci pour leur grand potentiel en matière d'utilisation photovoltaïque **[10].** Les composés ternaires forment une partie de cette étude, en particulier les composés chalcopyrites qui sont des candidats prometteurs. De plus, les chalcopyrites représentent des matériaux très importants dans les applications en optique non linéaire (tableau. I.1) **[11]**.

Au début de l'année 1969, la première interaction non linéaire mettant en jeu un cristal à structure chalcopyrite était réalisée par *Goryunova et al* **[12]**. Ces derniers ont observés la génération de second harmonique par réflexion sur plusieurs composés ternaires. Mais les rayonnements du laser à rubis utilisé et de son harmonique étant très fortement absorbés par les semi-conducteurs qu'ils étudièrent. Les résultats de leurs mesures ne donnèrent donc pas de renseignements utiles dans les plages de transparence. Ce ne fut qu'après la démonstration expérimentale qu'il s'est avéré des possibilités de réaliser des interactions paramétriques à l'accord de phase que l'intérêt envers cette famille fut réellement éveillé. La possibilité de réaliser un accord de phase sur ces cristaux fut démontrée presque simultanément au cours de l'année 1970-1971 dans trois laboratoires sur trois cristaux différents : $AgGaS_2$ **[13]** à Bagneux (France), $ZnGeP_2$ **[14]** à Holmdel (U.S.A.) et $CdGeAs_2$ **[15]** à l'Université de Stanford (U.S.A.) **[11]**.

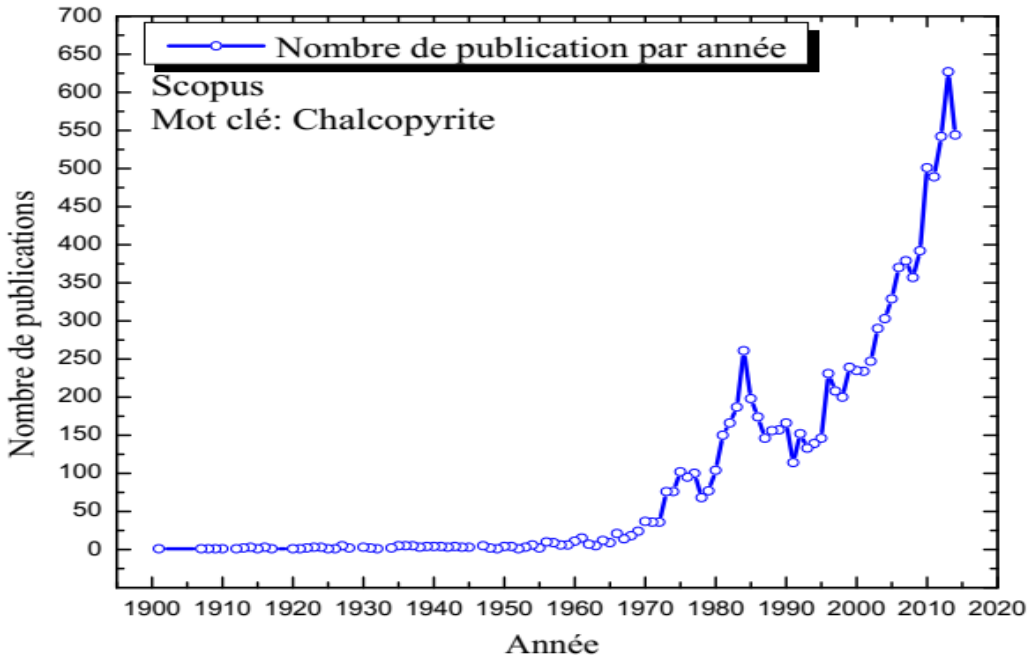


Figure. I.1. *Nombre de publications par année sur les chalcopyrites depuis le début du siècle dernier.Mot clé de la recherche "Chalcopyrite" dans la rubrique Titre, Résumé et Mots clés. Source* ***Scopus,ELSEVIER***

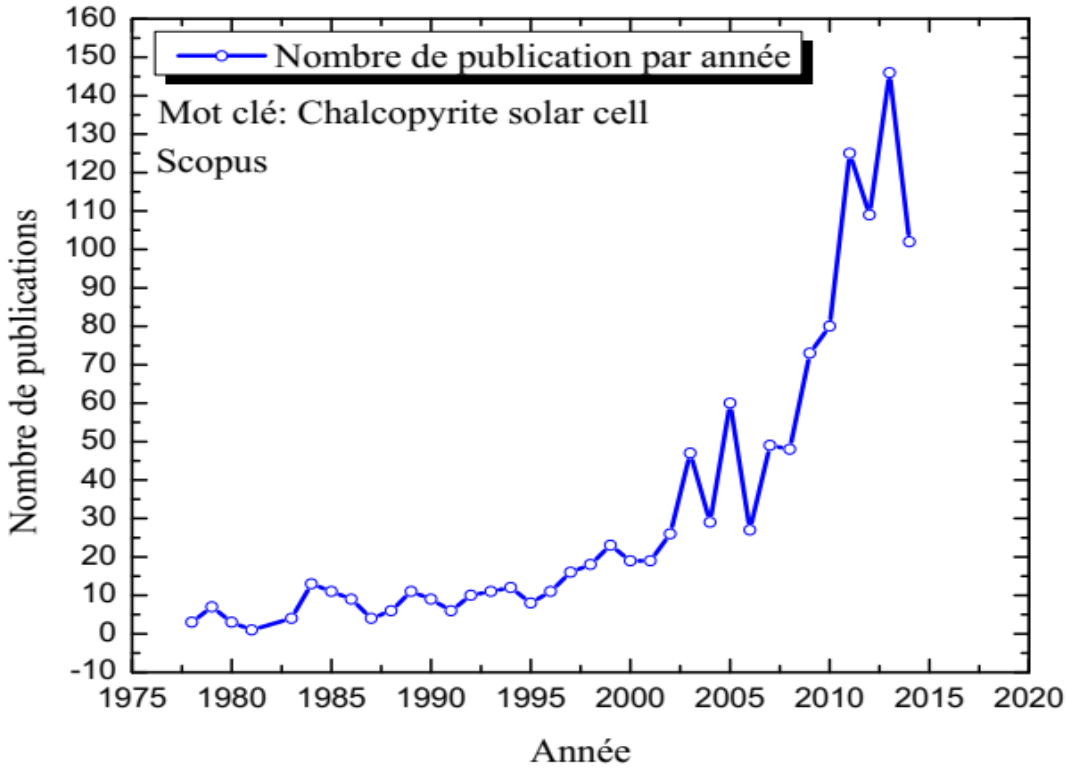


Figure. I.2. *Nombre de publications par année sur les cellules solaires à base de chalcopyrites. Mot clé de la recherche "Chalcopyrite solar cell " dans la rubrique Titre, Résumé et Mots clés. Source* ***Scopus,ELSEVIER***.

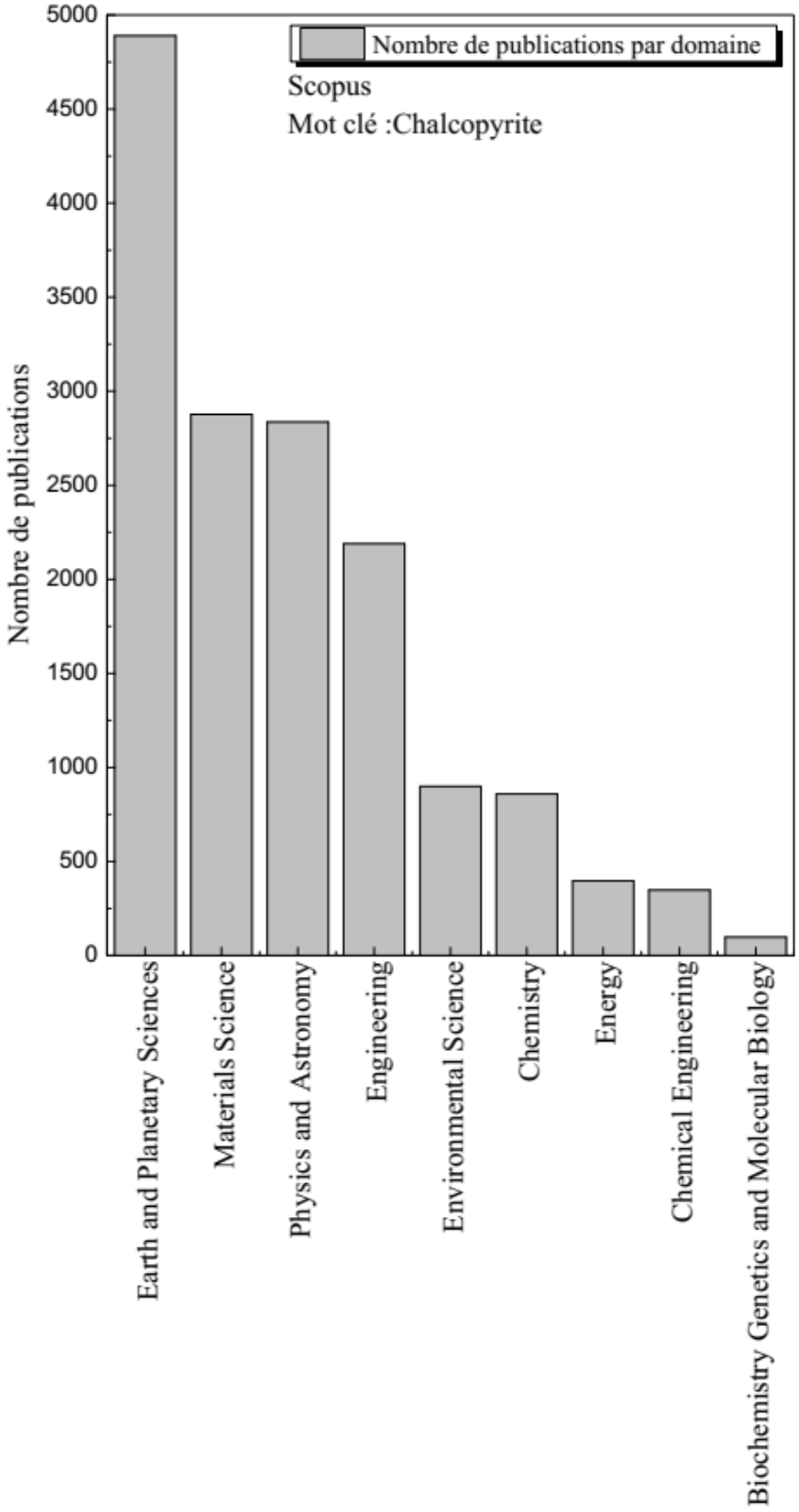


Figure. I.3. *Nombre de publications par domaine sur les chalcopyrites depuis le début du siècle dernier. Mot clé de la recherche "Chalcopyrite" dans la rubrique Titre, Résumé et Mots clés. Source* ***Scopus, ELSEVIER****.*

Tableau. I.1. *historique des débuts de l'utilisation des composés ternaires chalcopyrites en optique non linéaire* ***[11].***

Année	***Evolution***
1969	*Première génération de second harmonique en réflexion.*
1970-1971	*Première génération de second harmonique à accord de phase.*
1971-1972	*Mesure des $\chi^{(2)}$ de 10 cristaux, élaboration de la théorie des $\chi^{(1)}$ et $\chi^{(2)}$.*
1972-1973	*Mesure à l'accord de phase de la génération de troisième harmonique ($\chi^{(3)}$)*

$\chi^{(2)}$ *Mélange de fréquence accordable et Haute efficacité de conversion.*

$\chi^{(3)}$ *Théorie élaborée.*

I.2. Définition du mot chalcopyrite

Le mot « ***chalcopyrite*** » ou bien le « *cuivre jaune* » est lancé à l'origine sur l'espèce et l'opaque minérale de formule « $CuFeS_2$ - *sulfure de cuivre et de fer* » (figure.I.4) composée de sulfure double (35 %), de cuivre (34,5 %) et de fer (30,5 %) et décrite par *Henckel*en 1725 **[16-18]**. Le nom chalcopyrite est inspiré du grec (*chalkos*) pour le cuivre et de pyrite **[16]**.

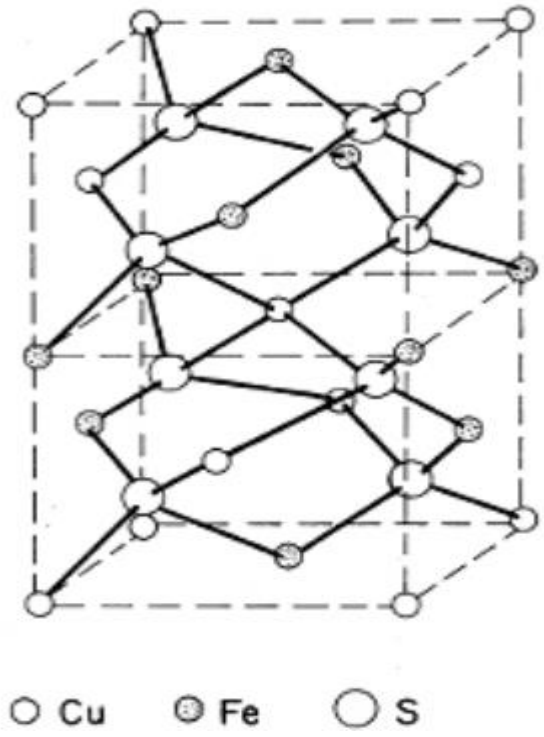


Figure. I.4. *La structure cristalline du $CuFeS_2$* ***[16].***

Les chalcopyrites intéressantes pour nous dans cette thèse, sont des composés semi-conducteurs ternaires avoir la même structure cristalline tétragonale et appartenant au même groupe d'espace $I\bar{4}2d$ du $CuFeS_2$

I.3. La structure chalcopyrite

I.3.1. Les chalcopyrites de type I-III-VI_2 et II-IV-V_2

Tout récemment, une grande attention a été accordée à l'étude des propriétés électroniques et optiques des composés ternaires de la formule chimique : $A^{N-1}B^{N+1}C^{28-N}$ (N=3, 2). Théoriquement, l'étude des propriétés électroniques et optiques de ces composés est une extension logique à l'étude de leurs plus proches analogues les semi-conducteurs Zinc blende de type B^NC^{8-N} (N=3, 2) (tableau I.2). Les composés $A^{N-1}B^{N+1}C^{28-N}$ ont de nombreuses propriétés physiques intéressantes qui promettent d'être utile pour les applications de la technologie des semi-conducteurs **[19].**

***Tableau. I.2**. La formule chimique des composés ternaires de **I-III-VI$_2$** et **II-IV-V$_2$** et leurs analogues binaires.*

	Composés $A_{N-1}B_{N+1}C_{28-N}$	*L'analogue binaire* B_NC_{8-N}
N = 2	$A^{I}B^{III}C^{2VI}$ *(I-III-VI$_2$)*	$B^{II}C^{VI}$ *(II-VI)*
N = 3	$A^{II}B^{IV}C^{2V}$ *(II-IV-V$_2$)*	$B^{III}C^{V}$ *(III-V)*

Les composés chalcopyrites ABC_2 de la structure (*I-III-VI$_2$*) avec des anions de type *chalcogenide*) et (II-IV-V_2) avec des anions de type *pnictide* font toujours l'objet de nombreux travaux. Ils constituent une extension naturelle des composés de structure Zinc blende (*II-VI*) et (*III-V*) (figure. I.6). Ils ont presque le même arrangement des atomes anions mais diffèrent dans l'ordre de distribution des atomes cations (A et B) qui font que la cellule unité tétragonale a un *axe-c* avoisinant le double de *l'axe-a* de la cellule unitaire zinc blende. On peut définir un analogue binaire à chaque composé ternaire ABC_2 en prenant le cation de la colonne située entre les atomes A et B dans le tableau périodique **[11,20]**. C'est le cas du *ZnS* qui est l'analogue binaire de $CuGaS_2$ ou bien le cas du *Gap* qui est l'analogue binaire de $ZnGeP_2$ (figure.I.6).

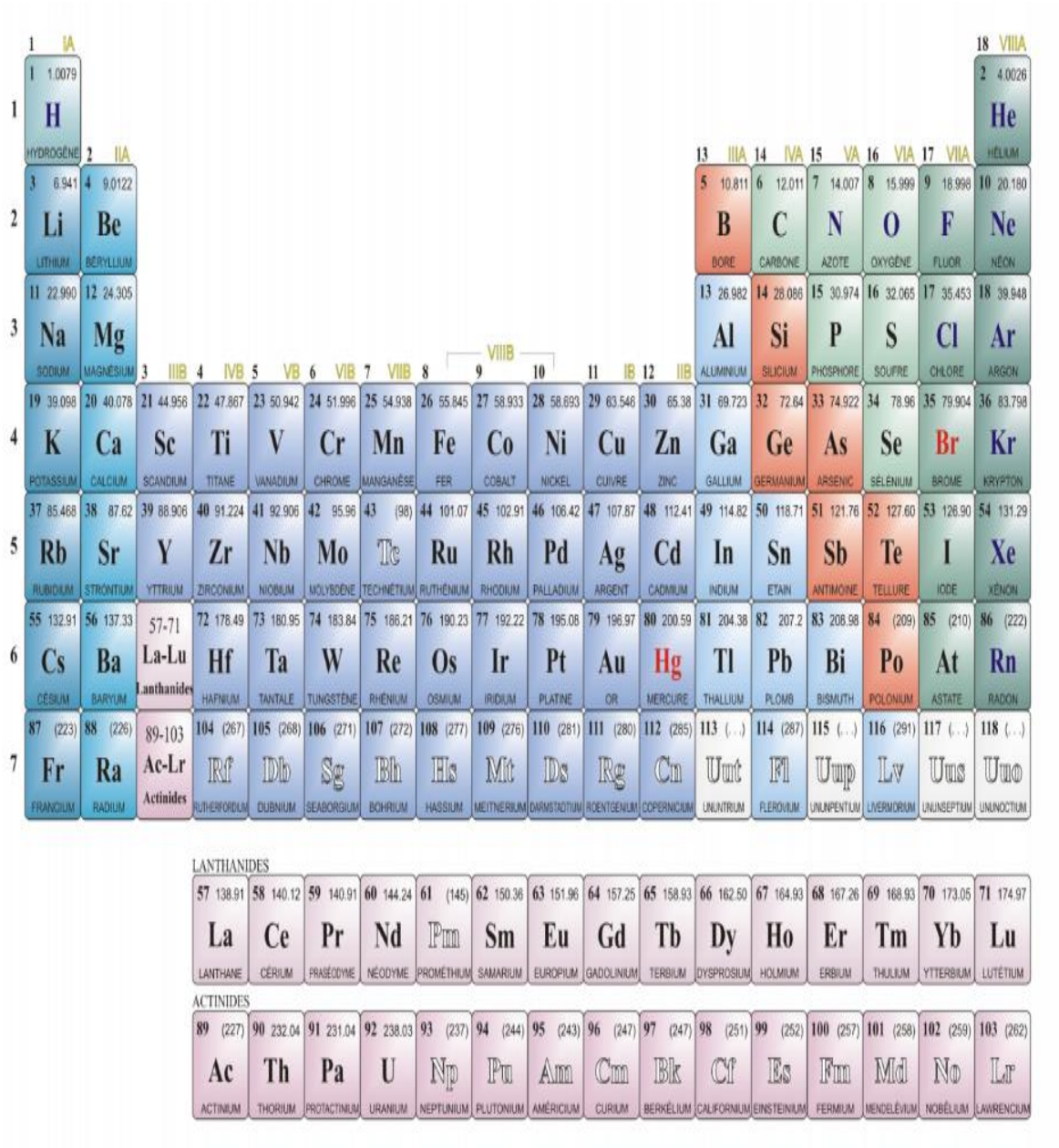


Figure. I.5. *le tableau périodique des éléments chimiques.*

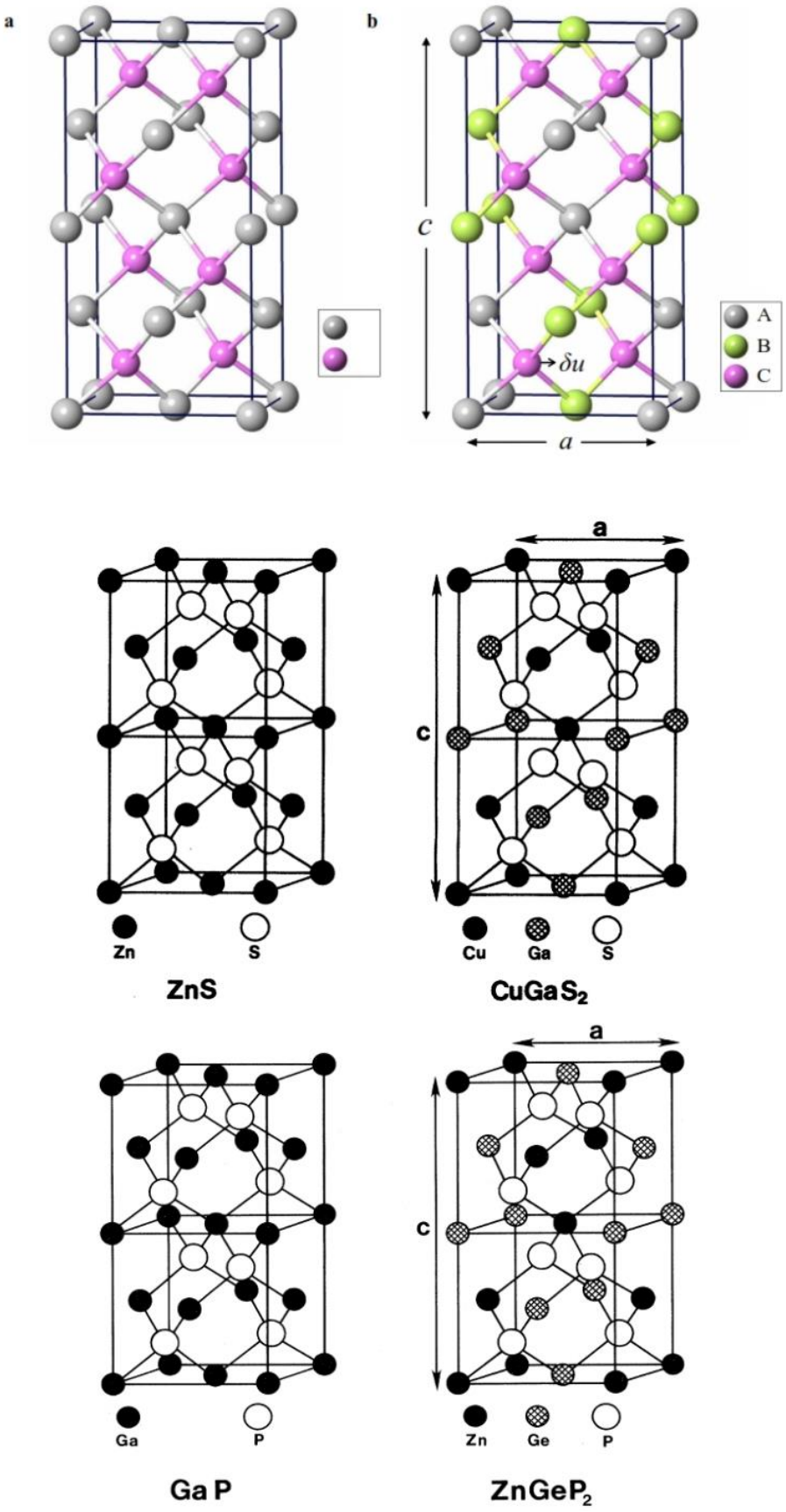


Figure. I.6*. la structure zinc blende (à gauche), et la structure chalcopyrite (à droite)* ***[21-23]***.

Donc, ces matériaux de structure à empilement tétraédrique peuvent être considérés comme des dérivés polycationiques d'un composé monoatomique de la quatrième colonne du tableau périodique de *Mendeleïev* (Figure. I.5). La substitution cationique des composés (*II-VI*) et (*III-V*) donne lieu à des familles de composés qui possèdent à nouveau une même structure tétraédrique : la structure chalcopyrite. Cette relation peut être représentée par un diagramme de substitution cationique (figures. I.7) **[11,24]**.

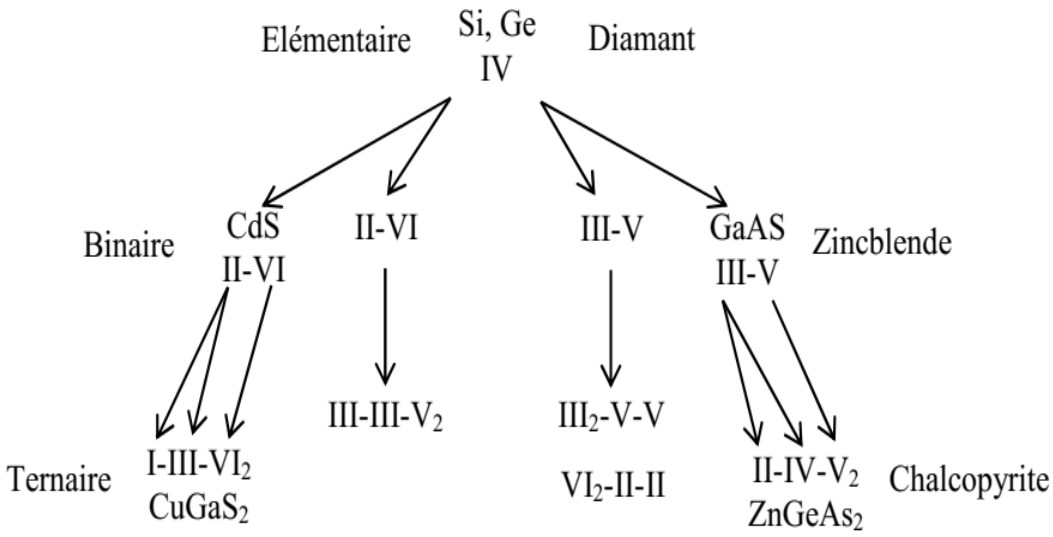


Figure. I.7**. Illustration schématique de la formation de composés **I-III-VI$_2$** et **II-IV-V$_2$** à partir d'éléments du Groupe IV (Diagramme de substitution cationique) **[1, 25].

Les chalcopyrites ternaires ABC_2 cristallisent dans la structure tétragonale avec un groupe d'espace de type I$\bar{4}$2d (D_{2d}^{12}) (8 atomes par maille unitaire primitive) qui constitue une superstructure du réseau *Zinc-blende F m* 43 (2 atomes par maille unitaire) [1]. Il est clair de voir que cette structure dérive de la structure cristalline zinc-blende par dédoublement de sa cellule cubique le long de l'axe – *z* (qui devient par la même occasion l'axe – c de la structure chalcopyrite) **[20].** Comparée à la structure zinc-blende, la structure chalcopyrite est différente en ayant deux types d'atomes cations. En effet, dans le cristal chalcopyrite les deux cations ne sont pas aléatoirement distribués, mais ils sont arrangés périodiquement **[20]**.

Les chalcopyrites sont des structures tétragonales (de coordination 4) ou chaque atome est associé à quatre atomes proches voisins formant un tétraèdre plus ou moins régulier. Chaque anion (C) est lié à deux cations (A) et deux cations (B) alors que chaque cation est lié à quatre

anions en formant le tétraèdre sus-indiqué **[26,27]**. La structure chalcopyrite est décrite dans le groupe d'espace $I\bar{4}2d$ avec les positions atomiques suivantes :

Tableau. I.3*. Les positions et les coordonnées des 8 atomes de la maille tétragonale de la structure chalcopyrite en fonction de* a, c *et* u *rapporté par* Zunger ***[27]****. Les vecteurs unitaires du réseau sont :* $a_1 = a\ (1, 0, 0)$; $a_2 = a\ (0, 1, 0)$ *et* $a_3 = a\ (1/2, 1/2, c/2a)$ *avec le volume de la maille est* $(V=a^2.c/2)$ ***[27]*****.**

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

Comme la cellule primitive d'un cristal de chalcopyrite est quatre fois plus grande que la maille élémentaire d'un cristal de zinc blende comprimé le long de l'axe z, la zone de Brillouin de zinc-blende est quatre fois plus grande que celle de l'analogue de la chalcopyrite (figure I.8) **[19]**.

Les cations sont considérés comme répartis de manière aléatoire parmi la position de cations dans l'analogue Zinc-blende. Ensuite, le composé possède la structure de zinc-blende, l'un des deux sites de la maille primitive est occupé par l'anion et l'autre par la moyenne des deux cations. Il est seulement de l'ordre des deux cations et leurs différents potentiels que réduit la zone de Brillouin **[19]**.

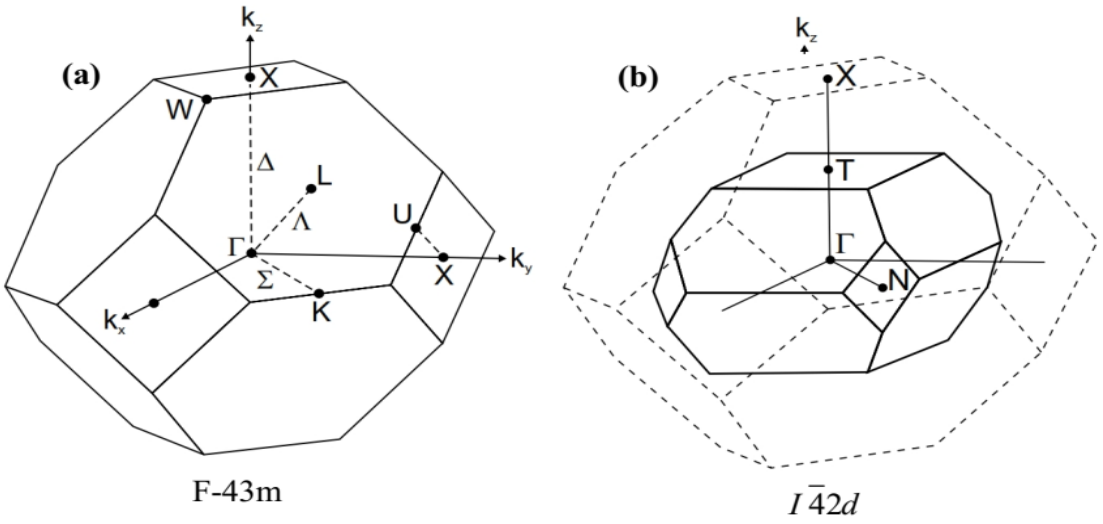


Figure. I.8*. la représentation graphique de la première zone de Brillouin pour les deux structures (a) : zinc-blende et (b) : chalcopyrite* ***[28]****.*

Généralement, un ternaire chalcopyrite, est composé de mélange entre deux structures zinc-blende et introduit un changement du groupe de symétrie du (F-43m) au ($I\bar{4}2d$) caractérisant ainsi une structure quadratique chalcopyrite pour ces types de cristaux, le paramètre de maille *c* devrait être le double du paramètre *a* **[1]**, or les chalcopyrites présentent, de par l'alternance des cations, des modifications structurales qui sont : un déplacement anionique *u* (aussi appelé le paramètre interne) et une compression quadratique c/a **[11]**. Le paramètre interne *u* n'influe que sur les distances entre le premier voisin (d_{AX} et d_{BX}). De plus, en raison des différences de rayon entre les deux cations, le réseau est distordu avec une hauteur de cellule unie et légèrement inférieure au double de la base. Le cristal entier se trouve compressé le long de l'axe cristallographique *c*. Cette compression quadratique est caractérisée par τ, tel que **[11]**:

$$u = \frac{1}{4} + \frac{d_{Ax}^2 - d_{Bx}^2}{a^2} \qquad (1.1)$$

$$\tau = 2 - \frac{c}{a} \leq 0 \qquad (1.2)$$

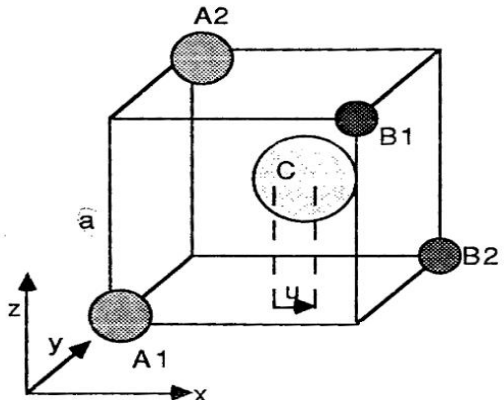
$$\eta = \frac{c}{2a} \qquad (1.3)$$

Pour une chalcopyrite idéale, $u = 1/4$, $c/a = 2$, $\tau = 0$ et $\eta = 1$ **[1].** Les deux atomes *A* et *B* sont coordonnées par un tétraèdre d'atomes *X*. Les deux distances les plus importantes d_{AX} et d_{BX} sont liées à la longueur de cellule et l'atome *X* par sa position interne libre par la relation **[11]**:

$$d_{Ax}=\sqrt{a^2u^2+\frac{4a^2+c^2}{64}} \qquad (1.4)$$

$$d_{Bx}=\sqrt{a^2(u^2-\frac{1}{2})^2+\frac{4a^2+c^2}{64}} \qquad (1.5)$$

Figure. I.9 *: Site anionique et le déplacement latéral* u *dans la structure chalcopyrite* ABC_2 ***[24, 26]***.



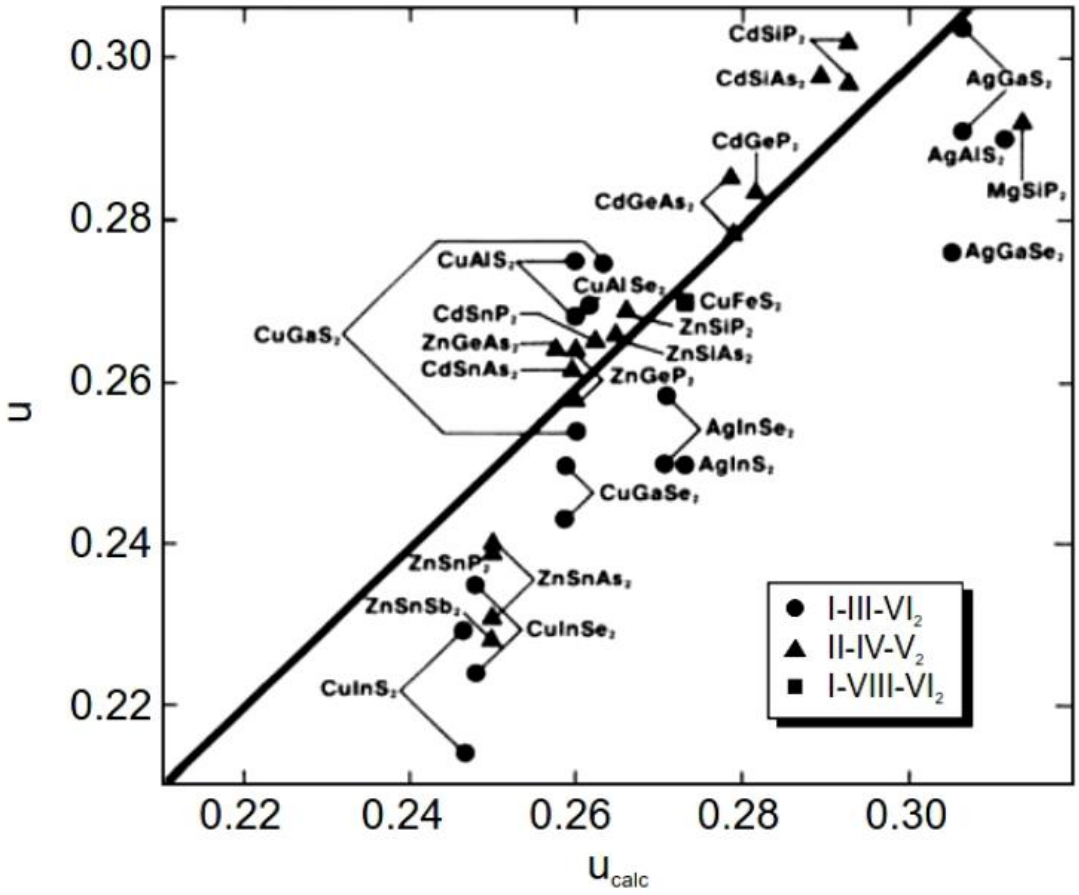


Figure. I.10. les valeurs expérimentales du déplacement latéral u (le paramètre interne) versus les valeurs calculées selon [22] pour quelques chalcopyrites [28].

Tableau. I.4. les composés chalcopyrites les plus étudiés dans les littératures [29].

	II-IV-V_2		*I-III-VI_2*	
$MgSiP_2$	*$ZnSiP_2$*	*$CdSiP_2$*	*$CuAlS_2$*	*$AgAlS_2$*
	$ZnSiAs_2$	*$CdSiAs_2$*	*$CuAlSe_2$*	*$AgAlSe_2$*
	$ZnGeP_2$	*$CdGeP_2$*	*$CuAlTe_2$*	*$AgAlTe_2$*
	$ZnGeAs_2$	*$CdGeAs_2$*	*$CuGaS_2$*	*$AgGaS_2$*
	$ZnSnP_2$	*$CdSnP_2$*	*$CuGaSe_2$*	*$AgGaSe_2$*
	$ZnSnAs_2$	*$CdSnAs_2$*	*$CuGaTe_2$*	*$AgGaTe_2$*
	$ZnSnSb_2$		*$CuInS_2$*	*$AgInS_2$*
			$CuInSe_2$	*$AgInSe_2$*
			$CuInTe_2$	*$AgInTe_2$*
			$CuTlS_2$	
			$CuTlSe_2$	

Tableau. I.5. Paramètre de croissance CVD (chemical vapor deposition),dimensions des ampoules et caractéristiques des cristaux obtenus pour quelques composés chalcopyrites de type I-III-VI_2 [26].

Composé	*Diamètre (mm)*	*Longueur (mm)*	*Température en °C*	*Temps de croissance*	*Cristaux obtenus*
$CuAlS_2$	*15*	*15*	*800-700*	*Quelques jours*	*Cristaux en forme d'aiguilles verts foncé ou noirs*
$CuGaS_2$	*18*	*20*	*800-700 850-750*	*3 jours*	*Rendement élevé, cristaux jaunes grisâtres stable à l'air*
$CuAlTe_2$	*18*	*20*	*780-650*	*5 jours*	*Rendement faible, cristaux transparents jaunes*
$AgGaS_2$	*18*	*20*	*840-740*	*2 semaines*	*Rendement moyen, cristaux transparents jaunes*
$AgAlS_2$	*15*	*14*	*800-600*	*3 semaines*	*Cristaux colorés très instables*
$AgAlSe_2$	*18*	*20*	*750-630*	*3 mois*	*Rendement faible, cristaux jaunes blanchâtres*
$AgAlTe_2$	*18*	*20*	*830-630*	*2 semaines*	*Ce n'est pas un cristal*

Tableau. I.6. Les paramètres cristallines a, c, u et le point de fusion et le gap d'énergie Eg pour quelques ternaires chalcopyrites de type I-III-VI_2qui existent dans les littératures.

Chalcopyrites type I-III-VI_2							
Le composé	*a (A°)*	*c (A°)*	*c/a*	*µ*	*point de fusion (K)*	*Eg (eV)*	*Ref*
$LiBO_2$	*4.196*	*6.511*	*1.55*	*-*	*-*	*-*	***[30]***
$CuBSe_2$	*5.539*	*10.734*	*-*	*-*	*-*	*-*	***[30]***
$CuAlS_2$	*5.322*	*10.44*	*1.96*	*-*	*-*	*3.35*	***[30]***
	5.31	*10.42*	*1.961*	*0.27*	*-*	*3.49*	***[6, 22]***
$CuAlSe_2$	*5.617*	*10.92*	*1.94*	*-*	*1270*	*2.50*	***[30]***
	5.606	*10.90*	*1.945*	*0.26*	*-*	*2.67*	***[6, 22]***
$CuAlTe_2$	*5.976*	*11.80*	*1.97*	*-*	*1160*	*2.06*	***[30]***
	5.964	*11.78*	*1.975*	*0.25*	*-*	*2.06*	***[6, 22]***
$CuGaS_2$	*5.359*	*10.49*	*1.96*	*-*	*1513*	*2.43*	***[30]***
	5.368	*10.601*	*1.975*	*0.251*	*-*	*1.41*	***[31]***
	5.349	*10.47*	*1.958*	*0.25*	*-*	*2.43*	***[6, 22]***
$CuGaSe_2$	*5.596*	*11.004*	*1.96*	*-*	*1310*	*1.71*	***[30]***

	5.665	11.232	1.983	0.247	-		0.82	**[31]**
	5.607	10.99	1.96	0.25	-		1.68	**[6, 22]**
$CuGaTe_2$	6.006	11.93	1.99	-	-		1.24	**[30]**
	5.994	11.91	1.987	0.25	-		1.23	**[6, 22]**
$CuInS_2$	5.528	11.08	2	-		1300	1.54	**[30]**
	5.576	11.251	2.018	0.223	-		0.54	**[31]**
	5.517	11.06	2.005	0.20	-		1.53	**[6, 22]**
$CuInSe_2$	5.782	11.62	2.01	-		1259	0.95	**[30]**
	5.862	11.792	2.012	0.22	-		0.31	**[31]**
	5.773	11.55	2.001	0.22	-		1.04	**[6, 22]**
$CuInTe_2$	6.161	12.360	2	-		970	0.96	**[30]**
	6.167	12.34	2	0.225	-		1.06	**[6, 22]**
$CuTlS_2$	5.591	11.19	2	-	-		-	**[30]**
	5.580	11.17	2.001	0.19	-		-	**[6, 22]**
$CuTlSe_2$	5.844	11.65	1.99	-		680	1.07	**[30]**
	5.832	11.63	1.995	0.23	-		-	**[6, 22]**
$CuTlTe_2$	6.299	-	2.068	0.233		650	0.9	**[22,30]**
$CuFeS_2$	5.25	10.32	1.91	0.27		1150	0.53	**[30]**
$CuFeSe_2$	-	-	-	-		850	0.16	**[30]**
$CuFeTe_2$	-	-	-	-		1010	-	**[30]**
$CuLaS_2$	5.25	10.86	1.93	-	-		-	**[30]**
$AgAlS_2$	5.706	10.28	1.80	-		1323	3.13	**[30]**
	5.695	10.26	1.802	0.30	-		3.13	**[6, 22]**
$AgAlSe_2$	5.968	10.77	1.80	-		1220	1.66	**[30]**
	5.956	10.75	1.805	0.27	-		2.55	**[6, 22]**
$AgAlTe_2$	6.309	11.85	1.88	-		1000	0.56	**[30]**
	6.296	11.83	1.878	0.26			2.27	**[6, 22]**
$AgGaS_2$	5.755	10.28	1.78	-	-		2.55	**[30]**
	5.743	10.26	1.786	0.28	-		2.73	**[6, 22]**
$AgGaSe_2$	5.985	10.90	1.82	-		1120	1.8	**[30]**
	5.973	10.88	1.823	0.27			1.83	**[6, 22]**
$AgGaTe_2$	6.301	11.96	1.90	-		990	1.1	**[30]**
	6.283	11.94	1.897	0.26	-		1.32	**[6, 22]**
$AgInS_2$	5.828	11.19	1.92	-	-			**[30]**
	5.816	11.17	1.92	0.25	-		1.87	**[6, 22]**
$AgInSe_2$	6.102	11.69	1.91	-		1053	1.2	**[30]**
	6.090	11.67	1.916	0.25	-		1.24	**[6, 22]**

$AgInTe_2$	6.406	12.560	1.96	-	965	0.96	**[30]**
	6.406	12.560	1.962	0.25	-	1.04	**[6, 22]**
$AgTlS_2$	6.299	-	1.972	0.257	-	1.1	**[28]**
$AgTlSe_2$	6.113	-	1.972	0.257	-	0.72	**[28,30]**
$AgTlTe_2$	6.529	-	1.974	0.257	-	0.6	**[28]**
$AgFeS_2$	5.67	10.32	1.82	-	-	-	**[30]**
$AgFeSe_2$	-	-	-	-	1010	-	**[30]**
$AgFeTe_2$	-	-	-	-	953	-	**[30]**

Tableau. I.7. les paramètres cristallines a, c, u, le point de fusion et le gap d'énergie Eg pour quelques ternaires chalcopyrites de type II-IV-V_2 qui existent dans les littératures.

Chalcopyrites type II-IV-V_2							
Le composé	*a (A°)*	*c (A°)*	*c/a*	*μ*	*point de fusion (K)*	*Eg (eV)*	*Ref*
$ZnSiP_2$	*5.407*	*10.451*	*1.93*	*-*	*-*	*2.3*	***[30]***
	5.399	*10.435*	*1.932*	*0.269*	*-*	*2.96*	***[28, 29,32]***
	5.425	*10.552*	*1.945*	*0.269*		*1.98*	***[31]***
$ZnSiAs_2$	*5.606*	*10.890*	*1.940*	*-*	*1357*	*2.12*	***[29,30]***
	5.666	*11.051*	*1.951*	*0.264*	*-*	*-*	***[31]***
	5.611	*10.885*	*1.940*	*0.269*	*-*	*-*	***[28]***
$ZnGeP_2$	*5.466*	*10.722*	*1.961*	*-*	*1295*	*2.34*	***[29,30]***
	5.502	*10.850*	*1.972*	*0.254*	*-*	*1.82*	***[31]***
	5.460	*10.71*	*1.960*	*0.258*	*-*	*-*	***[28]***
$ZnGeAs_2$	*5.672*	*11.153*	*1.970*	*-*	*1150*	*0.85*	***[30]***
	5.742	*11.398*	*1.985*	*0.251*	*-*	*0.84*	***[31]***
	5.672	*11.151*	*1.966*	*0.250*	*-*	*-*	***[28,32]***
$ZnSnP_2$	*5.651*	*11.303*	*2.000*	*0.239*	*-*	*1.66*	***[28, 29,30]***
	5.695	*11.476*	*2.015*	*0.229*	*-*	*1.48*	***[31]***
$ZnSnAs_2$	*5.852*	*11.703*	*2.000*	*-*	*910*	*0.65*	***[30]***
	5.920	*12.043*	*2.034*	*0.227*	*-*	*0.58*	***[31]***
	5.851	*11.702*	*2.000*	*0.231*	*-*	*-*	***[28]***
$ZnSnSb_2$	*6.28*	*12.56*	*2.000*	*-*	*-*	*-*	***[30]***
	6.273	*12.546*	*2.000*	*0.228*	*-*	*-*	***[28]***
$ZnSiSb_2$	*6.077*	*-*	*1.922*	*0.270*	*-*	*0.9*	***[28]***
$ZnGeSb_2$	*6.111*	*-*	*1.95*	*0.263*	*-*	*0.5*	***[28]***
$CdSiP_2$	*5.671*	*10.423*	*1.838*	*-*	*1470*	*2.20*	***[30]***
	5.731	*10.554*	*1.842*	*0.297*	*-*	*2.05*	***[31]***
	5.678	*10.430*	*1.837*	*0.302*	*-*	*-*	***[28]***
$CdSiAs_2$	*5.884*	*10.882*	*1.85*	*-*	*-*	*1.55*	***[30]***
	5.977	*11.077*	*1.853*	*0.290*	*-*	*1.31*	***[31]***
	5.885	*10.881*	*1.849*	*0.298*	*-*	*-*	***[28]***
$CdGeP_2$	*5.741*	*10.775*	*1.880*	*-*	*1060*	*1.80*	***[30]***
	5.811	*10.976*	*1.889*	*0.283*	*-*	*1.49*	***[31]***
	5.740	*10.775*	*1.877*	*0.283*	*-*	*-*	***[28]***
$CdGeAs_2$	*5.943*	*11.216*	*1.890*	*-*	*942*	*0.53*	***[30]***

	6.055	*11.483*	*1.897*	*0.278*	*-*		*0.33*	***[31]***
	5.945	*11.212*	*1.886*	*0.280*	*-*		*-*	***[28]***
$CdSnP_2$	*5.900*	*11.518*	*1.960*	*-*	*-*		*1.17*	***[30]***
	5.986	*11.714*	*1.957*	*0.257*	*-*		*1.05*	***[31]***
	5.901	*11.513*	*1.951*	*0.265*	*-*		*-*	***[28]***
$CdSnAs_2$	*6.093*	*11.936*	*1.960*	*-*		*880*	*0.26*	***[30]***
	6.212	*12.182*	*1.961*	*0.254*	*-*		*0.17*	***[31]***
	6.094	*11.920*	*1.965*	*0.262*	*-*		*-*	***[28]***
$CdSiSb_2$	*6.344*	*-*	*1.842*	*0.291*	*-*		*0.8*	***[28]***
$CdGeSb_2$	*6.383*	*-*	*1.866*	*0.285*	*-*		*0.2*	***[28]***
$MgSiP_2$	*-*	*-*	*-*	*-*	*-*		*2.40*	***[29]***
	5.720	*10.120*	*1.769*	*0.292*	*-*		*2.08*	***[31]***
$MgSiAs_2$	*5.804*	*-*	*1.870*	*0.284*	*-*		*2*	***[28]***
	5.954	*10.800*	*1.814*	*0.286*	*-*		*1.95*	***[31]***
$MgGeP_2$	*5.656*	*-*	*1.894*	*0.277*	*-*		*2.10*	***[28]***
	5.787	*10.740*	*1.856*	*0.278*	*-*		*2.15*	***[31]***
$MgSnP_2$	*5.774*	*-*	*2.000*	*0.250*	*-*		*1.8*	***[28]***
	5.923	*11.586*	*1.956*	*0.251*	*-*		*2.00*	***[31]***
$MgGeAs_2$	*5.841*	*-*	*1.898*	*0.276*	*-*		*1.60*	***[28]***
	6.009	*11.270*	*1.876*	*0.273*	*-*		*1.39*	***[31]***
$MgSnAs_2$	*5.958*	*-*	*2.000*	*0.250*	*-*		*1.20*	***[28]***
	6.138	*12.057*	*1.964*	*0.249*	*-*		*1.18*	***[31]***
$MgSiSb_2$	*6.221*	*-*	*1.878*	*0.281*	*-*		*1.4*	***[28]***
$MgSnSb_2$	*6.374*	*-*	*2.000*	*0.250*	*-*		*0.6*	***[28]***
$HgSiP_2$	*5.740*	*-*	*1.826*	*0.296*	*-*		*1.6*	***[28]***
$HgGeP_2$	*5.780*	*-*	*1.854*	*0.288*	*-*		*1.2*	***[28]***
$HgSnP_2$	*5.909*	*-*	*1.954*	*0.262*	*-*		*0.8*	***[28]***
$HgSiAs_2$	*5.926*	*-*	*1.832*	*0.294*	*-*		*0.7*	***[28]***
$HgGeAs_2$	*5.966*	*-*	*1.858*	*0.287*	*-*		*0.2*	***[28]***

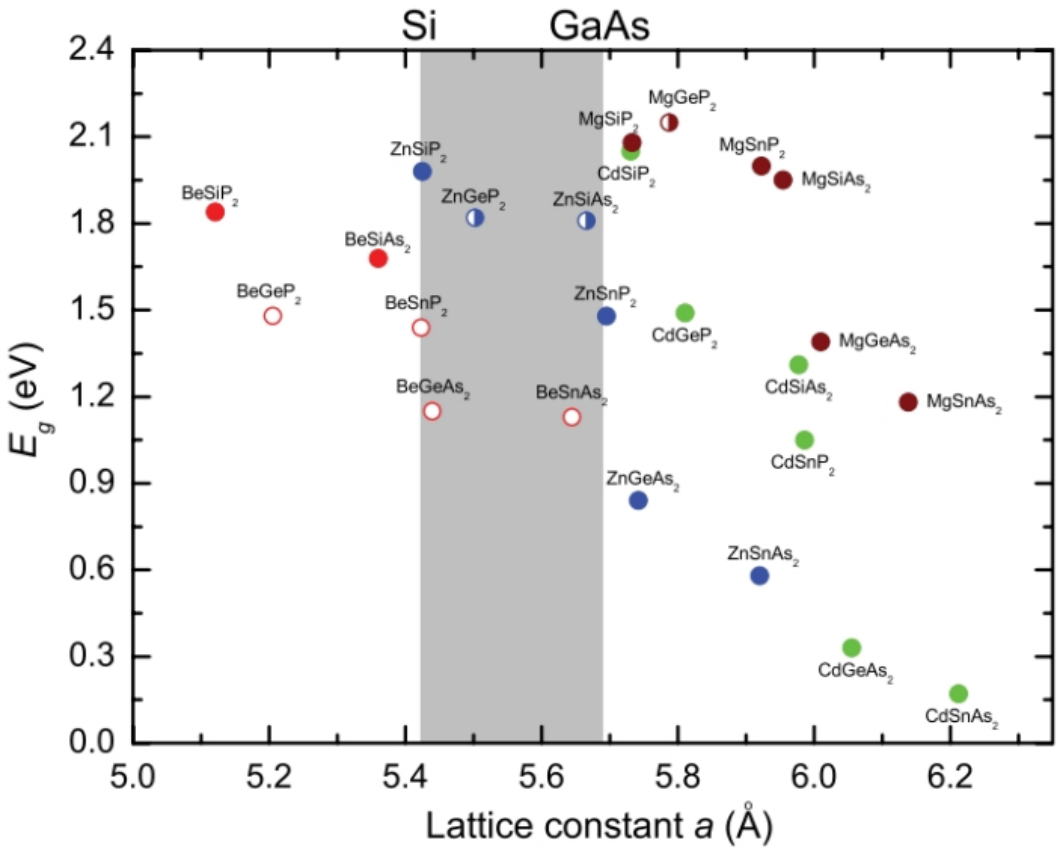


Figure. I.11. *l'énergie de gap fondamental versus le paramètre de maille pour quelques chalcopyrites de type* II-IV-V_2 ***[31].***

I.3.2. Les chalcopyrites de type III - III -V_2 et III_2-V- V

En plus de ces deux familles (*I-III-*VI_2) et (*II-IV-*V_2) **[10]**, il existe d'autres familles récemment étudiées par plusieurs chercheurs, comme les alliages ternaires ordonnés *II-IV* dits chalcopyrites de type (*III-III-*V_2) (figure I.12), théoriquement et expérimentalement analysés par *Zunger* et ses co-auteurs **[22, 33]**. Ainsi que les alliages ternaires ordonnés *III-V* appelés chalcopyrites de type (III_2-*V-V*) et (VI_2-*II-II*) étudiés aussi par Zunger **[22]** et Teng et al **[34], [11]**.

Le tableau I.8 présente une partie des chalcopyrites ternaires ordonnées de type *III-III-*V_2 et III_2-*V-V* citées et étudiées dans les littératures avec ces méthodes de croissance.

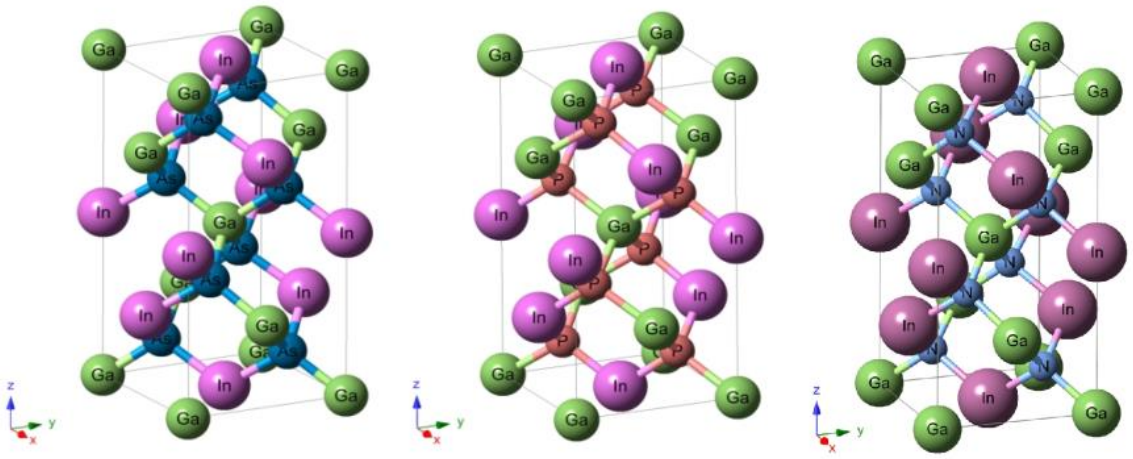


***Figure. I.12**. Représentation schématique des structures (de gauche à droite) du $GaInAs_2$,$GaInP_2$, $GaInN_2$*

***Tableau. I.8**. Quelques Ternaires de type* III-III-V_2 *ou* III_2-V-V *avec ces méthodes de croissance qui existe dans les littératures*

Composé	***Structure***	***Méthode de croissance***	***Substrat***	***Température °C***
$AlGaAs_2$	*CA*	*MOCVD et MBE*	*GaAs(100) et GaAs(110)*	*600-800*
$AlInP_2$	*CP*	*MOCVD*	*GaAs(001)*	*650-700*
$AlInAs_2$	*CP*	*MOCVD*	*InP(001)*	*600*
	CP	*MOCVD*	*GaAs(001)*	*650*
	CP	*MOCVD*	*GaAs(001)*	*640*
$GaInP_2$	*CP*	*MOCVD*	*GaAs(001)*	*650-700*
	CP	*MOCVD*	*GaAs(001)*	*600-630*
	CP	*MOCVD*	*GaAs(001)*	*600-700*
	-	*LPE*	*InP(110)*	*630*
	-	*MBE*	*InP(001)*	*400*
$GaInAs_2$	*CA*	*MBE*	*InP(110)*	*500*
	CP	*VLE*	*InP(001)*	*650-660*
Ga_2AsSb	*CA*	*MOCVD*	*InP(100)*	*550-680*
	CH	*MOCVD*	*InP(100)*	*600*
	CP	*MBE*	-	*540*

Tableau. I.9**. Le paramètre de maille **a** pour quelques ternaires chalcopyrites de type III-III-V_2 ou III_2-V-V* ***[11, 35].

ABC_2	a (Å)	ABC_2	a (Å)
$AlGaAs_2$	5.656	$AlGaP_2$	5.459
$InGaSb_2$	6.298	$InAlAs_2$	5.870
$InGaAs_2$	5.866	$InGaP_2$	5.672
$InAlP_2$	5.674	$AsPGa_2$	5.552
$SbAsGa_2$	5.884	$SbPGa_2$	5.787

Ce type de chalcopyrite occupe les positions de Wyckoff données dans le tableau (I.10) **[11].** Dans notre étude on s'est basé sur des chalcopyrites de type A^{II}-BV^{I}-$X_2{}^{V}$ qui sont: le $BeSiP_2$, $BeSiP_2$ pour examiner leurs propriétés optoélectroniques et voir si elles sont capables de les utiliser dans des cellules solaires photovoltaïques.

Tableau. I.10**. les positions de Wyckoff des structures chalcopyrites* ***[11].

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

I.3.3. Les chalcopyrites effectives (*Defect chalcopyrites*)

Tableau. I.11.** Quelques Chalcopyrites ternaires effectives connues* ***[49].

Phase N°	La phase ternaire	Les composés binaires
1	$A_2^{I}B^{II}C_4^{VII}(Ag_2HgI_4)$	$2A^{I}C^{VII}+B^{II}C^{VII}(2AgI+HgI_2)$
2	$A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}(ZnGa_2S_4)$	$A_3^{II}C^{VI}+B^{III}C^{VI}(ZnS+Ga_2S_3)$
3	$A_2^{II}B^{IV}C_4^{VI}(Zn_2GeS_4)$	$2A^{II}C^{VI}+B^{IV}C^{VI}(2ZnS+GeS_2)$
4	$A^{II}B^{IV}C_3^{VI}(ZnGeS_3)$	$A^{II}C^{VI}+B^{IV}C^{VI}(ZnS+GeS_2)$
5	$A_3^{III}B^{V}C_3^{VI}(Ga_3PSe_3)$	$A_3^{III}B^{V}+A^{III}C^{VI}(GaP+Ga_2Se_3)$
6	$A^{III}B^{V}C_4^{VI}$	$A_2^{III}C_3^{VI}\ B_2^{V}C_5^{VI}$

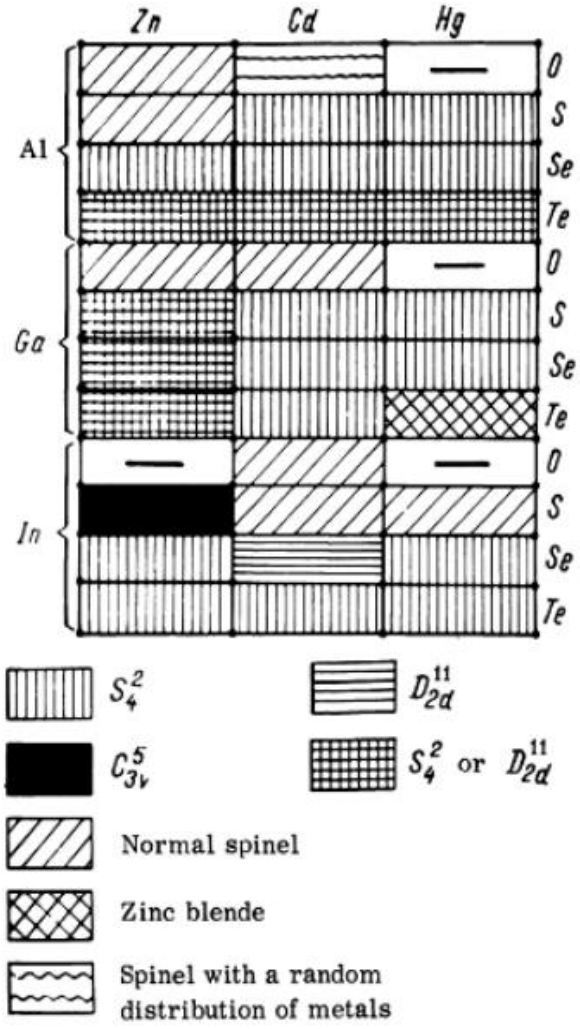


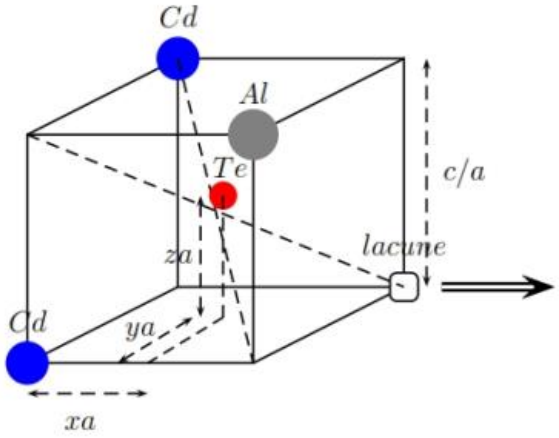
Figure. I.13*. Les groupes d'espace qui correspondent aux composés* $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$ ***[49].***

L*es* chalcopyrites effectives (*defect chalcopyrites*) de type *II-III₂-VI₄* ont été synthétisées pour la première fois par *Hahn et Klinlgler* (1950) **[50]**. On peut classer ces composés comme des dérivés de composés binaires $A^{II}\ B^{VI}$ avec des atomes de substitution dont les valences sont deux et trois **[51]**. La structure peut en effet être déduite par substitution successive dans la structure zinc blende . En doublant la structure sphalérite et en remplaçant deux atomes A^{II} par A^{I} et A^{III}, on obtient la structure chalcopyrite. A partir de cette cellule et si on remplace quatre atomes A^{I} par deux A^{II}, on obtient la maille $A^{II}B^{III}{}_2C^{VI}{}_4$. De cette façon, elle diffère de celle de la chalcopyrite par la présence de deux sites métalliques vacants **[49]**. Selon *Hahn*, la structure *thiogallate* avec des atomes métalliques en coordinence tétraédrique apparaît seulement lorsqu'il existe un anion ayant un important effet de polarisation sur ces atomes. L'ordre des cations et des lacunes induit un rapport c/a supérieur à 1, jusqu'à c/a = 2 pour le $CdAl_2Se_4$. Les lacunes des tétraèdres, qui sont relativement petites, sont déformées pour les séléniures.

L'existence de $I\,\bar{4}\,D_{2d}^{11}$ (par rapport à (I-$\bar{4}$2m)) avec ordre, s'explique par une distribution plus régulière des électrons entre différents plans du réseau, donnant ainsi un caractère plus proche de celui du Zinc-blende. Cette structure se caractérise par ces trois positions libres internes x, y et z (figure. I.14) **[11]**.

Tableau. I.12. *Les positions des structures chalcopyrites selon Wyckoff **[11]**.*

	x	y	z
$(I\bar{4}(S^2)_4)$	0	0	0
	0	0	1/2a
	0	1/2a	1/4a
	1/2a	1/2a	0
	x_a	y_a	z_a



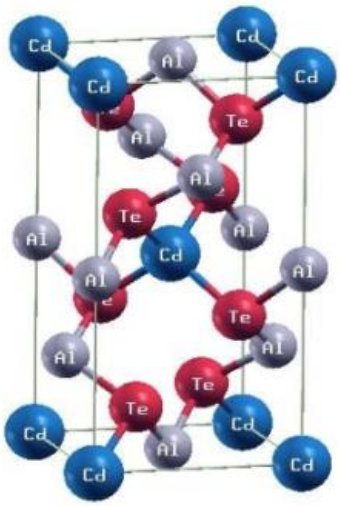


Figure. I.14. *Représentation graphique de la structure chalcopyrite effective ainsi que la distorsion c/a et les positions internes x, y et z selon la direction des axes x, y, z **[11]**.*

I.4. Conclusion

Les chalcopyrites sont des matériaux prometteurs dans plusieurs domaines et applications et surtout en cellule photovoltaïque, soit dans les cellules solaires à base des couches minces (*Thin film Solar cells*) comme le cas de Cu-III-VI_2, ou bien comme des matériaux absorbeurs dans des cellules solaires multi jonction (*MJ solarcells*) concernant la famille de *III-III-V2*. Dans cette étude on va essayer de calculer les propriétés optoélectroniques des ternaires chalcopyrites de la forme $BeXP_2(X = Si\ et\ Ge)$ avec la méthode FP-LMTO qui est basée sur la DFT, puis on va essayer d'exploiter ces propriétés dans des cellules solaires à multi jonction.

Références:

[1] *Wernicke et al, "Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties, and Applications", (livre), Pergamon press, 1975.*

[2] *Blum, A. N., Mokrovski, N. P., and Regel, A. R. (1950) Seventh All-union Conference on the Properties of Semiconductors, Kiev.*

[3] *Goryunova, N. A., and Obukhov, A. P. (1950) Seventh All-union Conference on the Properties of Semiconductors, Kiev.*

[4] *Welker, H. (1952) Z. Naturforsch. 11, 744.*

[5] *Goodman, C. H. L., and Douglas, R. W. (1954) Physica 20, 1107.*

[6] *Hahn, H. Frank, G., Kingler, W., Meyer, A., and Storger, G. (1953) Z. anorg. Chem. 271, 153.*

[7] *Goodman, C. H. L. (1957) Nature 179, 828.*

[8] *Böhm,O. Madelung,G. Huber,A. MacKinnon,A. Scharmann,E.-G. Scharme,"Physics of TernaryCompounds", Springer-verlag Berlin, (1985).*

[9] *Dheerendra Singh Yadav, Chakresh Kumar, "Opto-Electronics Properties of Chalcopyrite and Binary Solids: Ternary Chalcopyrite Semiconductor, Transition Metal Compounds", Lambert academic publishing, ISBN-13: 978-3848414161 (2012).*

[10] *Ouahida Aissaoui, " Etude des propriétés physiques des couches minces de structure chalcopyrite", Thèse Doctorat, Université de Annaba, (2011).*

[11] *Ouahrani Tarik, " Calcul des properties structurales, thermiques et optiques des composes chalcopyrites par la méthode FP-(L)APW ", Thèse de doctorat en physique, Université de Tlemcen,2011.*

[12] *N. A. Goryunova et al, Soviet. Phys. semiconductors* ***2*** *(1969) 1271-1274.*

[13] *D. S. Chemla, P. J. Kupecek, D. S. Robertson and H. C. Smith, Optics Communic. (1971) 29-31.*

[14] *G. D. Boyd, E. Buehler and F. G. Strorz, Appl. Phys. Letters.* ***18*** *(1971) 301-304.*

[15] *R. L. Byer, H. Kildal and R.S. Feigelson, Appl. Phys. Letters.* ***19*** *(1971) 237-240.*

[16] *David L. Jones, '' The Leaching of Chalcopyrite'', Thèse de doctorat, University of British Colombia, Vancouver 8, Canada, (1974).*

[17] *Hulmut Hermann ET Herbert Bucksch, ''Dictionary Geotechnical Engineering'' (page 212), ISBN: 978-3-642-41713-9 (Print), ISBN: 978-3-642-41714-6 (Online).*

[18] *Mohsen Manutchehr-Dancu, ''Dictionary of Gems and Gemology'' (page 151), ISBN: 978-3-540-72795-8 (Print), ISBN: 978-3-540-72816-0 (Online), (2009).*

[19] *Carmen Varea De Alvarez, ''Electronic structure of Diamond, Zincblende and chalcopyrite semiconductors'', Thèse, Inorganic Materials Research Division, Lawrence Berkeley Laboratory anddepartment of physics, University of California.*

[20] *Chahed Abbes, "Etude Ab-initio des propriétés structurales, électroniques et optiques des semiconducteurs chalcopyrites AgXY2 (X=Al, Ga, In et Y=S, Se, Te), thèse de doctorat d'état en physique, université de Sidi Bel Abbes, 2006.*

[21] *WanxiangFeng, Jun Ding, Di Xiao, and Yugui Yao, Phys. Rev. Lett. 106, 016402 – 2011*

[22] *J. E. Jaffe and Alex Zunger, Physical Review B, Vol 29, N° 4, p1882-1906, (1984).*

[23] *J. E. Jaffe and Alex Zunger, Physical Review B, Vol 30, N° 2 – p741, (1984).*

[24] *Olivier Brisson, ''Elaboration et caractérisation de monocristaux de AgGaX2(X = S, Se) pour l'optique non-linéaire dans l'infrarouge. Approche par simulation numérique de l'hydrodynamique*
dans la phase fluide'', Thèse de Doctorat, Université Bordeaux I, France, (1995).

[25] *Siebentritt. S, Rau. U, ''Wide-Gap chalcopyrite'', (Livre), Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2006).*

[26] *SelmaneEmna, ''Synthèse et caractérisation du ternaire chalcopyrite CuAlS2'', Mémoire en chimie Minérale, Université de Tunis II, (1992).*

[27] *J. E. Jaffe and Alex Zunger, Physical Review B, Vol 28, N° 10, p5822-5847,(1983).*

[28] *Marius Grundmann, (Livre), ''the Physics of Semiconductors, an Introduction Including Devices and Nanophysics'', Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2006.*

[29] *A. Miller, A. Mackinnon and D. Weair, Solid State Physics, Vol. 36, No. C, 1982, p. 119-175.*
[30] *Brian R. Pamplin et al, Prog. Crystal Growth Charact. 1979. Vol. 1, pp. 331-387, doi:10.1016/0146-3535(79)90002-9.*

[31] *V. L. Shaposhnikov et al, Physical Review B 85, 205201 (2012).*

[32] *S. C. Abrahams and J. L. Bernstein, J. Chem. Phys. 52, 5607 (1970).*

[33] *S.-H. Wei, L. G. Ferreira, J. E. Bernard and A. Zunger, Phys. Rev. B* ***42*** *(1990) 96229649.*

[34] *D. Teng, J. Shen, K. E. Newman and B.-L. Gu, J. Phys. Chem. Solids* ***30*** *(1991) 11091128.*

[35] *Chin-Yu Yeh et al, Physical Review B, Vol 43, N° 11, (1991).*

[36] *T.S. Kuan et al, Phys. Rev. Lett.54, 201 (1985).*

[37] *S. Yasuami et al, Phys. Lett. 52, 2031 (1988).*

[38] *A. G. Norman et al, Microscopy of semiconducting materials, edited by A. G. Gullis and P. A. Augustus, IOP conf. Proc. No. 87 p 77 (1986).*

[39] *A. Gomyo et al, Appl. Phys. Lett. 50 673 (1987) and Phys. Rev. Lett.60, 2645 (1988).*

[40] *P. Bellon et al, Appl. Phys. Lett. 52, 567 (1988).*

[41] *O. Ueda et Al, Jpn. J. Appl. Phys. 26, L1824 (1987).*

[42] *M. Kondow et al, J. Cryst. Growth 88, 291 (1988).*

[43] *H. Nakayama et H. Fujita, GaAs and related compounds, Proceedings of the 21th international*
symposuim, IOP Conf. Proc No 79 p-289 (1986).

[44] *Y. Matsui et al, Appl. Phys. Lett. 48, 1060 (1986).*

[45] *T. S. Kuan et al, Appl. Phys. Lett. 51, 51 (1987).*

[46] *M. A. Shahid et al, Phys. Rev. Lett.58, 2567 (1987).*

[47] *H. R. Jen et al, Appl. Phys. Lett. 48, 291 (1986).*

[48] *I. J. Murgatroyd et al, Proceeding of the 11th international congress on electron microscopy,*
Kyoto, Japan p-1497, (1986).

[49] *I. Berger and D. Prochuchan, ''Ternary diamon like semiconductors'' (livre), édité par Soviet*
Physics Semiconductors, Consultants Bureau -New York- London (1969).

[50] *V. H. Hahn and W. Klinlgler, Z. Anorg. Chem. 263 (1950) 177.*

[51] *E. Mooser and W. B. Pearson, J. Chem. Phys., 26:893 (1957).*

CHAPITRE II :

METHODES DE CALCULS

L'étude des matériaux, théorique et expérimentale, bénéficie depuis peu de l'apport précieux de la physique numérique qui a déjà fait ses preuves en science des matériaux. Qu'il s'agisse de tester les modèles théoriques, de prévoir les propriétés des matériaux ou d'examiner des phénomènes inaccessibles à l'expérience, la simulation numérique crée une « troisième voie » d'approche des problèmes, c'est l'expérience des théoriciens.

La physique de la matière condensée a pour objectif d'expliquer les propriétés électroniques des systèmes d'électrons en interaction et cela en se basant sur l'équation établie par Erwin Schrödinger en 1925 **[1]**. En fait, la connaissance des propriétés électroniques permet d'obtenir des informations sur les caractéristiques structurales, mécaniques, électriques, vibrationnelles, thermiques et optiques. Cependant, à cause du nombre très élevé des interactions, la résolution de l'équation de Schrödinger devient une tâche très difficile voire impossible. Pour cela, on fait appel à la simulation numérique dont le but est de simplifier la résolution de l'équation caractéristique du système à plusieurs particules.

Dans le cadre de cet objectif, les méthodes traditionnelles dans les théories des structures, en particulier la théorie de Born-Oppenheimer et de Hartree-Fock, l'approximation de Fermi-Thomas, la méthode $X\alpha$ de Slater, la théorie fonctionnelle de la densité DFT ainsi que d'autres approximations, seront mentionnées dans ce chapitre. Puisqu'on va travailler principalement avec la méthode FP-LMTO. On va consacrer une grande partie de ce chapitre à la description de cette méthode.

II.1. Introduction :

On peut voir un solide formé de noyaux et d'électrons provenant des atomes qui le constituent. Désignons les coordonnées des électrons par $r_1, r_2, \ldots$ et par $R_1, R_2, \ldots$ celles des noyaux. L'état stationnaire des particules est décrit par l'équation de Schrödinger :

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

où H est l'hamiltonien du cristal, Ψ sa fonction d'onde propre, E l'énergie du cristal (sa valeur propre). La fonction d'onde du cristal dépend des coordonnées de toutes les particules qui le composent

$$\Psi(r_1, r_2, \ldots; R_1, R_2 \ldots) = \Psi(r_i, R_\alpha) \qquad \text{(II.2)}$$

r_i représente les coordonnées généralisées des électrons et R_α , les coordonnées des noyaux.

L'opérateur hamiltonien comprend toutes les formes d'énergies, notamment :

1) l'énergie cinétique des électrons T_e :

$$T_e = \sum_i T_i = \sum_i (-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_i) \qquad \text{(II.3)}$$

où m est la masse de l'électron ; $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, *h* étant la constante de Planck ; $\Delta_i = \nabla_i^2$ est l'opérateur de Laplace pour le *n*-ième électron :

$$\Delta_i = \nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}$$

2) l'énergie cinétique des noyaux T_n :

$$T_n = \sum_\alpha T_\alpha = \sum_\alpha (-\frac{\hbar^2}{2M_\alpha}\Delta_\alpha) \qquad \text{(II.4)}$$

ou M_α étant la masse du noyau et $\Delta_\alpha = \frac{\partial^2}{\partial X_\alpha^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y_\alpha^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z_\alpha^2}$

3) L'énergie d'interaction des électrons (deux par deux) U_e :

$$U_e = \frac{1}{2}\sum_{i,j\neq i} \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 |r_i - r_j|} = \frac{1}{2}\sum_{i,j\neq i} U_{ij} \qquad \text{(II.5)}$$

4) L'énergie d'interaction des noyaux (deux par deux) U_n :

$$U_n = \frac{1}{2}\sum_{\alpha\neq\beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{4\pi\varepsilon_0 |R_\alpha - R_\beta|} = \frac{1}{2}\sum_{\alpha\neq\beta} U_{\alpha\beta} \qquad \text{(II.6)}$$

Z_α et Z_β sont les charges des noyaux α et β

5) L'énergie d'interaction entre noyaux et électrons U_{en} :

$$U_{en} = \sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{4\pi\varepsilon_0 |r_i - R_\alpha|} = \frac{1}{2}\sum_{i,\alpha} U_{i\alpha} \qquad \text{(II.7)}$$

6) L'énergie de toutes les particules dans un champ appliqué *V* :

$$V = V(r_1, r_2, ..., R_1, R_2, ...) \qquad \text{(II.8)}$$

L'hamiltonien d'un cristal soumis à l'action d'un champ *V* pourra donc être présenté sous la forme :

$$H = T_e + T_n + U_e + U_n + U_{en} + V \quad \text{(II.9)}$$
$$H\Psi = E\Psi$$

Les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant, ce qui rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile, car la mécanique quantique moderne ne dispose d'aucune méthode pour résoudre des problèmes concernant un grand nombre de particules, cela tient non seulement à des difficultés de calcul d'ordre technique, mais aussi à une impossibilité de fait, car dans $1cm^3$ d'un solide cristallin on trouve prés de 5.10^{22} atomes, ce qui mène à un nombre important de variables de l'ordre de 10^{24}.

En général, il n'est pas possible de résoudre ce système d'équations par le recours à des approximations. Ainsi, selon l'expression employée par P.A.M. Dirac en 1929 **[2]**, " tout progrès dans ces connaissances dépend essentiellement de l'élaboration de techniques d'approximation aussi précises que possible".

II.2. Approximation de la théorie fonctionnelle de la densité DFT:

II.2.1. Repères Historiques:

II.2.1.1. Approximation de Born-Oppenheimer :

L'approximation de Born-Oppenheimer, appelée aussi approximation adiabatique **[3]** tient compte de ce que le caractère du mouvement des particules légères (électrons) et lourdes (noyaux des atomes) est fort différent. Cependant, comme la masse des électrons est très faible devant celle des noyaux $(\frac{m_e}{m_p} = \frac{1}{1830})$, les temps caractéristiques des mouvements électroniques sont très courts devant ceux des mouvements ioniques et on peut faire l'hypothèse que les électrons répondent instantanément au mouvement des noyaux. Cette approximation permet de séparer les coordonnées des électrons et des noyaux et de simplifier ainsi l'équation de Schrödinger. L'hamiltonien du cristal peut alors être scindé en une partie électronique H_e ($H_e = T_e + U_e + U_{en} + U_n$) et une partie nucléaire H_n ($H_n = T_n + E(R)$), ce qui permet de présenter la fonction d'onde du cristal $\psi(r,R)$ sous la forme d'un produit de la fonction d'onde des noyaux $\chi(R)$ et celle des électrons $\psi_e(r,R)$:

$$\psi(r,R) = \psi_e(r,R)\ \chi(R) \quad \text{(II.10)}$$

La position des noyaux devient un paramètre et l'équation de Schrödinger est résolue pour un ensemble de positions fixées des noyaux. On a alors à résoudre le système d'équations suivant :

$$[T_e + U_e + U_{en} + U_n]\ \psi_e(r,R) = E(R)\ \psi_e(r,R) \quad \text{(II.11)}$$

$$[T_n + E(R)]\ \chi(R) = E\ \chi(R) \qquad \text{(II.12)}$$

où $E(R)$ est la fonctionnelle* d'énergie électronique qui définit ainsi la surface d'énergie potentielle des noyaux, dite de Born-Oppenheimer. L'approximation adiabatique est le premier pas vers la résolution de l'équation de Schrödinger.

II.2.1.2.Approximation de Hartree-Fock :

Les simplifications résultantes de l'approximation de Born-Oppenheimer réduisent le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger à celui du comportement des électrons.

En 1928,Hartree **[4]** fut le premier à proposer une méthode où il suppose qu'on peut substituer à un système d'électrons en interaction un système d'électrons indépendants. Ce résultat peut être atteint en faisant appel à la notion du champ self-consistent. Dans ce dernier, le mouvement d'un électron donné dépend du mouvement de tous les autres électrons, tout en influant à son tour sur leur mouvement; donc ces mouvements sont self-consistent. Dés lors, on peut faire usage d'une grandeur Ω_i représentant l'énergie de l'électron *i* dans le champ produit par tous les autres électrons. Compte tenu de son influence sur le mouvement de ces électrons, le

champ Ω_i est appelé champ self-consistent. Nous pourrons mettre l'hamiltonien H_e sous la forme :

$$H_e = \sum_i (-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_i) + \sum_i \Omega_i(r_i) + \sum_i (\sum_{i,\alpha} U_{i\alpha}) = \sum_i H_i \qquad \text{(II.13)}$$

où l'hamiltonien correspondant à l'électron *i* vaut :

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_i + \Omega_i(r_i) + U_i(r_i) \qquad \text{(II.14)}$$

$\Omega_i(r_i)$ représente l'énergie potentielle de l'électron *i* soumis à l'action du champ produit par tous les autres électrons, et $U_i(r_i)$ son énergie potentielle dans le champ produit par tous les noyaux du cristal. Puisque l'hamiltonien ne renferme plus de termes représentant les énergies d'interaction des électrons, la fonction d'onde du système électronique à la forme d'un produit de fonctions d'onde de chacun des électrons, et l'énergie de ce système est, par conséquent, égale à la somme des énergies de tous les électrons :

$$\psi_e(r_1, r_2, ...) = \prod_i \psi_i(r_i)$$
$$E_e = \sum_i E_i \qquad \text{(II.15)}$$

avec

$$H_i\psi_i = E_i\psi_i$$

Donc, la mise en œuvre de la notion du champ self-consistent permet de :

- réduire le système d'équation décrivant les électrons à un système d'équations se rapportant à un seul électron.
- considérer les électrons comme des particules indépendantes.

La forme sous laquelle se trouve $\Omega_i(r_i)$ est donnée par l'équation de Hartree :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi_i(r)+U_i(r_i,R_1,R_2,...)\psi_i(r)+[\frac{1}{2}\sum_{j\neq i}\int\left|\psi_j(r_j)\right|^2\frac{e^2 d\tau_j}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}}]\psi_i(r)=E_i\psi_i(r)$$

donc (II.16)

$$\Omega_i(r_i)=\frac{1}{2}\sum_{j\neq i}\int\left|\psi_j(r_j)\right|^2\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\left|r_i-r_j\right|}d\tau_j$$

Le sens physique de cette dernière équation est le suivant : $(e\left|\psi_j(r_j)\right|)^2$ représente la densité de charge du nuage électronique de l'électron *j* situé en un point de coordonnée r_j ; le produit $(e\left|\psi_j(r_j)\right|)^2 d\tau_j$ est l'élément de la charge électrique qui détermine le potentiel au point r_i. En intégrant par rapport à toutes les coordonnées de l'électron *i* avec l'électron *j* « diffus dans l'espace ».

En 1930, Fock **[5]** a montré que la fonction d'onde de Hartree (II.16) viole le principe d'exclusion de Pauli parce qu'elle n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques. Il a proposé de corriger ce défaut en ajoutant un terme supplémentaire non local d'échange qui complique considérablement les calculs. La fonction d'onde $\psi_e(r_1,r_2,...,r_N)$ est alors remplacée par un déterminant de Slater des fonctions d'onde mono électroniques qui est antisymétrique par rapport à l'échange, il est donné par :

$$\psi_e(q_1,q_2,...)=\frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix}\psi_1(q_1) & \psi_1(q_2) & ... \\ \psi_2(q_1) & \psi_2(q_2) & ... \\ ... & ... & ...\end{vmatrix} \quad \text{(II.17)}$$

où *N* est le nombre d'électrons et q_i représente une combinaison de quatre variables x_i, y_i, z_i, s_i. L'expression définissant l'énergie E_i est donnée par l'équation de Hartree-Fock :

$$E_i=\int\psi_e(q_1,q_2,...)[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_i+U_i(r_i+...,R_1,R_2,...)]\,\psi_e dq_e+\frac{1}{8\pi\varepsilon_0}\sum_{j\neq i}\psi_e^*(q_1,q_2,...)\frac{e^2}{r_{ij}}\psi_e(q_1,q_2,...)dq_e \quad \text{(II.18)}$$

dq_e représente un élément de volume dans l'espace de configuration du système d'électrons comprenant la variable spin électronique ; une intégration par rapport à dq_e représente donc une intégration par rapport aux coordonnées et une sommation par rapport aux spin variables de tous les électrons. L'approximation de Hartree-Fock conduit à de bons résultats, notamment en physique moléculaire. Cependant, elle donne toujours une borne supérieure à l'énergie et ne tient pas compte des effets de corrélations électroniques. Le traitement des systèmes étendus comme les solides restes difficiles. On peut l'améliorer en incluant des effets de corrélation au-delà de l'approximation: c'est ce qu'on appelle l'interaction de configurations. Cette méthode conduit, en principe, à une fonction d'onde exacte mais elle est extrêmement coûteuse car le nombre de configuration s'augmente très rapidement avec le nombre d'électrons. Elle ne peut donc traiter que des systèmes avec peu d'électrons comme des petites molécules. La, méthode de Hartree-Fock reste donc un point de repère indispensable.

II.2.1.3.Approximation de Thomas-Fermi :

Peu après l'article original de Schrödinger, Thomas et Fermi **[6-7]** ont proposé une méthode alternative de résolution de l'équation de Schrödinger basée sur la seule densité électronique $\rho(r)$. La méthode Thomas-Fermi fait l'hypothèse que les mouvements des électrons sont décorrélés et que l'énergie cinétique peut être décrite par une approximation locale basée sur les résultats pour les électrons libres (proportionnelle à $[\rho(r)]^{\frac{3}{5}}$). Un peu plus tard, Dirac **[8]** a proposé que les effets d'échange soient pris en compte en incorporant un terme venant de la densité d'énergie d'échange dans un gaz homogène d'électrons. L'approximation Thomas-Fermi est assez rudimentaire. Par exemple, elle n'autorise pas la formation de molécules. Elle a été néanmoins appliquée avec succès dans le domaine de la physique des plasmas.

II.2.1.4. La méthode $X\alpha$ de Slater:

La méthode $X\alpha$ de Slater formulée en 1951**[9]** est généralement prise comme une forme simplifiée de la DFT. Elle fut développée comme une solution approchée aux équations de Hartree-Fock. Dans cette méthode, l'énergie d'échange dans l'approche Hartree-Fock est donnée par :

$$E_{x\alpha}[\rho] = -\frac{9}{4}\alpha\left(\frac{3}{4\pi}\right)\int \rho^{\frac{4}{3}}(r)d^3r \qquad \text{(II.19)}$$

L'énergie d'échange $E_{x\alpha}[\rho]$ est donnée ici comme une fonctionnelle de la densité électronique ρ et contient un paramètre ajustable. Ce paramètre α a été optimisé empiriquement pour chaque atome **[10-12]** et sa valeur se situe entre 0,7 et 0,8 pour la plupart des atomes. Pour le gaz d'électrons homogène, sa valeur est exactement $\frac{2}{3}$ **[13]**.

Avec la méthode $X\alpha$, Slater **[9]**a permis d'exprimer l'énergie et le potentiel par une fonction proportionnelle à la puissance $\frac{1}{3}$ de la densité électronique $\rho(r)$. Le potentiel (dit de Kohn-Sham-Gáspár**[13]**) est donné par :

$$Vx(r) = \frac{2}{3} 6\alpha \left[\frac{3}{4\pi}\rho(r)\right]^{\frac{1}{3}} \qquad \text{(II.20)}$$

Deux points essentiels sont soulevés par cette expression. Premièrement la simplicité de ce potentiel par rapport à la méthode de Hartree-Fock, simplicité due au fait qu'il est local. Deuxièmement, il a été démontré **[14]** qu'il contient une partie de la corrélation, d'ou sa supériorité par rapport à la méthode Hartree-Fock. Considérant cette méthode comme une véritable pré-DFT, elle a eu le mérite de donner la possibilité de conduire des calcules sur des systèmes physiques réels (dont des métaux et alliages magnétiques) avec des temps de calculs raisonnables dans le contexte des ordinateurs des années 60 et 70.

Tous ces travaux ont été essentiels au développement de la théorie fonctionnelle de la densité DFT que nous allons présenter maintenant.

II.3. Développement de la théorie fonctionnelle de la densité DFT :

Les méthodes traditionnelles dans les théories de la structure électronique de la matière, en particulier la théorie de Hartree-Fock et les méthodes dérivées de ce formalisme, se fondent sur une fonction d'onde multiélectronique. L'objectif principal de la DFT est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par une densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs. La théorie fonctionnelle de la densité (DFT) offre ainsi des perspectives intéressantes puisque, en principe, elle permet d'obtenir la densité électronique et l'énergie totale du système de façon exact. L'utilisation de la densité électronique est intéressante car elle ne dépendue des 3 coordonnées spatiales ou, à la limite, de 6 coordonnées si l'on considère deux populations de spins ($\uparrow et \downarrow$) pour permettre la description des systèmes magnétiques. En revanche, si l'on s'en tient à la description d'un système avec une fonction d'onde à plusieurs électrons, pour *N* électrons celle-ci dépendrait de 3*N* variables pour un système sans spin, et de 6*N* variables pour un système magnétique, tâche impraticable. La DFT donne dans une grande majorité de cas des résultats très satisfaisants tant dans la comparaison avec l'expérience que pour l'existence de son aspect prédictif qui lui confère ainsi une force supplémentaire; elle trouve ses origines dans le modèle développé par Thomas**[6]**et Fermi **[7]** à la fin des années 1920. Néanmoins il faudra attendre le milieu des années 1960 et les contributions de Pierre Hoedberg, Walter Kohn **[15]** et Lu Sham **[16]** pour que soit établi le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle.

En 1964, Hohenberg et Kohn **[15]**ont démontré les théorèmes suivants sur lesquels s'appuie la DFT :

Premier Théorème : L'énergie totale de l'état fondamental *E* est une fonctionnelle unique de la densité des particules $\rho(r)$ pour un potentiel externe $V_{ext}(r)$ donné, c'est-à-dire que si le potentiel externe change, la densité change aussi :

$$E = E[\rho(r)] = \int V_{ext}(r)\rho(r)dr + F[\rho(r)] \qquad (II.21)$$

Le terme $\int V_{ext}(r)\rho(r)dr$ représente l'interaction noyaux – électrons. Cela signifie que toutes les propriétés du système peuvent être complètement déterminées si l'on connaît la densité électronique de l'état fondamental.

$F[\rho(r)]$ est la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn. C'est une fonction universelle de la densité électronique $\rho(r)$ qui contient les contributions cinétiques et coulombiennes à l'énergie. Elle est universelle dans le sens où elle ne dépend pas du potentiel externe qui agit sur le système ; elle est donnée par :

$$F[\rho] = T[\rho(r)] + \frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0}\int \frac{\rho(r')\rho(r)}{|r-r'|}d^3r' + E_{xc}[\rho(r)] \qquad (II.22)$$

$T[\rho(r)]$: est l'énergie cinétique des électrons,

$\frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0}\int \frac{\rho(r')\rho(r)}{|r-r'|}d^3r'$: est le terme électrostatique de Hartree.

Cette fonctionnelle n'est pas connue de manière exacte à cause du troisième terme de l'équation (II.22) $E_{xc}[\rho(r)]$. E_{xc} (l'énergie d'échange corrélation) apparaît comme la différence entre la vraie énergie cinétique et celle d'un gaz d'électrons sans interaction d'une part, et la différence entre la vraie énergie d'interaction et celle de Hartree d'autre part, comprenant ainsi toutes les contributions multi corps. On remarquera que, de ce fait, une légère complication provenant du fait que le terme $E_{xc}[\rho(r)]$ contient une portion de l'énergie cinétique et ne correspond, par conséquent, pas à $E_x + E_c$. $E_{xc}[\rho(r)]$ représente notre ignorance du système réel et son évaluation est à la base de la solution du problème à une particule des méthodes modernes de calculs *ab initio*. Par conséquent, dans sa formulation, la DFT est exacte puisque tous les effets multi corps sont sous-jacents du terme $E_{xc}[\rho(r)]$. Néanmoins, nous n'avons pas encore l'outil pour résoudre le problème tant qu'on n'a pas le moyen d'évaluer $E_{xc}[\rho(r)]$. Un aspect essentiel du premier théorème est que l'énergie

totale et les propriétés physiques qui en découlent sont indépendantes de la base de fonctions d'onde utilisée pour construire la densité.

Second Théorème : Principe vibrationnel* : la fonctionnelle $E[\rho(r)]$ atteint son minimum, selon les variations de $\rho(r)$, quand la densité atteint sa valeur à l'état fondamental :

$$E_0 = \min_{\rho} E[\rho(r)] \qquad \text{(II.23)}$$

La valeur minimale de $E[\rho(r)]$est l'énergie de l'état fondamental. Le second théorème montre que l'énergie apparaît comme une fonctionnelle de la densité, et que pour tout potentiel extérieur, *la densité qui minimise cette fonctionnelle est la densité exacte de l'état fondamental.*

Les deux théorèmes proposés par Hohenberg et Kohn permettent de déplacer le problème posé par la résolution d'une équation de Schrödinger multiélectronique. En effet, la méthode DFT nous enseigne que si la forme de la fonctionnelle est connue, il est relativement aisé, pour un potentiel externe donné, de déterminer l'énergie de l'état fondamental. Le problème qui se pose est alors la formulation de la fonctionnelle $F[\rho(r)]$.

Dans ce but, En 1965, Kohn et Sham (KS) **[16]** ont utilisé les propriétés vibrationnelles pour obtenir une prescription pour déterminer l'énergie de l'état fondamental. Ils ont écrit l'énergie totale (écrite pour un atome avec une généralisation évidente pour les molécules et les solides) comme suit:

$$E(\rho) = T_s(\rho) + E_H(\rho) + E_{ii}(\rho) + E_{xc}(\rho) + \int \rho(r) V(r) d^3 r \quad \text{(II.24)}$$

$$E(\rho) = T_s(\rho) + E_H(\rho) + E_{ii}(\rho) + E_{xc}(\rho) + E_{ei}(\rho) \quad \text{(II.25)}$$

Où $T_s(\rho)$: dénote l'énergie cinétique d'une particule.

$E_{ei}(\rho)$: est l'énergie d'interaction coulombienne entre électrons et noyau.

$E_{ii}(\rho)$: provient de l'interaction d'un noyau avec un autre.

$E_H(\rho)$: est la composante de Hartree de l'énergie.

Si E_{xc} est connu, l'énergie peut être calculée. Cependant E_{xc} est inconnu.

II.3.1. Méthodes Approximative pour calculer l'énergie d'échange et de corrélation :

Dans l'approche de Kohn Sham toute la complexité du problème à N corps est rejetée dans E_{xc} qui contient les effets des interactions électron-électron au delà du terme de Hartree. La forme explicite de E_{xc} comme fonctionnelle de la densité n'est pas connue ; on doit donc recourir aux approximations. La plus simple consiste à supposer que $E_{xc}[\rho]$ est une fonctionnelle locale de la densité (LDA), c'est-à-dire :

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

La fonction ε_{xc}^{LDA} est alors la densité d'énergie d'échange et de corrélations d'un gaz d'électrons homogène de densité ρ **[17].**Par construction, cette approximation est d'autant plus précise que la densité $\rho(r)$ varie lentement.

Une généralisation naturelle de cette approximation est obtenue en écrivant que la densité d'énergie d'échange-corrélation ne dépend pas seulement de la densité locale, mais aussi de son gradient :

$$E_{xc}^{GGA}=\int d^{3}r\rho(r)\varepsilon_{xc}^{GGA}(\rho(r),\nabla\rho(r)) \qquad \text{(II.27)}$$

C'est l'approximation du gradient généralisé (GGA). Cette approximation devrait être moins critique que la LDA dans les systèmes où la densité électronique ne varie pas lentement. Notons que l'approximation de la GGA est moins universelle que la LDA dans le sens où il existe une définition unique de ε_{xc}^{LDA}.

II.3.1 .1. Approximation de Hedin et Lunqdvist :

L'approximation de Hedin et Lunqvist**[18]** est plus utilisée pour déterminer séparément les termes d'échange et de corrélation. Ainsi, le terme d'échange est donné par :

$$\varepsilon_{x}=-\frac{3e^{2}}{4\pi}\left(3\pi^{2}\rho\right)^{1/3}=-\frac{3e^{2}}{4\pi\alpha r_{s}} \qquad \text{(II.28)}$$

où r_s est le paramètre d'un gaz d'électrons vérifiant la condition :

$$\frac{4\pi}{3}\left(r_{s}a_{b}\right)^{3}=\frac{1}{\rho(r)} \qquad \text{(II.29)}$$

Le terme du potentiel d'échange prend la forme suivante :

$$V_{x}(r_{s})=\varepsilon_{x}(r_{s})-\frac{d\varepsilon_{x}(r_{s})}{dr}=\frac{4}{3}\varepsilon_{s}(r_{s}) \qquad \text{(II.30)}$$

L'énergie de corrélation de Hedin-Lunqdvist est exprimée comme :

$$\varepsilon_c(r_s) = -\frac{Ce^2}{2}\left[\left(1+x^3\right)\log(1+\frac{1}{x}) + \frac{x}{2} - x^2 - \frac{1}{3}\right] \qquad \text{(II.31)}$$

Le potentiel de corrélation est donné par :

$$V_c(r_s) = \varepsilon_c(r_s) - \frac{r_s}{3}\frac{d\varepsilon_c(r_s)}{dr_s} = -\frac{Ce^2}{2}\log(1+1/x) \qquad \text{(II.32)}$$

II.3.1.2. Approximation de Ceperley et Alder :

Dans cette approximation l'énergie $\varepsilon_x[\rho(r)]$ est considérée comme étant l'énergie de Dirac :

$$\varepsilon_x[\rho(r)] = -C_x(\rho(r))^{1/3} \qquad \text{(II.33)}$$

avec

$$C_x = \frac{3}{4}(\frac{3}{\pi})^{\frac{1}{3}} \qquad \text{(II.34)}$$

ce qui donne :

$$V_x = \frac{1}{4\pi}\left(3\pi^2\rho(\mathbf{r})\right)^{1/3} \qquad \text{(II.35)}$$

L'énergie de corrélation $\varepsilon_c[\rho(r)]$ est para métrisée par Pardew et Zunger**[19]** par l'estimation exacte de Monte-Carlo.

ainsi en posant : $r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho(r)}\right)^{1/3}$ on a :

1. pour $r_s \langle 1$:

$$V_c = 0.0311\ \ln(r_s) - 0.0583 + 0.0013\, r_s\ \ln(r_s) - 0.0084\, r_s \qquad \text{(II.36)}$$

2. pour $r_s \geq 1$:

$$V_c = -0.1423\ \frac{1+1.2284\sqrt{r_s} + 0.4445 r_s}{\left(1+1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334\right)^2} \qquad \text{(II.37)}$$

II.3.2. Equations de Kohn et Sham :

Kohn et *Sham* **[16]** ont écrit la densité électronique comme étant la somme des densités des particules indépendantes. Ils montrent que la densité exacte est donnée par la solution self-consistent des équations de Schrödinger d'une seule particule. Ces équations de Kohn et Sham (KS) sont données comme suit :

$$\{T + V_{ei}(r) + V_H(r) + V_{XC}(r)\}\varphi_i(r) = \varepsilon_i\varphi_i(r) \qquad \text{(II.38)}$$

où la densité est donnée par la somme des orbitales occupées :

$$\rho(r) = \sum_{occup} \varphi_i^*(r)\varphi_i(r) \qquad \text{(II.39)}$$

Où φ_i sont les orbitales de la particule, ε_i sont les valeurs propres correspondantes, T est l'opérateur de l'énergie cinétique, V_{ei} est le potentiel de Coulomb dû au noyau atomique, V_H est le potentiel de Hartree, et V_{XC} est le potentiel d'échange et de corrélation. Les deux derniers potentiels V_H et V_{XC} s'écrivent en fonction de ρ :

$$V_H(r) = e^2 \int d^3r' \frac{\rho(r')}{|r - r'|} \qquad \text{(II.40)}$$

et

$$V_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}(\rho)}{\delta \rho(r)} \qquad \text{(II.41)}$$

Dans les solides, le théorème de *Bloch* facilite les calculs de la *DFT*, car la densité de charge a la même périodicité que le réseau, ainsi que l'hamiltonien de Kohn et Sham pour une seule particule. Les orbitales de *K-S* avec différents moments de Bloch sont couplées indirectement par la densité, laquelle dépend du potentiel. Dans les calculs basés sur la *DFT*, les équations de *K-S* d'une seule particule peuvent être résolues séparément sur un ensemble de points dans la zone de Brillouin, et les orbitales qui en résultent sont utilisées dans la construction de la densité de charge.

II.3.3. La self-consistance dans les calculs de la DFT :

La puissance du théorème de *Hohenberg*et *Kohn*réside dans le fait que l'énergie est vibrationnelle. La vraie densité de l'état fondamental est celle qui minimise l'énergie. La densité de charge est obtenue en utilisant l'équation (II.39) **[20]**, et la densité de charge de la $(i+1)^{ième}$ itération a la forme suivante :

$$\rho_{ent}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{ent}^{i} + \alpha\rho_{sort}^{i} \qquad \text{(II.42)}$$

oùα est le paramètre de mixage. Si α est suffisamment petit, les itérations convergent. Cependant, le rayon de convergence devient rapidement petit quand la dimension de la cellule unité augmente, particulièrement pour les systèmes métalliques. Plusieurs techniques de calcul ont été mises en évidence, parmi lesquelles on trouve la méthode de *Broyden* (1965)**[21]** qui s'effectue selon le schéma de la figure (II.1). Ce processus commence par une superposition des densités atomiques pour construire la densité cristalline initiale $\rho^{ent}(r)$, cette densité est utilisée par la suite pour calculer le potentiel *V(r)* qui est utilisé dans la résolution des équation de *Kohn* et *Sham* d'une seule particule et la détermination de l'énergie de Fermi. Après cette étape, une nouvelle densité de sortie doit être crée et testée suivant certaines conditions de convergence. Alors, si cette densité obéit à ces conditions on s'arrête ; sinon on mixe les densités de sortie et d'entrée suivant l'équation (II.42) et le processus se répète jusqu'à la convergence.

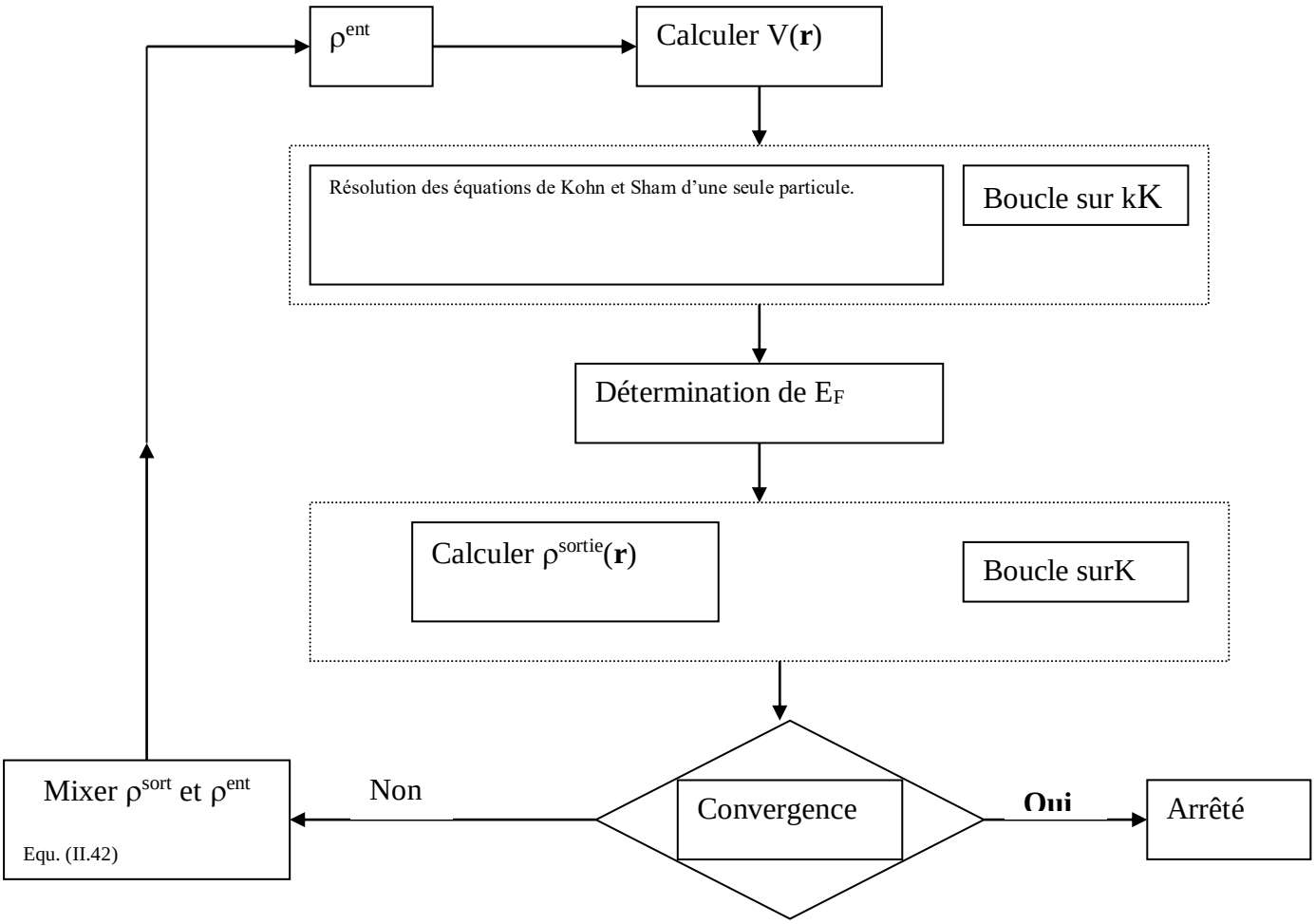


Figure II.1: *Le cycle self-consistent dans le calcul de la fonctionnelle de densité.*

II.3.4.Les systèmes à spin polarisé :

Dans la généralisation de la DFT pour les systèmes à spin polarisé, la densité de charge $\rho(r)$ est décomposée en deux densités de spin haut et bas :

$$\rho(r) = \rho_{\uparrow}(r) + \rho_{\downarrow}(r) \quad \text{(II.43)}$$

L'énergie totale devient une fonctionnelle variationnelle des deux densités de spin :

$$E = E[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] \quad \text{(II.44)}$$

$$\left\{T + V_{ei}(r) + V_H(r) + V_{xc,\sigma}(r)\right\}\varphi_{i\sigma}(r) = \varepsilon_{i\sigma}\varphi_{i\sigma}(r) \quad \text{(II.45)}$$

Où σ est l'indice du spin et:

$$\rho_{\sigma}(r) = \sum_{occ} \varphi^{*}_{i\sigma}(r)\,\varphi_{i\sigma}(r) \quad \text{(II.46)}$$

Le potentiel d'échange et de corrélation est donné par : $V_{xc,\sigma} = \dfrac{\delta E_{xc}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}]}{\delta \rho_{\sigma}(r)}$ (II.47)

L'expression de l'énergie totale devient alors:

$$E[\rho] = E_{ii}[\rho] + \sum_{occ} \varepsilon + E_{xc}\left[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}\right] - \frac{1}{2}\int \rho(r) V_H(r) d^3r - \int \left(\rho_{\uparrow}(r) V_{xc,\uparrow}(r) + \rho_{\downarrow}(r) V_{xc,\downarrow}(r)\right) d^3r \quad \text{(II.48)}$$

Ces équations sont résolues d'une manière self consistante comme dans le cas où on n'a pas de polarisation de spin. Les différences sont :

- La densité consiste en deux densités de spin,
- Il y a séparation des orbitales de KS des deux composantes de spin et deux ensembles d'équations à une particule doivent d'être résolus pour les obtenir.

La décomposition de la densité électronique en deux densités se ramène toujours à la même résolution des équations de Kohn et Sham comme dans le cas de spins non polarisés.

II.3.5. classification des méthodes de description de la structure électronique basée sur la DFT :

En fonction des représentations qui sont utilisées pour décrire la densité, du potentiel et des orbitales Kohn-Sham, on peut créer une classification des méthodes de description de la structure électronique basées sur la DFT. Ainsi, on effectue de nombreux choix dans le but de minimiser le coût en temps machine et humain, tout en maintenant un niveau de précision élevé sur les résultats obtenus.

On peut ainsi présenter le schéma (figure II.2) comme un arbre sur les possibilités de traitement DFT, tous issus de la même base. Dans cette thèse, les calculs ont été principalement effectués selon une approche, la méthode d'orbitale Muffin Tin linéaire avec un potentiel total FP-LMTO. Il existe d'autres méthodes plus rapides et plus simples comme l'onde sphérique augmentée (ASW) ou la méthode d'onde plane linéairement augmentée (LAPW), qui ont été également employées pour l'étude des matériaux. Cependant, ces approches calculatoires sont habituellement fiables quand elles sont appliquées à des matériaux cristallins à haute symétrie et forte compacité.

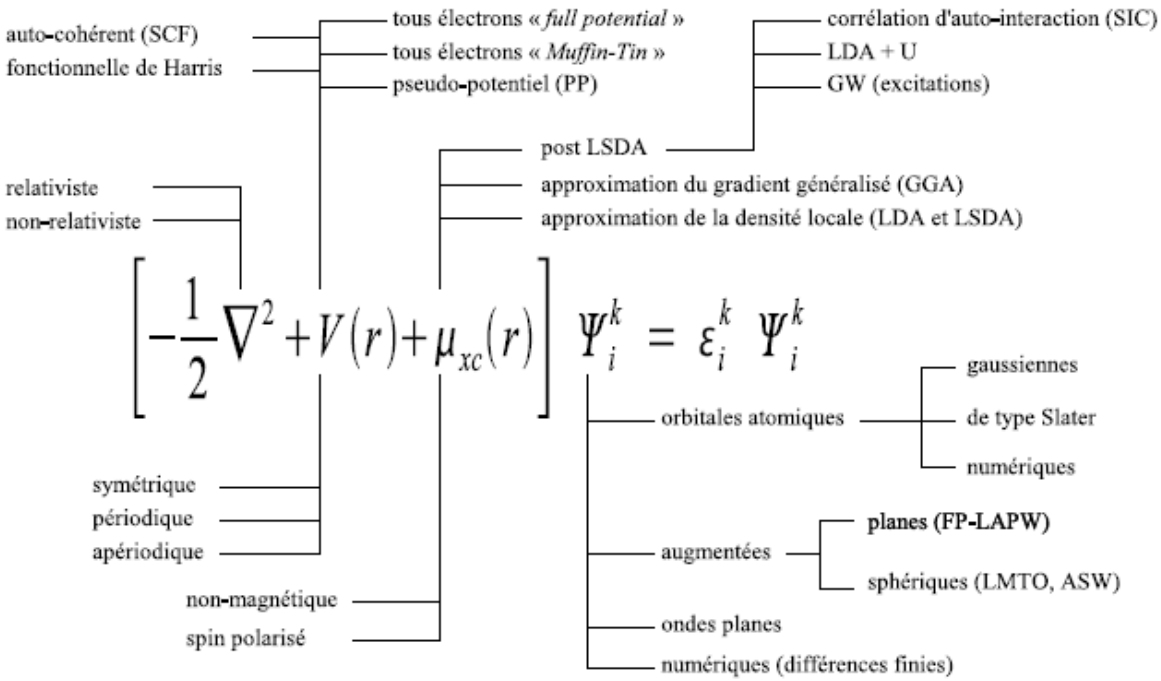


Figure II. 2 : Représentation schématique de différentes méthodes de calcul basées sur la DFT**[103]**

II.4. La méthode utilisé « Full PotentialLinear Muffin Tin Orbital : FP-LMTO » :

Le progrès récent dans le calcul de la structure électronique des atomes, molécules et des solides a montré que nous sommes en mesure de pouvoir prévoir les propriétés physiques et chimiques des systèmes à plusieurs particules avec fiabilité et sans calcul excessif. Parmi les approches importantes qui fournissent des informations utiles sur des systèmes continus on trouve la méthode LMTO (Linear muffin-tin orbital) qui sera utilisée dans notre travail. Dans cette méthode le potentiel self-consistent utilisé est basé sur l'approximation de la densité local (LDA)

pour le calcul de l'énergie d'échange et de corrélation utilisé dans la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Historiquement, les méthodes MTO (Muffin-tin orbitals) ont été utilisées depuis longtemps dans les calculs ab initio de la structure électronique de la matière condensée. Au cours des années, plusieurs méthodes (MTO) ont été conçues et développées. Le but final est de trouver une méthode qui soit précise, fiable et efficace pour calculer la structure de bande et les propriétés des cristaux.

En conséquence de l'augmentation rapide des moyens de calcul suivis par le développement des codes informatiques, les méthodes *ab- initio* de la structure électroniques peuvent traiter des problèmes de plus en plus compliqués, étroitement liés aux applications, avec une exactitude suffisamment élevée. Au cours des trois dernières décennies, la méthode LMTO(Linear Muffin-Tin Orbitals) **[23-30]** a été l'une des plus communément utilisée dans les calculs de la structure électronique. Pour Augmenter le nombre de systèmes auxquels la méthode de LMTO peut être appliquée, y compris les systèmes avec une basse symétrie, un certain nombre de techniques ont était développé **[31-36]**, parmi lesquels on trouve la méthode FP-LMTO (Full PotentialLinear Muffin Tin Orbitals).Cette approche est caractérisée par deux points :

- L'utilisation des fonctions de base d'atome centré qui sont définies par le moment angulaire, construites en dehors des fonctions de Hankel.
- L'utilisation de l'augmentation pour introduire les détails atomiques dans les fonctions de base à proximité de chaque noyau.

Globalement, le raisonnement de cette approche est de construire les fonctions de base qui ressemblent beaucoup aux fonctions d'ondes du début. Pour la méthode (LMTO), l'équilibre est sans aucun doute positif si l'approximation de la sphère atomique (ASA) est employée. Le potentiel d'un électron est modélisé par une superposition de potentiels sphériques à l'intérieur des sphères chevauchées. Là où cette approximation est applicable, la méthode (LMTO-ASA) est vraisemblablement le procédé le plus efficace pour résoudre les équations de la fonctionnelle de la densité à un degré d'exactitude raisonnablement élevé. Cependant, le potentiel total (FP : Full-Potential) dépasse (ASA) ; ceci est dû au changement de l'énergie totale lié aux déformations des phonons et aux relaxations atomiques, surtout sur une surface ou autour d'une impureté. Puisque les énergies liées à de telles déformations ne sont pas fiables, la question du calcul des forces sur les atomes ne se pose même pas. Cependant les forces sont des conditions nécessaires dans les calculs. Pour plus d'efficacité, les fonctions de base de la méthode (LMTO) sont modifiées de telle sorte que l'ensemble de base soit plus petit et l'effort pour une intégration numérique des éléments de la matrice du potentiel plus réduit. En même temps, une reformulation du procédé

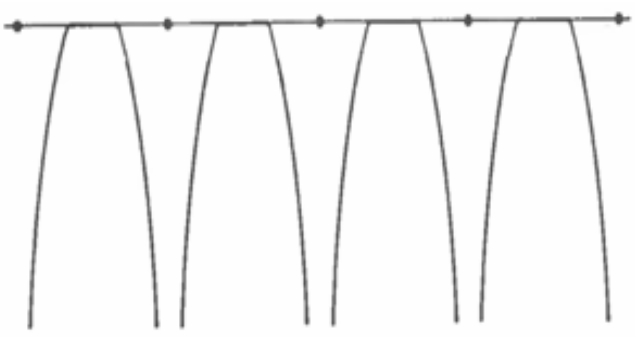
d'augmentation est exigée, puisque le développement de la constante de structure ne peut être employé pour les fonctions modifiées. Par exemple Methfessel **[34]** a développé la méthode FP-LMTO en considérant un lissage des fonctions de Hankel « Augmented Smooth Hankel functions » qui jouent le rôle des fonctions enveloppes de la méthode LMTO.Par contre, Savrasov**[37]** a considéré les fonctions de Hankel avec l'introduction des transformées de Fourier pour le calcul dans les régions interstitielles.

Les généralisations de FP à ASA – LMTO ont été utilisés avec succès pour le calcul de diverses propriétés des solides : structure d'équilibre **[38,39]**, dynamique du réseau **[40-44]**, interaction d'électron phonon **[45,46]**, magnétisme **[47-50],** réponse diélectrique **[50]**, et topologie de la surface du Fermi **[51]**.

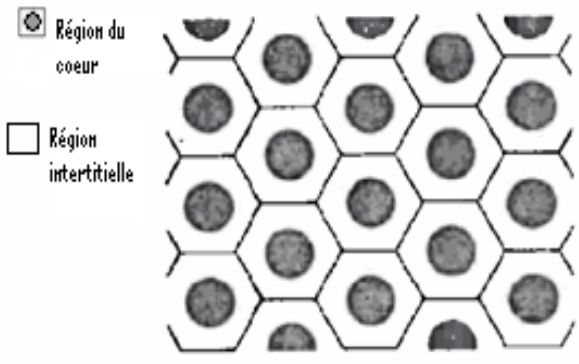
II.4.1. Approximation de muffin-tin :

L'approximation muffin-tin est introduite principalement pour décrire un potentiel cristallin, elle se réfère aux sphères atomiques non superposées qui décrivent bien les structures solides compactes comme les structures cubiques faces centrées, cubiques centrées ou hexagonales compactes des métaux et des alliages. Il est évident que dans ces structures spécifiques, les espaces interstitiels résiduels sont très faibles. Cependant, les propriétés doivent être calculées de manière explicite à coté de la région intra-atomique. Ceci est effectué au moyen des ondes planes comme dans la méthode FP-LAPW (Full-potentialLinearizedAugmented Plane Wave) **[51]** qui, malgré sa grande précision, reste très coûteuse en temps de calcul. Les avantages incontestables apportés par la méthode LMTO résident dans son interprétation simple et dans la possibilité de mener des calculs très rapides. En particulier, cette méthode convient très bien pour une première description générale des propriétés électroniques des solides.

Le potentiel de *muffin-tin* est pris pour présenter un ion isolé à l'intérieur d'une sphère de rayon r_0 autour de chaque nœud du réseau, et est pris égal à zéro (c'est -à- dire constant) ailleurs (r_0 étant choisi assez petit pour que les sphères ne se recouvrent pas).



(a)



(b)

Figure II.3 : *(a) Potentiel de muffin-tin tracé le long d'une rangée d'ion. (b) Le potentiel de muffin tin est constant (nul) dans les régions interstitielles et représente un ion isolé dans chaque région de cœur* ***[51]****.*

Le potentiel de muffin-tin peut être formellement défini pour tout (r) par :

$$\begin{aligned} U(r) &= V(|r-R|), \quad \text{lorsque } |r-R| < r_0 \quad \text{(région de coeur ou atomique)} \\ &= V(r_0) = 0, \quad \text{lorsque } |r-R| > r_0 \quad \text{(région interstitielle)} \end{aligned} \tag{II.49}$$

où r_0 est plus petit que la moitié de la distance entre proche voisin ; autrement dit, la sphère est celle inscrite dans la maille de Wigner-Seitz. Dans ce cas, il y a quelques complications techniques mineurs qu'on évite en imposant à r_0 d'être plus petit que cette distance.

Si nous acceptons que la fonction $V(r)$ s'annule lorsque son argument dépasse r_0, alors nous pouvons écrire $U(r)$ très simplement comme

$$U(r) = \sum_R V(|r-R|) \tag{II.50}$$

Dans ce qui suit, nous allons exposé les développements de la méthode FP-LMTO puis on va montrer la différence avec d'autres méthodes telle que la méthode FP-LAPW.

II.4.2. Instruction de base :

On suppose que l'espace cristallin est divisé en sphères d'atome centré et la région restante c'est la région interstitielle. La densité de charge et le potentiel effectif sont augmentés par des harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères :

$$\rho_\tau(r_\tau) = \sum_L \rho_{L\tau}(r_\tau)\, i^l Y_L(r) \tag{II.51}$$

$$V_\tau(r_\tau) = \sum_L V_{L\tau}(r_\tau)\, i^l Y_L(r) \tag{II.52}$$

L'équation de Schrödinger est résolue en termes du principe variationnel :

$$\left(-\nabla^2 + V - E_{k\lambda}\right)\psi_{k\lambda} = 0 \tag{II.53}$$

$$\psi_{k\lambda}(r) = \sum_{Lk\tau} A^{k\lambda}_{Lk\tau}\, \chi^k_{Lk\tau}(r) \tag{II.54}$$

et le problème de la valeur propre est

$$\sum_{Lk\tau} \left\langle \chi^k_{L'k'\tau'} \middle| -\nabla^2 + V \middle| \chi^k_{Lk\tau} \right\rangle - E_{k\lambda} \left\langle \chi^k_{L'k'\tau'} \middle| \chi^k_{Lk\tau} \right\rangle A^{k\lambda}_{Lk\tau} = 0 \tag{II.55}$$

II.4.3. Fonctions de base :

L'espace est divisé en sphères muffin-tin non chevauchées (où légèrement chevauchées) S_R entourant chaque atome et la région restante c'est la région interstitielle Ω_{int}. A l'intérieur des sphères, les fonctions de base sont représentées en terme de solutions numériques de l'équation de Schrödinger radiale pour la partie sphérique du potentiel multiplié par des harmoniques sphériques ainsi que leurs dérivés d'énergie prises à un certain niveau d'énergie ε_V. Dans la région interstitielle, où le potentiel est essentiellement constant, les fonctions de base sont des ondes sphériques prises des solutions de l'équation de Helmholtz : $\left(-\nabla^2-\varepsilon\right) f(r,\varepsilon)=0$ avec une certaine valeur fixe de l'énergie cinétique moyenne $\varepsilon_V = K_V^2$. En particulier, dans la méthode LMTO standard utilisant l'approximation de la sphère atomique (ASA), la valeur choisie de $K_V^2 = 0$. Dans les développements de la méthode LMTO pour un potentiel de la forme arbitraire (Full Potential), plusieurs ensembles de base Kappa sont normalement utilisés afin d'augmenter la liberté variationnelle des fonctions de bases tandis que les développements récents d'une nouvelle technique LMTO évite ce problème.

La stratégie générale pour inclure les termes du potentiel total (Full Potential) dans le calcul est l'utilisation du principe variationnel. Quelques différentes techniques ont été développées pour tenir compte des corrections non sphériques dans le cadre de la méthode LMTO. Elles incluent les transformée de Fourier dans la région interstitielle, les développements des harmoniques sphériques à un centre dans les cellules atomiques, les interpolations en termes de fonctions de Hankel aussi bien que des calculs directs de la densité de charge dans la représentation Tight-Binding. Dans les deux arrangements, le traitement des structures ouvertes, par exemple, la structure diamant est compliquée et les sphères interstitielles sont habituellement placées entre les sphères atomiques. De ce fait, est développée la technique LR-LMTO (Linear-Response LMTO) en utilisant la représentation des ondes planes de Fourier.

Les ondes planes partielles ou les orbitales muffin-tin sont définies dans l'espace entier :

$$\chi_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) = \Phi^H_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau), \quad r_\tau \langle S_\tau \tag{II.56}$$

et

$$\chi_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) = H_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau), \quad r_\tau \rangle S_\tau \tag{II.57}$$

où $\Phi^H_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau)$ est construite à partir de la combinaison linéaire ϕ_v et $\dot{\phi}_v$ avec la condition de l'augmentation du lissage de la sphère.

II.4.3.1. Sphères Muffin-tin :

Les fonctions de base de la méthode LMTO s'obtiennent à partir de la somme de BLOCH de ces ondes partielles :

$$\chi^{k}_{Lk\tau}(\mathbf{r}) = \sum_{R} e^{ikR}\chi_{Lk\tau}(\mathbf{r}-R-\tau) = \Phi^{H}_{Lk\tau}(\mathbf{r}_{\tau})\delta_{\tau\tau'} - \sum_{R} e^{ikR}H_{Lk\tau}(\mathbf{r}-R-\tau) \quad \text{(II.58)}$$

L'utilisation du théorème d'addition permet d'avoir la relation suivante :

$$\sum_{R} e^{ikR}H_{Lk\tau}(\mathbf{r}-R-\tau) = -\sum_{L'} J_{L'k\tau}(\mathbf{r}_{\tau'})\gamma_{l'\tau'}S^{k}_{L'\tau'L\tau}(k) \quad \text{(II.59)}$$

pour que les constantes de la structure $S^{k}_{L'\tau'L\tau}(k)$ se stabilisent et la valeur de $\gamma_{l'\tau'} = \dfrac{1}{S_{\tau}(2l+1)}$, alors la relation (II.58) devient :

$$\chi^{k}_{Lk\tau}(\mathbf{r}_{\tau'}) = \Phi^{H}_{Lk\tau}(\mathbf{r}_{\tau})\delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} J_{L'k\tau'}(\mathbf{r}_{\tau'})\gamma_{l'\tau'}S^{k}_{L'\tau'L\tau}(k) \quad \text{(II.60)}$$

L'utilisation de l'augmentation à l'intérieur de la sphère MT montre que $J_{Lk\tau}(\mathbf{r}_{\tau}) \to \Phi^{J}_{Lk\tau}(\mathbf{r}_{\tau})$, où $\Phi^{J}_{Lk\tau}(r_{\tau})$ est une combinaison linéaire de ϕ_{v} et $\dot{\phi}_{v}$ avec la condition d'augmentation du lissage vers la sphère. Alors, les fonctions de base dans la sphère MT sont réécrites sous la forme suivante :

$$\chi^{k}_{Lk\tau}(\mathbf{r}_{\tau'}) = \Phi^{H}_{Lk\tau}(\mathbf{r}_{\tau})\delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} \Phi_{L'k\tau'}(\mathbf{r}_{\tau'})\gamma_{l'\tau'}S^{k}_{L'\tau'L\tau}(k) \quad \text{(II.61)}$$

Dans la région interstitielle les fonctions de base sont définies comme suit :

$$\chi^{k}_{Lk\tau}(\mathbf{r}_{\tau'}) = H_{Lk\tau}(\mathbf{r}_{\tau})\delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} J_{L'k\tau'}(\mathbf{r}_{\tau'})\gamma_{l'\tau'}S^{k}_{L'\tau'L\tau}(k) \quad \text{(II.62)}$$

Les formules pour les fonctions radiales numériques sont :

$$\Phi^{k}_{Lk\tau}(r_{\tau}) = a^{H}_{lk\tau}\phi_{Lk\tau}(r_{\tau}, E_{v}) + b^{H}_{lk\tau}\dot{\phi}_{Lk\tau}(r_{\tau}, E_{v}) \quad \text{(II.63)}$$

$$\Phi^{J}_{Lk\tau}(r_{\tau}) = a^{J}_{lk\tau}\phi_{Lk\tau}(r_{\tau}, E_{v}) + b^{J}_{lk\tau}\dot{\phi}_{Lk\tau}(r_{\tau}, E_{v}) \quad \text{(II.64)}$$

où

$$a^{H}_{lk\tau} = +W\left\{\dot{\phi}_{vlk\tau}H_{lk\tau}\right\} \quad \text{(II.65)}$$

$$b^{H}_{lk\tau} = -W\left\{\phi_{vlk\tau}H_{lk\tau}\right\} \quad \text{(II.66)}$$

$$a_{lk\tau}^{J} = +W\left\{\dot{\phi}_{vlk\tau} J_{lk\tau}\right\} \tag{II.67}$$

$$b_{lk\tau}^{J} = -W\left\{\phi_{vlk\tau} J_{lk\tau}\right\} \tag{II.68}$$

avec $W_{f,g} = S^2(f'g\text{-}fg')$ et les coefficient $a_{lk\tau}$ et $b_{lk\tau}$ fournissent un lissage similaire avec $\phi_{lk\tau}$. Les propriétés d'ortho normalisation sont :

$$\int_0^{s_\tau} \phi_{vlk\tau}^2(r) r_\tau^2 d r_\tau = W\left\{\dot{\phi}_{vlk\tau}\phi_{vlk\tau}\right\} = 1 \tag{II.69}$$

$$\int_0^{s_\tau} \dot{\phi}_{vlk\tau}(r_\tau)\phi_{vlk\tau}(r_\tau)\ r_\tau^2 d r_\tau = 0 \tag{II.70}$$

II.4.3.2. Transformée de Fourier de la Pseudo LMTOs :

Cette représentation sera employée pour la description des fonctions de base seulement à l'intérieur des régions interstitielles Ω_{int}. La partie divergente de la fonction de Hankel est substituée par une fonction lisse pour $r_R \langle s_R$. Cette fonction régulière sera notée comme $\tilde{H}_{kRL}$. La représentation du pseudo LMTO $\left|\tilde{\chi}_{kRL}^{K}\right\rangle$ sera définie dans tout l'espace d'après les relations suivantes :

$$\tilde{\chi}_{kRL}^{K}(\mathbf{r}) = \sum_R e^{iKR}\tilde{\mathrm{H}}_{LK\tau}\ (\mathbf{r}_\tau - R) = \sum_G \tilde{\chi}_{lk\tau}(k+G) e^{i(K+G)r} \tag{II.71}$$

Cette représentation est identique avec la vraie somme dans la région interstitielle.

La fonction de Hankel considérée est $H_{kL}(r) = H_{lk}(r)\ i^l\, \mathrm{Y_{lm}}(r)$ d'énergie k^2 qui est singulière à l'origine. La transformée tridimensionnelle de Fourier de cette fonction $H_{kL}(r)$ est connue de telle sorte qu'elle se comporte comme k^{l-2} pour des grandes valeurs de k. La partie divergente de $H_{lk}(r)$ doit être remplacée à l'intérieur de certaine sphère *s* par une fonction régulière mais lisse. Cette fonction est choisie afin que la transformée de Fourier converge rapidement. Dans la méthode (full-potential LMTO) de Weyrich**[52]**, la fonction croissante est la fonction de Bessel J_{kL} et la dérivée de son énergie $\dot{J}_{kL}$ ainsi que sa dérivée radiale du premier ordre sont assorties avec la fonction de Hankel à la limite de la sphère. La transformée de Fourier converge à k^{-4}, les

dérivées de l'énergie $J_{kL}^{(n)}$ sont inclues afin d'avoir un même lissage à la limite de la sphère jusqu'à l'ordre *n*. Ceci a été fait en rapport avec le problème de résolution de l'équation de Poisson **[53]**. Ici la transformée de Fourier converge à la valeur $k^{-(3+n)}$ mais il y'a une augmentation de la valeur (2l+2n+3) !!et ceci montre bien l'obligation d'éviter les grandes valeurs de *n*. La même procédure a été employée dans la méthode LMTO de Wills **[32]**. Par contre S. Savrasov**[37]** a utilisé une approche différente basée sur la méthode Ewald. La même idée a été mise en application par Methfessel et Mark Schilfgaard**[54]**. Au lieu de substituer la partie divergente seulement pour $r\langle s$, ils ont considéré la solution de l'équation :

$$\left(-\nabla^2 - k^2\right)\tilde{H}_{kL}(\mathbf{r}) = a_l\left(\frac{r}{s}\right)^l e^{-r^2\eta^2 + k^2/\eta^2} i^l Y_{lm}(\mathbf{r}) \qquad \text{(II.72)}$$

La fonction de la partie droite de l'équation de Helmholtz est une fonction Gaussienne décroissante. Le paramètre a_l est une constante de normalisation telle que $a_l = \sqrt{\frac{2}{\pi}}\left(2\eta^2\right)^{l+3/2} s^{2l+1} \Big/ (2l-1)\ !!$. Le paramètre le plus important est η. Il est choisi de telle sorte qu'à $r\rangle s$ la fonction gaussienne est approximativement égale à zéro et η dépend de l ainsi que du rayon de la sphère ***s***. La solution $\tilde{K}_{kL}(\mathbf{r})$ est ainsi la fonction de Hankel pour une grande valeur de *r*, c'est une fonction régulière pour une petite valeur de *r* et elle est lisse ainsi que ces dérivées radiales quelque soit *r*. La fonction $\tilde{H}_{kl}(\mathbf{r})$ peut être calculé suivant l'erreur comme un contour d'intégrale :

$$\tilde{H}_{kl}(\mathbf{r}) = \frac{(2s)^{l+1}}{\sqrt{\pi}(2l-1)!!}\, r^l \int_{0+}^{\eta} \xi^{2l} e^{-r^2\xi^2 + k^2/4\xi^2} d\xi\,. \qquad \text{(II.73)}$$

quand $\eta \to \infty$ l'intégrale est connue comme l'intégrale de Hankel. Le résultat le plus important est la transformée de Fourier $\tilde{H}_{kl}(\mathbf{r})$ qui décroît exponentiellement. Son équation est donnée par :

$$\tilde{H}_{kl}(\mathbf{r}) = \frac{2}{\pi}\frac{s^{l+1}}{(2l-1)!!}\int_0^{\infty} k^2 dk\, j_l(kr)\, \frac{k^l e^{\left(K^2-k^2\right)/4\eta^2}}{k^2-K^2}\ . \qquad \text{(II.74)}$$

le pseudo LMTO $\tilde{\chi}_{kRl}(\mathbf{r})$ sont les ondes de Bloch du vecteur d'onde *k*, les coefficients de Fourier $\tilde{\chi}_{kRl}(k+G)$ sont donnés par :

$$\tilde{\chi}_{kRl}(k+G) = \frac{4\pi}{\Omega_c}\frac{S_R^{l+1}}{(2l-1)!!}\frac{|k+G|^l}{|k+G|^2-K^2}\times e^{\left(K^2-|k+G|^2\right)/4\eta_{Rl}^2}Y_L(k+G)e^{-i(k+G)R} \qquad \text{(II.75)}$$

où Ω_c est le volume de la cellule d'unité. Dans les calculs pratiques, le paramètre η_{Rl} peut être choisi à partir du rapport entre la fonction de Hankel à la sphère et la solution, c'est à dire

$\tilde{H}_{kl}(S_R)/\tilde{H}_{kl}(S_R)=1+\delta$. L'erreur $|\delta|$ est prise pour ne pas dépasser la valeur 0.03 qui entraîne le nombre d'ondes planes par atome variant entre 150 et 250 quand $l=2$, nécessaire pour la convergence. Pour les orbitales s et p ce nombre est de 2-3 fois plus petit.

Le potentiel d'échange et de corrélation est déterminé en utilisant la transformée de Fourier rapide et les éléments de la matrice du potentiel interstitiel sont explicitement évalués.

II.5. Fonctions lisses de Hankel « Smooth Hankel functions » :

La fonction enveloppe de la méthode LMTO standard est une fonction de Hankel de paramètre d'énergie est (habituellement) nul ou négative multiplié par une harmonique sphérique. Cette fonction est désignée comme « fonction de Hankel du solide ». La résolution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant, décroît exponentiellement à des grandes distances si le paramètre est négatif multiplié par une harmonique sphérique et a une singularité à l'emplacement où il est centré. L'essentiel de la modification c'est d'enlever la singularité. La fonction de Hankel est lisse et analytique dans toutes les parties de l'espace. Quand une telle fonction est utilisée pour construire la base, les paramètres peuvent (où doivent) être choisis de sorte que les fonctions deviennent des variantes non lisses en dehors de la sphère atomique centrale. Ceci accélère le calcul pour deux raisons :

1- La base peut être plus petite
2- L'intégral numérique peut être fait en utilisant une maille plus brute.

II.5.1. Propriétés de base :

Dans le contexte de l'établissement ou du fonctionnement du calcul, l'information appropriée au sujet des fonctions lissées de Hankel **[55,56]** peut être prise de la figure **II.4** Pour des grands rayons, la fonction lissée à chaque moment angulaire est égale à la fonction de Hankel standard correspondante, qui montre une décroissance exponentielle proportionnelle à $\exp(-ikr)$, spécifiée par le paramètre d'énergie négatif $\varepsilon=-k^2$.

Pour des petits rayons, la fonction est courbée et le dépasse graduellement jusqu'à ce qu'elle approche finalement r^l prés de $r=0$. Une fois multiplier par l'harmonique sphérique $Y_L(\hat{r})$, le résultat est analytique dans toutes les parties de l'espace. De même importance est R_{sm}, désigné

comme le rayon lisse associé à la fonction. Il s'avère que la fonction standard de Hankel et sa variante lisse sont égales où le gaussien $\exp(-r^2 / R_{sm}^2)$ est négligeable, c'est à dire pour $r \rangle 3R_{sm}$, quand R_{sm} est croissant, la déviation à partir de la fonction standard commence à une grande valeur de *r* et la fonction résultante est fortement lissée.

Spécifiquement, les valeurs prés de $r = 0$ deviennent petites. De façon générale, deux paramètres distincts déterminent la forme de chaque fonction. L'énergie donne une décroissante à des grands rayons, et le rayon lissé détermine comment la fonction est fortement lissée. Pour optimiser la base pour un type d'atome donné, les deux paramètres devraient être ajustés. Comme un ensemble de base, ces fonctions combinent plusieurs avantages des fonctions de Hankel et gaussiennes. Grâce au comportement de la fonction d'onde exponentielle à de grande valeur de *r*, leurs utilisations montrent que les calculs sont plus stables que ceux qui emploient les fonctions gaussiennes. Prés de l'origine, elle a une forme non singulière lissée. Plusieurs quantités importantes peuvent être évaluées analytiquement pour ces fonctions.

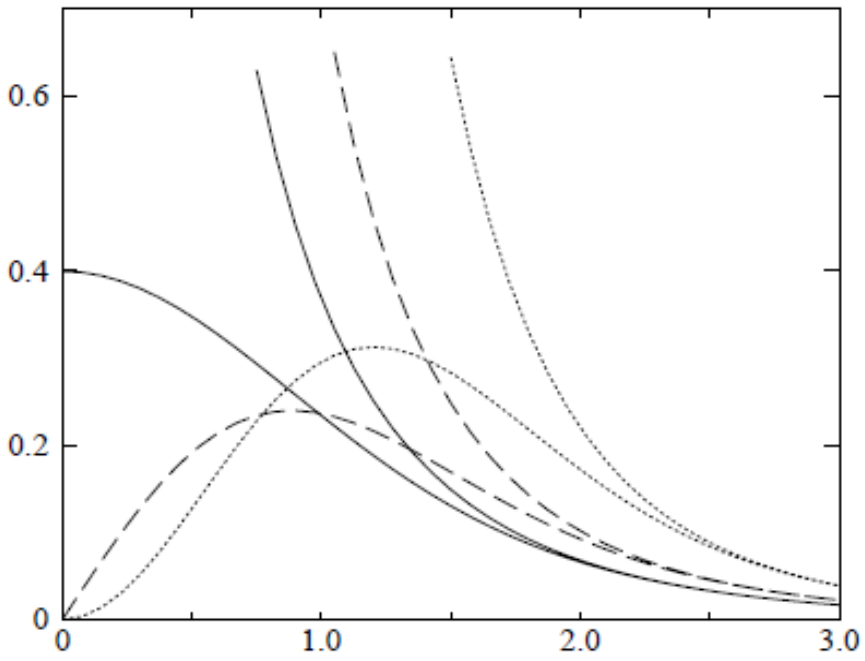


***Figure II.4** : Comparaison des fonctions de Hankel standard et lisse pour l=0 (lignes continues), l=1 (tiret) et $l=2$ (lignes pointillées). L'énergie $\varepsilon=-l$ et le rayon lisse $R_{sm}=1.0$. Pour des grands rayons les fonctions lisses et standards coïncident. Prés de l'origine, la fonction lisse se courbe graduellement en se comportant comme r^l tandis que le fonction standard a une singularité proportionnelle à $1/r^{l+1}$.*

II.5.2. Formalisme des fonctions de Hankel lissées :

Les fonctions de Hankel lissées sont définies de la manière suivante :

La fonction de Hankel habituellement pour le moment angulaire nulle est $h_0(r)=e^{\frac{-kr}{r}}$ où *k* définit la décroissance à des grands rayons. Comme une fonction de $r=|r|$ dans l'espace tridimensionnel, h_0 satisfait l'équation :

$$(\Delta+\varepsilon)h_0(r)=-4\pi\ \delta(r) \qquad \text{(II.76)}$$

où $\varepsilon=-k^2$ est l'énergie liée à la fonction, la valeur est toujours prise pour être négative. Ainsi, la valeur $\Delta+\varepsilon$ appliquée à h_0 est partout nulle excepté à $r=0$, où la fonction delta résulte une singularité $1/r$ de h_0. Exprimée différemment, $h_0(r)$ est la réponse de l'opérateur $\Delta+\varepsilon$ pour un terme de source spécifique, à savoir une fonction delta. Pour changer cette fonction standard de Hankel en fonction de Hankel lissée, la forme de la fonction de delta est infiniment pointue et en dehors prend la forme d'une Gaussienne :

$$(\Delta+\varepsilon)h_0(r)=-4\pi\ \mathrm{g}_0(r) \qquad \text{(II.77)}$$

Une normalisation convenable est donnée par $g_0(r)=C\exp(\frac{r^2}{R_{sm}^2})$, la fonction de Hankel lissée s'approche de la fonction standard pour une grande valeur de *r*. Pour *r* plus petit et atteint la rangée où $g_0(r)$ est non négligeable, la fonction se courbe plus lisse ment et se comporte comme une constante r^l pour $r\to 0$. Les fonctions lissées de Hankel sont aussi utilisées pour des moments angulaires élevés afin de construire des fonctions de base des états s, p, d etc. Ceux ci peuvent être obtenu immédiatement en appliquant un opérateur différentiel $Y_L(-\nabla)$, défini comme suit. Le polynôme harmonique sphérique $y(r)=r^lY_L$ est un polynôme en *x*, *y* et *z*, par exemple $C(x^2-y^2)$. En substituant les dérivées partielles $-\partial_x$, ∂_y et ∂_z pour *x*, *y* et *z* respectivement, l'opérateur recherché est obtenu d'une manière directe. L'application de cet opérateur à la fonction delta donne un dipôle, quadripôle ainsi de suite, en l'appliquant aussi à $g_0(r)$ donne des courbes en dehors de la forme gaussiennes. Ainsi, les fonctions lissées de Hankel d'ordre *L* sont $H_L(r)=y_L(-\nabla)h_0(r)$ et satisfont l'équation différentielle :

$$(\Delta+\varepsilon)H_L = -4\pi\ \mathrm{G_L}(r) = -4\pi y_L(-\nabla)g_0(r) \qquad \text{(II.78)}$$

Plusieurs quantités importantes peuvent être calculées analytiquement pour ces fonctions, par exemple l'intégral du chevauchement et la valeur de la probabilité de l'énergie cinétique entre deux fonctions quelconques. Elles peuvent être également augmentées autour d'un certain point dans la cellule unité **[56]**.

II.5.3. Les avantages des fonctions enveloppes lisses de Hankel :

La première raison de l'utilisation des fonctions de base des fonctions lissées de Hankel c'est qu'elles peuvent réduire la taille de l'ensemble de base, conduisant à un gain substantiel dans l'efficacité. Pour montrer ceci, notez que les fonctions de base du LMTO standard ne sont pas en fait optimales comme une base pour représenter le cristal ou les fonctions d'ondes moléculaire. Le problème principal est qu'elles sont « trop raides» dans la région interstitielle prés de la sphère muffin-tin sur laquelle elles sont centrées. Ceci est illustré dans la figure **II.5**, les fonctions de Hankel standard résolvent l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant. En approchant un noyau, le potentiel réel du cristal n'est pas constant mais décroît dès que le noyau est attractif. La courbure de la fonction d'onde est égale au potentiel sans l'énergie qui devient négative. La fonction d'onde est courbée en dehors de la sphère MT. En utilisant les fonctions lissées de Hankel, cette forme typique est inhérente à chaque fonction de base. Cet effet peut être apprécié en inspectant la manière dans laquelle les fonctions de base du LMTO standard sont combinées pour décrire la fonction d'onde du cristal. Généralement, l'ensemble de base doit inclure quelques fonctions qui décroissent lentement ainsi que d'autres qui sont considérablement plus localisées. On utilise les fonctions lissées de Hankel comme des fonctions enveloppes qui ont un comportement correct et certaines fonctions localisées additionnelles peuvent être évité. Dans la pratique, la quantité du gain dépend du type d'atome. Pour les moments angulaires importants, une base triplée peut être souvent remplacée par un ensemble doublé. Des canaux moins importants tels que les états d dans un atome sp peuvent être décrits par une fonction radiale au lieu de deux. Une réduction globale par un facteur presque de deux est possible. Dans les étapes de l'ordre (N^3), le temps de calcul dans un cas optimal est divisé par huit.

Le deuxième avantage principal de l'utilisation des fonctions lissées de Hankel, au lieu des fonctions enveloppes du LMTO standard est que les éléments de la matrice pour le potentiel interstitiel sont représentés selon l'équation suivante :

$$V_{ij}^{(IR)} = \int_{IR} H_i^*(r)V(r)H_j(r)\,dr \qquad \text{(II.79)}$$

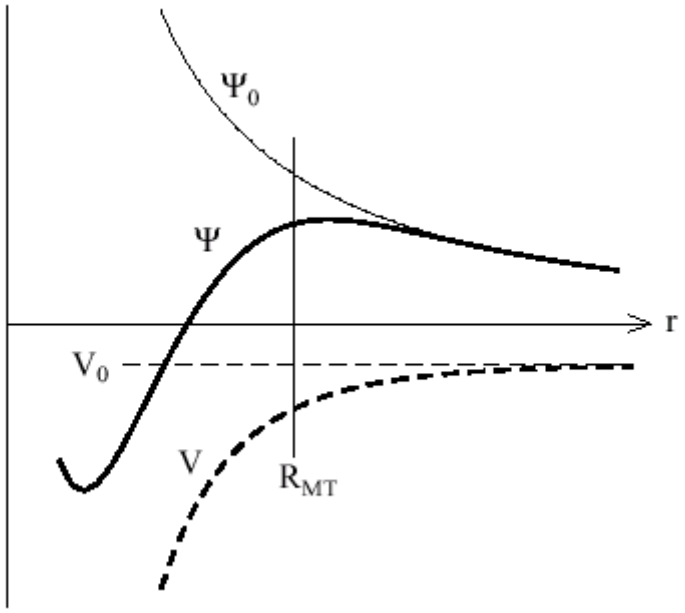


Figure II.5 : *La figure montre la construction de la base améliorée de la fonction lissée de Hankel. Pour le potentiel constant V_0, la solution de l'équation de Schrödinger radiale Ψ_0 est une fonction de Hankel standard avec une singularité à l'origine. Lorsque le vrai potentiel V commence à sentir le potentiel nucléaire attractif, la fonction d'onde correcte Ψ se courbe au dessus. Ce comportement commence déjà en dehors du rayon muffin-tin et il est construit dans les fonctions lissées de Hankel.*

Peuvent être calculés plus efficacement. Comme décrit ci-dessus, les intégrales peuvent être obtenues par l'intégration sur la cellule unité complète en utilisant une maille régulière puis soustrayant les contributions à l'intérieur des sphères. L'inconvénient en calculant des intégrales tridimensionnelles employant une maille est, que l'effort de calcul peut facilement dominer toutes les autres étapes. Pour maintenir l'effort maniable, la plus grande priorité, c'est de rendre les fonctions à intégrer aussi lisse que possible. Ceci peut être fait en utilisant les fonctions lissées de Hankel comme fonctions enveloppes. Par exemple, considérant le Silicium avec un rayon muffin-tin de 2.2 Bohr. Pour la base du LMTO standard, le lissage doit être apparent seulement à l'intérieur de la sphère MT, demandant un rayon lisse pas plus grand que 0.6 à 0.7 Bohr. En dehors de la sphère centrale, les fonctions lissées et conventionnelles de Hankel sont alors identiques pour une précision acceptable. L'espacement demandé de la maille d'intégration est approximativement 0.35 Bohr. Si les fonctions se courbent au dessus à l'extérieur de la sphère MT, on trouve que les fonctions de base optimales ont un rayon lissé d'environ 1.4 Bohr. Pour ces fonctions, la maille d'intégration peut être deux fois plus brute. Par conséquent, le nombre de points de la maille et l'effort de calcul est divisé par huit. On peut mentionner que dans l'implémentation finale, les éléments de la matrice du potentiel lissé sont actuellement calculés dans l'espace réciproque.

II.6. Intégrales analytiques de deux centres :

Dans ce qui a précédé, il a été expliqué comment les fonctions lissées de Hankel aident à évaluer les éléments de la matrice du potentiel interstitiel plus efficacement. Au cours d'un calcul, nous avons besoin également des éléments de la matrice de l'opérateur de l'énergie cinétique et des intégrales du chevauchement. L'avantage principal des fonctions lissées de Hankel, c'est l'évaluation analytique de ces intégrales. En fait, la plupart des intégrales de deux-centres impliquant ces fonctions ainsi que les gaussiennes peuvent être obtenues fondamentalement de la même manière. L'idée utilisée est celle de l'égalité de Par seval :

$$\int \hat{f}(r)^* \hat{f}_2(r)\, dr = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \hat{f}^*(q)\, \hat{f}_2(q)\, dq \qquad \text{(II.80)}$$

et l'expression explicite pour la transformée de Fourier d'une fonction lissée de Hankel $H_L(r)$ située à certain emplacement R :

$$\hat{H}_L(q) = \frac{-4\pi}{\varepsilon - q^2} e^{\gamma\left(\varepsilon - q^2\right)} y_L(-iq) e^{-iq.R} \qquad \text{(II.81)}$$

où $\gamma = R_{sm}^2 / 4$ est le quart du carré du rayon lisse. Quand les deux expressions sont multipliées ensemble, le résultat peut être facilement écrit comme la somme des termes de la même forme de base, combinée avec des puissances additionnelles q^2 résultant de la factorisation de Clebesh-Gordon du $y_L(-iq) y_{L'}^*(-iq)$. Ainsi le facteur de phase est $\exp\left[iq(R_1 - R_2\right]$, le résultat final est que l'intégrale désirée peut être exprimée comme une somme des fonctions lissées de Hankel, évaluée pour le vecteur reliant les deux emplacements. Les puissances supplémentaires de q^2 signifient que les fonctions ΔH_L, $\Delta^2 H_L$….sont aussi nécessaires. En outre, l'expression résultante pour les intégrales de deux-centres est également valide pour les fonctions moléculaires et de Bloch-additionnées. La seule différence est que les fonctions de Bloch sont aussi substituées dans l'expression analytique finale. En plus de la considération des intégrales de chevauchement, les intégrales impliquant n'importent quelle puissance de l'opérateur de l'énergie cinétique $-\Delta$ aussi bien que des intégrales de Coulomb peuvent être calculées analytiquement de la même manière.

II.7. Développement autour d'un site :

Afin d'accomplir une augmentation, il faut augmenter la fonction lisse de Hankel autour de certain points de la cellule unité. Plus loin du centre la fonction lissée de Hankel est égale à la variante non lissée et le développement de la constante de structure qui peut être employée est bien connu pour les fonctions de Hankel standard. Sur la sphère centrale la fonction est donnée par sa définition. Elle est pour des emplacements près de la sphère centrale, telles que les atomes proche-

voisins. Ici la fonction commence à se courber au dessus où le développement de la fonction standard ne l'explique pas.

Ce problème est résolu comme suit, une fonction gaussienne est définie $G_{kL}(r)$ en appliquant des opérateurs différentielles à la fonction $g_0(r) = C\exp(\frac{-r}{R_{sm}^2})$:

$$G_{kL}(r) = \Delta^k y_L(-\nabla) g_0(r) \tag{II.82}$$

il faut construire des polynômes bi orthogonaux à ces fonctions, c'est à dire, un ensemble de polynômes $P_{Kl}(r)$ avec la propriété suivante :

$$\int G_{kL}(r) P_{k'L'}(r)\, dr = \delta_{kk'}\delta_{LL'} \tag{II.83}$$

En fait, il s'avère que $P_{KL}(r)$ est juste $G_{KL}(r)$ divisé par $g_0(r)$ multiplier par une constante de normalisation. Pour développer une fonction arbitraire f(**r**) comme une somme de P_{KL}, chaque coefficient doit être calculer par l'intégral de ***f(r)*** avec le gaussien correspondant :

$$f(\mathbf{r}) = \sum_{kL} A_{kL} P_{kL}(\mathbf{r}) \tag{II.84}$$

où

$$A_{kL} = \int f(\mathbf{r}) G_{kL}(\mathbf{r})\, d\mathbf{r} \tag{II.85}$$

Ce développement, une fois tronqué à certaine petite valeur de **k**, est considérablement plus précis que les séries de Taylor. Parce que le développement converge lissement vers f(**r**) dans la rangée où $g_0(r)$ est plus grande que d'autres termes qui sont incluses. Quand $f(r)$ est unefonction lissée de Hankel n'importe où dans l'espace, les intégrales définissant les coefficients d'expansion peuvent être faites analytiquement ceci assure le développement local désiré.

Le développement est utilisé dans différentes étapes, le plus en évidence c'est d'augmenter les fonctions d'enveloppe. Notez que dans cette procédure, il y'a deux paramètres distincts qui influent sur l'exactitude de l'expansion. En choisissant une coupure $p_{\max}$ pour les termes dans l'expansion, la fonction radiale est représentée comme un polynôme d'ordre $p_{\max}$. La rangée sur laquelle l'expansion est exacte est déterminée en lissant le rayon R_{sm} de la projection gaussiennes G_{KL}. Quand le choix de R_{sm} est plus grand, le développement peut être utilisé sur une partie plus grande de l'espace mais ne sera pas globalement précis pour la même valeur de $p_{\max}$. Choisissant

R_{sm} dans le voisinage d'un tiers du rayon muffin-tin donnera habituellement une expansion raisonnable dans la sphère muffin-tin.

II.8. Augmentation dans la méthode :

Nous allons décrire les procédures d'augmentation utilisée dans la méthode. D'une façon générale, la formulation du pseudo potentiel et le développement sont deux approches de concurrence pour présenter les détails atomiques dans la fonction d'onde près du noyau. Quand une formulation pseudo potentiel est utilisée, c'est implicite : bien que seulement les fonctions lissées sont manipulées durant le calcul, les véritables fonctions d'ondes pourraient être de ces dernières d'une façon bien définie. Quand l'augmentation est utilisée, les fonctions de base sont explicitement construites pour montrer le changement énergétique et caractère oscillateur près de l'atome. Dans la première étape, l'espace est divisé en deux régions, la région des sphères atomiques et la région interstitielle. Dans toute la région interstitielle, les fonctions de base sont égales pour être lissent « fonctions enveloppes » qui dans notre cas sont des fonctions lissées de Hankel. A l'intérieur de chaque sphère atomique, chaque fonction enveloppe est remplacée par une solution numérique de l'équation de Schrödinger. Spécifiquement, dans la méthode linéaire **[25]**, les solutions numériques de l'équation de Schrödinger dans un potentiel sphérique et leurs dérivés d'énergie sont combinés pour rassembler Lissement à la fonction enveloppe à la limite de la sphère. En comparant les deux approches, en conservant la norme de la formulation du pseudo potentiel **[57]** à un certain nombre d'avantages, une fois l'effort initial de construire le pseudo potentiel est complété. Les coupures du moment angulaire sont généralement basses et il est facile d'obtenir une expression de la force. En raison de la complexité de la procédure de l'augmentation, il est souvent difficile de tirer un théorème de force valable. Dans la pratique, les approches de l'augmentation et du pseudo potentiel ont une similarité. Les deux méthodes développent un ensemble de fonctions de base lisses par le moment angulaire autour des différents sites, puis opèrent les différents composants du moment angulaire indépendamment.

II.9. Matrices du chevauchement et Hamiltonien (partie-MT) :

Les matrices de chevauchements et l'hamiltonien sont séparés par les contributions suivantes :

$$H^{K}_{L'k'\tau'Lk\tau} = H^{K,MT}_{L'k'\tau'Lk\tau} + H^{K,NMT}_{L'k'\tau'Lk\tau} + k^2 O^{K,INT}_{L'k'\tau'Lk\tau} + V^{K,INT}_{L'k'\tau'Lk\tau} \quad \text{(II.86)}$$

$$O^{K}_{L'k'\tau'Lk\tau} = O^{K,MT}_{L'k'\tau'Lk\tau} + O^{K,INT}_{L'k'\tau'Lk\tau} \quad \text{(II.87)}$$

où le premier terme dans la Matrice *H* représente la contribution de la partie MT de l'hamiltonien d'un électron et le second terme est la correction non muffin-tin dans l'espace MT. Le troisième terme est l'élément de la matrice de l'énergie cinétique dans la région interstitielle et le quatrième

terme est l'élément de la matrice du potentiel interstitiel. La matrice *O* est divisée aussi en contributions à l'intérieur des sphères et des régions interstitielles.

La partie MT des matrices de chevauchements et l'hamiltonien sont définies par les équations suivantes :

$$H^{K,MT}_{L'k'\tau'Lk\tau} = \left\langle \chi^{K}_{L'k'\tau'} \middle| -\nabla^2 + V^{MT} \middle| \chi^{K}_{Lk\tau} \right\rangle_{\Omega_{MT}} \tag{II.88}$$

$$O^{K,MT}_{L'k'\tau'Lk\upsilon} = \left\langle \chi^{k}_{L'k'\tau'} \middle| \middle| \chi^{K}_{Lk\tau} \right\rangle_{\Omega_{MT}} \tag{II.89}$$

II.10. La contribution d'échange et de corrélation :

Le potentiel d'échange et de corrélation en utilisant la LDA est différent du potentiel coulombien parce qu'il n'est pas linéaire. A cause de ceci il faut supposé que la partie non sphérique de la densité de charge est petite, c'est à dire.

$$\rho_\tau(r_\tau) = \rho_{L=0\tau}(r_\tau) Y_{00} + \sum_{L\neq 0} \rho_{L\tau}(r_\psi) i^l Y_L\left(\hat{r}_\tau\right) = \rho^{sph}_\tau(r_\tau) + \delta\rho_\tau(r_\tau) \tag{II.90}$$

alors

$$V^{xc}\left[\rho_\tau(r_\tau)\right] = V^{xc}\left[\rho^{sph}_\tau\right] + \left.\frac{dV^{xc}}{d\rho}\right|_{\rho=\rho^{sph}} \delta\rho_\tau(r_\tau) + \frac{1}{2}\left.\frac{d^2V^{xc}}{d^2\rho}\right|_{\rho=\rho^{sph}} \left[\delta\rho_\tau(r_\tau)\right]^2 \tag{II.91}$$

où

$$\left[\delta\rho_\tau(r_\tau)\right]^2 = \delta^2\rho_\tau(r_\tau) = \sum_L \delta^2\rho_{L\tau}(r_\tau) i^l Y_L\left(\hat{r}_\tau\right) \tag{II.92}$$

Avec les contributions des dérivées radiales et la partie sphérique, le potentiel d'échange et de corrélation est donné par la relation suivante :

$$V^{xc}_\tau(r_\tau) = \sum_L V^{xc}_{L\tau}(r_\tau) i^l Y_L\left(\hat{r}_\tau\right) \tag{II.93}$$

en utilisant les notations suivantes pour les différentes dérivées des formules de l'approximation de la densité locale.

$$\mu^{xc} = \frac{dV^{xc}}{d\rho} \;;\; \eta^{xc} = \frac{d^2V^{xc}}{d^2\rho} \;;\; \gamma^{xc} = \frac{d^3V^{xc}}{d^3\rho}.$$

II.11. Les fonctions d'onde :

La fonction d'onde décrite par l'équation **II.54** est donnée comme une expansion pour la méthode LMTO, cette fonction est représentée en deux régions, à l'intérieur de la sphère et dans la région interstitielle. A l'intérieur de la sphère MT, elle est représentée comme une expansion à un centre.

$$\psi_{K\lambda}(\mathbf{r}_\tau) = \sum_{Lk} A^{K\lambda}_{Lk\tau}\Phi^{H}_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) - \sum_{Lk} S^{K\lambda}_{Lk\tau}\gamma_{l\tau}\Phi^{J}_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) \qquad \text{(II.94)}$$

et dans la région interstitielle la fonction d'onde a la forme suivante :

$$\psi_{K\lambda}(\mathbf{r}_\tau) = \sum_{Lk} A^{K\lambda}_{Lk\tau} H_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) - \sum_{Lk} S^{K\lambda}_{Lk\tau}\gamma_{l\tau} J_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) \qquad \text{(II.95)}$$

Où $A^{K\lambda}_{Lk\tau}$ sont les coefficients variationnels du problème de la valeur propre de la méthode LMTO et $S^{K\lambda}_{Lk\tau}$ sont leur convolution avec les constantes de la structure, c'est à dire

$$S^{K\lambda}_{Lk\tau} = \sum_{L'\tau'} S^{K}_{L\tau L'\tau'}(k) A^{K\lambda}_{L'k\tau'} \qquad \text{(II.96)}$$

II.12. Calcul de la densité de charge :

La densité de charge comprend deux composantes, la densité de charge totale à l'intérieur de la sphère MT et la densité de charge à l'extérieur de la sphère MT.

La densité de charge à l'intérieur de la sphère MT est donnée comme un développement d'harmoniques sphériques.

$$\rho_\tau(\mathbf{r}_\tau) = \sum_{L''} \rho_{L''\tau}(\mathbf{r}_\tau) i^{l''} Y_{L''}\left(\hat{r}_\tau\right) \qquad \text{(II.97)}$$

de la même manière pour le densité de charge à l'extérieur de la sphère MT. Afin de calculer le densité de charge, il faut calculer les intégrales suivant la zone de Brillouin $T^{\tau(i)}_{L'k'Lk}$, en utilisant les propriétés de transformation des coefficients variationnels, ces intégrales sont réduites à des intégrales irréductibles de la zone de Brillouin, par exemple.

$$\tilde{T}^{\tau(i)}_{L'k'Lk} = \sum_{K\lambda} 2 f_{K\lambda} A^{K\lambda *}_{L'k'\tau} B^{K\lambda}_{Lk\tau} \qquad \text{(II.98)}$$

puis ils sont symétrisés suivant le groupe cristallin d'après l'équation suivante :

$$T^{\tau(i)}_{lm'k'lk} = \sum_{\gamma} \sum_{m1m2} U^{l'*}_{m'm1}(\gamma) \tilde{T}^{\tilde{g}^{-1}(i)}_{l'm1k'lm2k} U^{l}_{mm2}(\gamma) \qquad \text{(II.99)}$$

II.13. Harmoniques sphériques :

L'harmonique sphérique *Y* est une fonction propre de la partie angulaire de l'équation de Laplace qui est définie comme suit :

$$Y_{lm}\left(\hat{r}\right)=(-1)^{\frac{m+|m|}{2}}\alpha_{lm}P_l^{|m|}(\cos\theta)e^{im\varphi} \tag{II.100}$$

qui est ortho normalisée dans une sphère S

$$\int_S Y^*_{l'm'}\left(\hat{r}\right)Y_{lm}\left(\hat{r}\right)d\hat{r}=\delta_{l'l}\delta_{m'm} \tag{II.101}$$

P_l^m sont des polynômes de Legendre augmentés tandis que α_{lm} sont des coefficients de normalisation, l'expansion de deux harmoniques sphériques sont données par :

$$Y^*_{L'}\left(\hat{r}\right)Y_L\left(\hat{r}\right)=\sum_{L''}C^{L''}_{L'L}Y_{L''}\left(\hat{r}\right) \tag{II.102}$$

où

$$C^{L''}_{L'L}=\int_S Y_{L'}\left(\hat{r}\right)Y_{L''}\left(\hat{r}\right)Y^*_L\left(\hat{r}\right)d\hat{r} \tag{II.103}$$

sont des coefficients de Gaunt. Ils sont égaux à zéro à moins que $m-m'$et $l''=|l-l'|,|l-l'|+2,...,l+l'$. Les relations suivantes sont valables :

$$C^{l''m-m'}_{l'm'lm}=C^{l'm'}_{l''m-m'lm}=(-1)^{m-m'}C^{l''m'-m}_{lml'm'} \tag{II.104}$$

II.14. Augmentation LAPW et LMTO :

L'augmentation fonctionne en coupant l'espace dans des sphères muffin-tin centrées sur des divers noyaux et une région interstitielle qui est une région formée entre les sphères. A l'intérieur de chaque sphère atomique, la fonction enveloppe analytique est remplacée par une solution numérique de l'équation de Schrödinger qui devient lisse sur la surface de la sphère. Cette solution peut être facilement calculée parce que le potentiel est à peu prés sphérique, permettant une solution de l'équation radiale de Schrödinger pour les différentes composantes du moment angulaire. Avec plus de précision, dans le contexte de définir l'ensemble de base, le potentiel près du noyau est pris comme un potentiel sphérique, mais les termes non sphérique sont inclus plus tard. Les méthodes de tout-électron « all-electron » utilisant l'augmentation sont distinguées par l'ensemble des fonctions enveloppes qu'elles utilisent. Ce choix est légèrement limité par la tâche.

D'une part, il faut calculer toutes les quantités demandées, parmi ces dernières sont les intégrales de chevauchement et les éléments de la matrice du Hamiltonien, et le module au carré de la fonction d'onde de la densité de sortie « output ». D'autre part, l'ensemble de base devrait être plus simple que possible pour permettre l'exécution du calcul dans un temps limité et petit. La méthode des ondes planes augmentées linéaire (LAPW) utilise des ondes planes comme des fonctions enveloppes.

Chaque fonction enveloppe est étendue homogène ment sur la cellule d'unité et elle n'est pas associée avec un site spécifique. Un avantage principal de ce choix est la simplicité. L'inconvénient est que, en dépendant sur le système, un grand nombre des fonctions de base seront souvent nécessaire. L'approche des orbitales muffin-tin linéaire (LMTO) est plus compliquée.

Les fonctions d'enveloppe sont « des fonctions de Hankel solide » $H_L(\mathbf{r}) = h_l(k\ \mathbf{r})\ Y_L\ (\hat{\mathbf{r}})$, se composent d'une fonction de Hankel radiale multipliée par une harmonique sphérique de l'angle. Le moment angulaire est bien défini $L = (l, m)$ et il est centré à certain atome spécifique dans le cristal, où il a une singularité. Les fonctions de base (LAPW) et (LMTO) sont présentées dans la figure II.6.

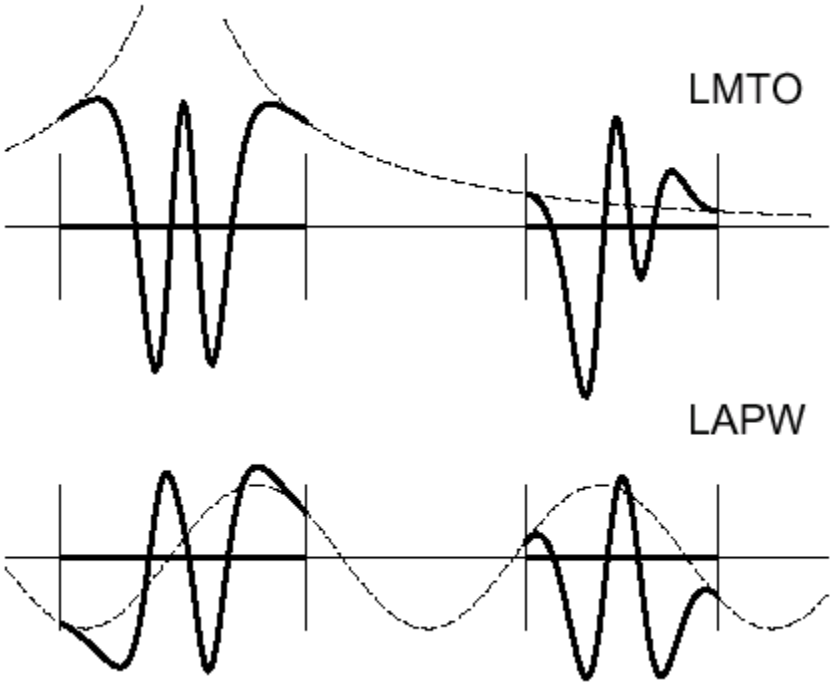


Figure II.6 : *Une représentation qualitative des fonctions de base LMTO et LAPW. Tous les deux commencent à partir d'une fonction enveloppe lisse (à tiret). L'enveloppe est définie comme une fonction de Hankel à atome centré dans LMTO et une onde plane dans LAPW. A l'intérieur des sphères atomiques (lignes plus épaisses) les fonctions enveloppes sont remplacées par les solutions numériques de l'équation de Schrödinger qui devient lisse à la limite de la sphère.*

II.15. Avantages et inconvénients de la méthode LMTO :

Les avantages de définir les fonctions de base de la méthode LMTO comme des fonctions de Hankel augmentées ne sont pas évidentes. Cela mène à un formalisme compliqué et un grand effort de programmation. D'où l'avantage de la méthode LMTO.

- Les fonctions LMTO sont construites pour être semblable aux véritables fonctions d'onde du cristal. En fait, si le potentiel cristallin est approximé par la forme muffin-tin, c'est à dire, sphérique à l'intérieur des sphères et constant à l'extérieur, la véritable fonction d'onde du cristal devient une somme finie des fonctions LMTO.
- Une conséquence de la petite taille de base, les calculs devraient être rapide. Plus précisément, la réduction de la base par la moitié qui peut sauver un sept-huitième du temps machine.
- Une autre conséquence de la petite taille de la base est la réduction de la mémoire demandée, qui peut être également importante en économisant le temps machine quand on calcule les grands systèmes.
- Les fonctions enveloppes de la méthode LMTO, c'est à dire, les fonctions de Hankel solide, sont plus simples analytiquement. Ceci aide à performer les différentes étapes qui doivent

être faites. Finalement, beaucoup de propriétés utiles surviennent parce que ces fonctions sont des fonctions propres de l'opérateur de l'énergie cinétique $-\Delta H_L(r) = \varepsilon H_L(r)$ où $\varepsilon = -k^2$ est une énergie qui caractérise la localisation de la fonction.

- En choisissant l'ensemble de base pour un système spécifique. L'intuition chimique peut être utilisée. La base peut être conçue en fonction du problème, elle peut être choisie pour chaque atome séparément, parfois les résultats peuvent être interprétés plus simplement dus aux fonctions de base atome-orienté.

Parmi les caractéristiques partagées par la méthode LAPW sont :

- Le premier avantage est la stabilité numérique dans le contexte de résoudre l'équation de Schrödinger. En plus, parce que chaque fonction séparée est déjà une solution de l'équation.
- L'ensemble de base de la méthode LMTO peut être également bien appliqué à tous les atomes dans la table périodique. En incluant un nouveau type d'atome, aucun effort n'est nécessaire pour construire et examiner un pseudo potentiel approprié.
- Comme dans d'autres méthodes de tout-électron, les données concernant les états du cœur sont valides qui ne peuvent être directement fourni dans une formulation pseudo potentielle. Les quantités relatives sont la densité au noyau et le gradient du champ électrique. En élevant un électron du cœur, les énergies du niveau liaison-cœur peuvent être directement calculées comme une différence de l'énergie totale.

En tant qu'inconvénient principal, la complexité de l'approche doit être soulignée. En plus du plus grand effort de l'exécution, deux conséquences principales sont comme suit :

- En appliquant une méthode utilisant un ensemble de base de la méthode LMTO, un nombre de paramètres considérable doit être choisi raisonnablement. Ceci commence par la division de l'espace quand les rayons de la sphère atomique sont définis et le choix de l'ensemble de base. Après cela, un des paramètres de convergence (tels que les moments angulaires de coupures) doivent être indiqué.

- Il est extrêmement difficile de faire des modifications. Par exemple, considérer l'évaluation des éléments de la matrice optique, c'est à dire, la valeur de l'opérateur du gradient $i\nabla$ entre deux fonctions d'onde.

Dans l'ensemble de base d'onde plane, ceci peut être fait en quelques lignes. Dans l'ensemble de base de la méthode LMTO, cette tâche est un projet important de programmation.

Références:

[1] *E. Schrödinger, Phys. Rev.**28**, 1049 (1926).*

[2] *P.A.M. Dirac, Proc. Roy. Soc. (Londres), **123**, 714 (1929).*

[3] *M.Born, J.R. Oppenheimer, Ann.Phys.**87**, 457 (1927).*

[4] *D .R. Hartree.Proc. Cambridge Philos. Soc., **24**, 89 (1928).*

[5] *V. Fock. Z. Phys., **61**, 126, (1930).*

[6]*L.H .THOMAS . Proc. Cambridge Philos .Soc**23**,542 (1928).*

[7] *E. FERM I .**Z. Phys** ., **48**, 73 (1928) .*

[8] *P.A .M . DIRAC .Proc . Cambridge Philos. Soc., **26**, 376 (1930).*

[9] *.C. Slater, Phys. Rev., **81**, 385 (1951).*

[10] *K. Schwarz Phys. Rev. B, **5**, 2466 (1972).*

[11] *J.M. Seminario et P. Politzer, Theoretical and computationalchemistry vol.2: Modern DensityfunctionalTheory, a tool for chemistry, édité par le Département de chimie de l'Université de la Nouvelle-Orléans (1995).*

[12] *W. Kohn et P. Vashista, Theory of the Inhomogeneous Electron Gas, p. 79-147, (Ed. S. Lundqvist et N.H. March, New York) (1983).*

[13] *R. Gáspár, Acta Phys. Hung., 3 263-85 (1954).*

[14] *V.A. Gubanov, A.I. Liechtenstein et A.V. Postnikov, Magnetism and electronic structure of Crystals, édité par Springer-Verlag (1992).*

[15] *P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B **864**, 136 (1964).*

[16] *W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A 1133 (1965).*

[17] *D. M. Ceperley and B. J. Alder.Phys. Rev. Lett., **45**, 566 (1980).*

[18] *Hedin and B. I. Lundqvist, J. Phys. C **4**, 2064 (1971).*

[19] *J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).*

[20] *D. Single, H. Krakauer, and C. S. Wang. Phys. B**34**, 8391 (1986).*

[21] *C. G. Broyden. Math.Comp, **19**, 577 (1965).*

[22] *E. Betranhandy, thèse doctorat N° d'ordre : 3028 « Proposition et études ab initio des stabilités relatives de nouveaux matériaux par géomimétisme structural : Modélisation des propriétés physico-chimiques », (2005).*

[23] *O.K. Andersen, Solid State Commun.* ***13****, 133 (1973).*

[24] *O.K. Andersen and R.G. Wolley, Mol. Phys.* ***26****, 905 (1973).*

[25] *O. K. Andersen, Phys. Rev. B* ***12****, 3060 (1975).*

[26] *A.R. William, J. Kübler, and C.D. Gelatt, Phys. Rev. B* ***19****, 6094 (1979).*

[27] *H.L. Skriver, The LMTO Method (Springer-Verlag, Berlin, 1984).*

[28] *O.K. Andersen and O. Jepsen, Phys. Rev. Lett.* ***53****, 2571 (1984).*

[29] *O.K. Andersen, O. Jepsen, and D. Gl¨otzel, in Highlights of Condensed-Matter Theory , edited by F. Bassani, F. Fumi, and M. P. Tosi (North Holland, New York, 1985).*

[30] *W.R.L Lambrecht and O.K. Andersen, Phys. Rev. B* ***34****, 2439(1986).*

[31] *G.W. Fernando, B.R. Cooper, M.V. Ramana, H. Krakauer, and C.Q. Ma, Phys.Rev. Lett.****56****, 2299 (1986).*

[32] *J.M. Wills and B.R. Cooper, Phys. Rev. B* ***36****, 3809(19 87).*

[33] *M. Springborg and O.K. Andersen, J. Chem. Phys.* ***87****, 7125 (1987).*

[34] *M. Methfessel, Phys. Rev. B* ***38****, 1537 (1988).*

[35] *M. Methfessel, C.O. Rodriguez, and O.K. Andersen, Phys. Rev. B* ***40****, 2009 (1989).*

[36] *S. Savrasov and D. Savrasov, Phys. Rev. B* ***46****, 12181 (1992).*

[37] *S. Y. Savrasov Phys. Rev. B* ***54*** *16470 (1996).*

[38] *B. P. Burton, J. E. Osburn and A. Pasturel Phys. Rev. B* ***45*** *7677 (1992)*

[39] *V. Fiorentini, M. Methfessel and M. Scheffler Phys. Rev. B* ***47*** *13 353 (1993)*

[40] *K. H. Weyrich Phys. Rev. B* ***37*** *10 269 (1987).*

[41] *K. H. Weyrich, L. Brey and N. E. Christensen Phys. Rev. B* ***38*** *1392 (1988)*

[42] *C.O. Rodriguez, R. A. Casali, E. L. Peltzer, O. M. Capannini and M. Methfessel Phys. Rev. B* ***40*** *3975 (1989)*

[43] *S. Y. Savrasov Phys. Rev. Lett.* ***69*** *2819 (1992).*

[44] *S. Y. Savrasov, D. Y. Savrasov and O. K. Andersen Phys. Rev. Lett.****72*** *372 (1994).*

[45] *K. Hummler and M. Fähnle Phys. Rev. B* ***53*** *3272 (1996)*

[46] *Hummler K and M. Fähnle Phys. Rev. B* ***53*** *3290 (1996)*

[47] *P. Uebele, K. Hummler and M. Fähnle Phys. Rev. B* ***53*** *3296 (1996)*

[48] *Ahuja R, Auluck S, Wills J M, Alouani M, Johansson B and Eriksson O Phys.Rev. B* ***55*** *4999 (1997)*

[49] *R. Ahuja, S. Auluck, J. M. Wills, O. Eriksson, P. Söderlind and Johansson B Phys. Rev. B* ***50*** *18 003 (1994).*

[50] *WIEN 2K, développé par l'Institut de Chimie Physique et Théorique de l'Université de Technologie de Vienne (Autriche). P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka et J. Luitz, Wien 2K, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Edité par karlheinz Schwarz, Techn. Universität (Autriche), ISBN 3-9501031-1-2 (2001).*

[51] *N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, solid state physics,Copyright © by harcrout, Inc (1976).*

[52] *K. H. Weyrich, Phys. Rev. B 37, 10269 (1987).*

[53] *M. Weinert, J. Math. Phys. 22, 2433 (1981).*

[54] *M. Methfessel, Mark van Shilfgraade, and R. A. Casali, "A full-potential LMTO method based on smooth functions", lecture notes in physics, ed. H. Dreysse.*

[55] *M. Methfessel, PhD thesis, Katholiek Universiteit Nijmegen (1986)*

[56] *E. Bott, Diplomarbeit, Technical University Darmstadt (1997); E. Bott, M. Methfessel, W. Krabs, and P. C. Smidt, Phys. Rev. B 26, 4199 (1982).*

[57] *G. B.Bachelet, D. R. Haman, and M. Schlüter, Phys. Rev. B* ***26****, 4199(1982).*

CHAPITRE III :

RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1. Introduction

Les composés de chalcopyrite ternaires sont actuellement intéressants d'un point de vue technologique ; ce sont des matériaux prometteurs pour les champs électroniques, optoélectroniques et photoniques, en raison de leur potentiel et de leurs excellentes propriétés optiques et électroniques, linéaires et non linéaires. Ce type de matériau est récemment largement utilisé pour les diodes électroluminescentes, les cellules solaires, les détecteurs photovoltaïques, les éliminateurs de lumière optique, les lasers et les modulateurs **[1–3]**.

Les composés de chalcopyrite ABC_2 de type I-III-VI_2 avec des anions chalcogénures et II-IV-V_2 avec des anions pnictides font encore l'objet de nombreuses études en raison de leurs applications à fort potentiel **[4–14]**.

Ce sont les matériaux les plus préférables pour les technologies photovoltaïques. Ces matériaux de type chalcopyrite sont des semi-conducteurs bien connus avec une bande interdite d'énergie allant de 1 à 3 eV **[15, 16]** qui convient à la préparation de cellules solaires de haute qualité en raison de sa grande capacité d'absorption du spectre de la lumière visible **[17]** . Certains travaux expérimentaux confortent l'intérêt technologique de ses matériaux dans le domaine non linéaire et optoélectronique, parmi ces travaux expérimentaux, les cristaux non linéaires et optoélectroniques contenant du phosphore, comme le 2D GeP comme nouveau matériau optique non linéaire à large bande **[18-21]**.

Les composés de chalcopyrite I-III-VI_2 et II-IV-V_2 cristallisent dans la structure chalcopyrite avec un groupe spatial $I\bar{4}2d$ **[5–14]**. Ils ont une structure cristalline analogue aux semi-conducteurs ternaires II–VI et III–V, respectivement. Ils ont presque le même arrangement des atomes d'anion zinc blende, mais diffèrent dans l'ordre de distribution des atomes cationiques (A et B) qui font que la maille tétragonale a un axe *c* approchant le double de l'axe *a* de l'unité de cellule zinc blende. Un analogue binaire peut être défini pour chaque composé ternaire ABC_2 en prenant le cation de la colonne entre les atomes A et B du tableau périodique.

Les composés de chalcopyrite ont des structures tétragonales (coordination 4) dans lesquelles chaque atome est associé à quatre atomes proches voisins formant un tétraèdre plus ou moins régulier. Chaque anion (C) est lié à deux cations (A) et deux cations (B) tandis que chaque cation est lié à quatre anions formant le tétraèdre susmentionné.

Plus récemment, le développement de composés de chalcopyrite à base de béryllium (Be) montre des propriétés magnifiques, qui ont de grandes applications potentielles **[22,23]**. En outre, des travaux antérieurs ont confirmé que ces composés sont des candidats potentiels pour l'application de dispositifs spin tronques car ils présentent des propriétés magnétiques lorsqu'ils sont dopés avec des éléments de transition **[24, 25]**. Tous les composés à base de Be sont

thermodynamiquement stables car ils possèdent des enthalpies de formation négatives **[23]**. Quelques calculs théoriques ont été effectués sur les matériaux de chalcopyrite BeSiP_2 et BeGeP_2 **[22,23]**. Cependant, les informations sur ces composés sont incomplètes ce qui nous a motivé à calculer pour la première fois certains des paramètres pour les matériaux considérés.

Afin de tirer pleinement parti des composés BeSiP_2 et BeGeP_2 dans les propriétés de la phase chalcopyrite pour d'éventuelles applications technologiques, une étude théorique est nécessaire. À cet effet, nous avons mené cette étude sur les propriétés structurales, électroniques, optiques et élastiques du BeSiP_2 et du BeGeP_2 dans la structure de la chalcopyrite en utilisant la méthode FP-LMTO.

III.2. Les détails de calculs

Dans cette étude, les calculs sont effectués à l'aide du code de calcul LmtART, pour étudier les propriétés structurales, électroniques et optiques des composés de chalcopyrite ternaires BeSiP_2 et BeGeP_2 à l'équilibre thermodynamique. Le code de calcul LmtART utilise FP-LMTO **[24,25]**, qui est basée sur le formalisme DFT (théorie fonctionnelle de la densité) **[26,27]**. L'approximation généralisée du gradient (GGA- PBE) de Perdew et al **[28]** a été utilisée comme potentiel d'échange et de corrélation.

Afin de réaliser la convergence des valeurs propres d'énergie, la densité de charge et le potentiel à l'intérieur des MTS sont représentés par des harmoniques sphériques jusqu'à lmax = 6. Les calculs auto-cohérents sont considérés comme convergents lorsque l'énergie totale du système est stable à 10^{-5} Ry . L'intégration k sur la zone de Brillouin est réalisée par la méthode au tétraèdre **[29]**. Pour éviter le chevauchement des sphères atomiques, les rayons MTS pour chaque position atomique sont pris différemment pour chaque composition. Nous rappelons que l'utilisation du calcul de plein potentiel garantit que le calcul n'est pas totalement indépendant du choix des rayons des sphères. Les valeurs des rayons des sphères (MTS), utilisées dans nos calculs, sont résumées dans le tableau 1.

Tableau III.1: *Le rayon muffin-tin (RMT en unités atomiques) pour les semi-conducteurs chalcopyrites ternaires BeSiP_2et BeGeP_2.*

Composé	***BeSiP_2***	***BeGeP_2***
R_{MT} (Be)	***2.107***	***2.158***
R_{MT} (S,Ge)	***2.431***	***2.485***
R_{MT} (P)	***2.263***	***2.410***

Les propriétés élastiques ont été réalisées à l'aide du logiciel de simulation ab initio de Vienne (VASP) avec un ensemble de base d'onde plane et des pseudo potentiel sultrasoft **[30,31]**. Les potentiels d'échange et de corrélation ont été inclus en utilisant l'approximation du gradient

généralisée (GGA-PBE) de Perdew et al. [28] . La relaxation atomique a été arrêtée lorsque les forces agissant sur les atomes étaient inférieures à 0,02 eV / atome. L'intégration de la zone de Brillouin (BZ) a été réalisée par la méthode du tétraèdre linéaire avec des corrections de Blochl **[29]**. Une coupure d'énergie de 500 eV a été appliquée, tandis que le maillage 10 × 10 × 10 des points Monkhorst-Pack a été utilisé. La convergence de l'énergie totale de la maille élémentaire est meilleure que pour 10^{-5} eV / atome.

III.3. Résultats et discussions

III.3.1. Propriétés structurales

La structure des composés chalcopyrites BeSiP_2 et BeGeP_2 est étroitement liée à la structure zinc blende et contient quatre unités de formule dans chaque cellule unitaire, les atomes Be, Si (Ge) et P occupant les positions Wyckoff 4a (0,0,0), 4c (0,0,0,5) et 8d (u, 0,25,0.125), respectivement. Généralement, le réseau de chalcopyrite est caractérisé par trois paramètres structuraux: les constantes de réseau a et c, ainsi que le paramètre de déplacement anionique sans dimension u qui est souvent appelé paramètre interne.

Pour déterminer les propriétés structurales des composés de chalcopyrite BeSiP_2 et BeGeP_2, nous avons effectué un calcul auto-cohérent de l'énergie totale en fonction de trois variables, les constantes de réseau (a), le rapport (c / a) et le déplacement anionique (u). Au préalable nous avons calculé les constantes de réseau (a) de chaque alliage, à des valeurs idéales du rapport (c / a) et du déplacement anionique (u) (tels que u idéal = 0,25 et c / a idéal = 2).

Nous avons ensuite optimisé le rapport (c / a) à a_{op} et u idéal. Ensuite, nous avons déterminé le paramètre interne u en utilisant le rapport (c / a) op et a_{op}. Enfin, pour la précision on a utilisé les valeurs optimisées, les constantes de réseau $(a)_{op}$, le déplacement anionique u_{op} et le rapport $(c / a)_{op}$, après nous recalculons le déplacement anionique d'équilibre u, le rapport (c / a) et la constante de réseau à l'équilibre.

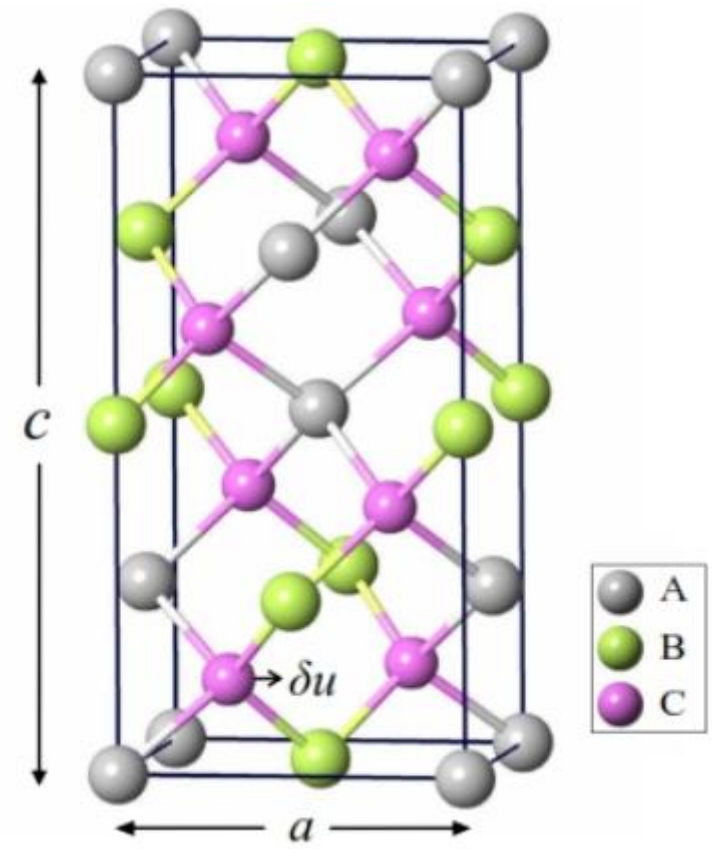


Figure III.1: *Structure crystalline des semi-conducteurs chalcopyrite ternaries $BeSiP_2$ et $BeGeP_2$.(A = Be, B = Si ou Ge, C = P)*

Les constantes d'équilibre du réseau *(a)* , les modules de compressibilité (*B*) et ses dérivés premières (B') des composés chalcopyrites $BeSiP_2$ et $BeGeP_2$ sont optimisés par un ajustement de l'énergie totale obtenue en fonction du volume de la cellule unitaire E_{Total} (V) à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan **[32]**. Cependant, le rapport (c / a) et le déplacement anionique (u) sont optimisés par un ajustement de leurs énergies totales obtenues en termes de (c / a) et (u) (E_{Totale} (c / a) et E_{Totale} (u)) à l'aide des équations polynomiales.

Tableau III.2: *Constante de réseau à l'équilibre ($a_{éq}$, $c_{éq}$ enÅ), rapport $(c/a)_{éq}$ paramètre de distorsion ($u_{éq}$), volume d'équilibre $V_{éq}$ $(en\ ua^3)$, module de compression $B_{éq}$ (en GPa) et sa dérivée première $B'_{éq}$, énergies totales $E_{Téq}$ (en Ryd) pour les chalcopyrites semi-conducteurs ternaires $BeSiP_2$et $BeGeP_2$.*

		$a_{éq}$	$c_{éq}$	$(c/a)_{éq}$	$u_{éq}$	$V_{éq}$	$B_{éq}$	$B'_{éq}$	$E_{Téq}$
$BeSiP_2$	*Présent cal*	*5.16*	*10.27*	*2.018*	*0.236*	*935.072*	*92.96*	*4.41*	*-3955.97*
	Autres cal	*5.12[a]*	*10.21[a]*	*1.995[a]*	*0.235[a]*	*894. 27[b]*	*104.30[b]*	*5[b]*	*-3953.29[b]*
$BeGeP_2$	*Présent cal*	*5.30*	*10.69*	*1.998*	*0.224*	*1006.52*	*82.96*	*4.12*	*-11192.11*
	Autres cal	*5.20[a]*	*10.45[a]*	*2.008[a]*	*0.221[a]*	*935. 41[b]*	*94.84[b]*	*5[b]*	*-11188.44[b]*

*[a]Réf **[33]** ; [b]Réf **[41]***

Les résultats et les valeurs optimales de a, c, c/a et u sont listés dans le tableau III. 2. Les paramètres structuraux obtenus sont en bon accord avec les autres données théoriques existant dans la littérature **[33 , 41]**. On peut noter que la méthode d'approximation utilisée pour calculer ces paramètres structurels, à savoir le GGA-PBE surestime trés faiblement les données calculées par rapport aux autres travaux théoriques. On constate également que la structure de ces composés est assez similaire à celle de deux structures de zinc blende idéales superposées, caractérisées par son rapport c / a = 2 et son paramètre structurel interne u = 0,25, qui, l'un et l'autre, décrivent la position des atomes (Si / Ge).

III.3.2 Propriétés électroniques

Dans cette partie, nous nous intéressons aux calculs des structures de bandes d'énergie et des densités d'états électroniques, relatifs aux composés chalcopyrites $BeSiP_2$ et $BeGeP_2$, en utilisant les paramètres de maillage optimisés. Les calculs ont été effectués le long des différents points et directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin afin de déterminer les valeurs de l'écart énergétique et la nature de ces matériaux. Les calculs ont été effectués en utilisant l'approximation GGA-PBE. Les structures de bandes électroniques avec les densités d'état totales et partielles sont illustrées dans les figures 2 et 3 respectivement.

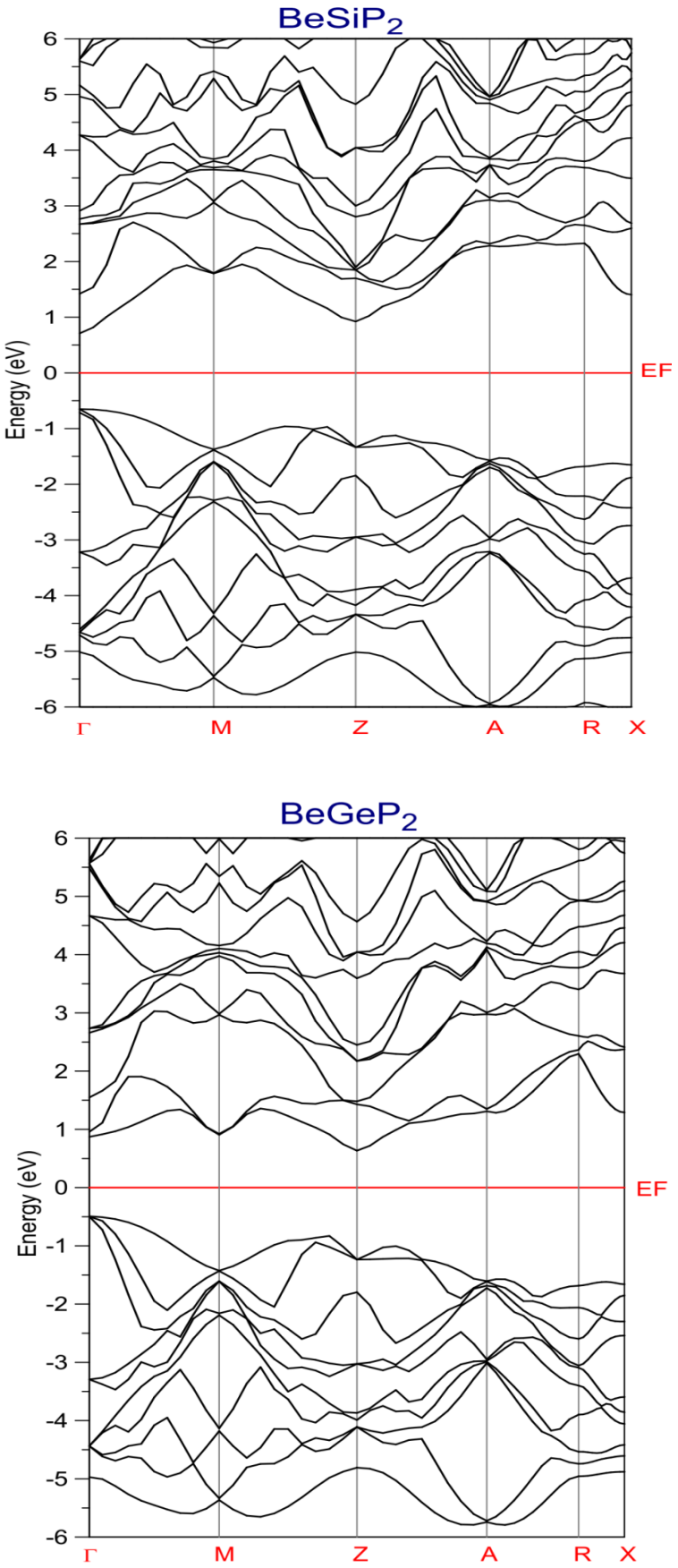


Figure III.2. : *Structures de bandes le long des directions de haute symétrie des semi-conducteurs chalcopyrite ternaires $BeSiP_2$ et $BeGeP_2$.*

Dans un premier temps, on note que les composés étudiés ont un comportement de semi-conducteurs avec une bande interdite directe pour BeSiP_2 et une bande interdite indirecte pour BeGeP_2, puisque le maximum de bande de valence (VBM) est situé au point Γ pour les deux composés, et que le minimum de bande de conduction (CBM) est situé au point Γc pour BeSiP_2 et au point Zc pour BeGeP_2. De plus, Shaposhnikov et al., ont classé BeSiP_2 comme matériau à bande interdite directe, tandis que BeGeP_2 a été classé comme matériau à bande interdite indirecte [33]. Les bandes interdites calculées ainsi que d'autres données disponibles sont présentées dans le tableau 3. D'après le tableau 3, il est clair que les bandes interdites diminuent avec Z (nombre d'électrons du composé) , c'est à dire en allant de Si=14 électrons vers Ge = 32 électrons .

Table III.3: *Bandes interdites d'énergies E_g (eV) calculées et comparées à d'autres valeurs théoriques pour les chalcopyrite semiconducteurs ternaries $BeSiP_2$ et $BeGeP_2$*

Composé	*Présent calcul* E_g (eV)	*Autre calcul* E_g (eV)	*Nature du gap*
$BeSiP_2$	*1.36*	*1.20*[a]	*direct*
$BeGeP_2$	*1.12*	*0.85*[a]	*indirect*

[a] *Réf* [33]

Deuxièmement, la figure 3 montre que la densité électronique d'état peut être divisée en deux régions distinctes, en dessous du maximum de la bande de valence (VBM) pour les composés BeSiP_2 et BeGeP_2. La région la plus basse est comprise dans la gamme d'énergie (-7eV → -5.8 eV pour BeGeP_2) et entre (-7 eV→ -5.2 eV pour BeSiP_2), elle est dominée par la contribution des états (Ge_s et P_s, p) pour BeGeP_2 et il est dominé par la contribution des états (Si_s et P_s, p) pour BeSiP2. La deuxième région est située entre -5,2 eV et l'énergie de Fermi E_F, cette dernière région est elle-même divisée en deux sous-bandes: la première partant de (-5,2eV → -2,2 eV) et est, essentiellement dominée par (Ge_p , P_p) pour BeGeP_2 et est, essentiellement, dominé par les états (Si_p, P_p) pour BeSiP_2 avec une petite contribution d'états (Be_s, p) dans les deux composés. La deuxième sous-bande est formée avec des contributions significatives d'états (Be_p, P_p) pour les composés BeGeP_2 et BeSiP_2 avec une petite contribution d'états (Be_s, Ge_p) pour BeGeP2 et (Be_s, Si_p) pour BeSiP_2. La bande de conduction, consiste principalement en un mélange d'états de type (Be / Ge / P_s, p) pour BeGeP_2 et (Be / Si / P_s, p) pour BeSiP_2.

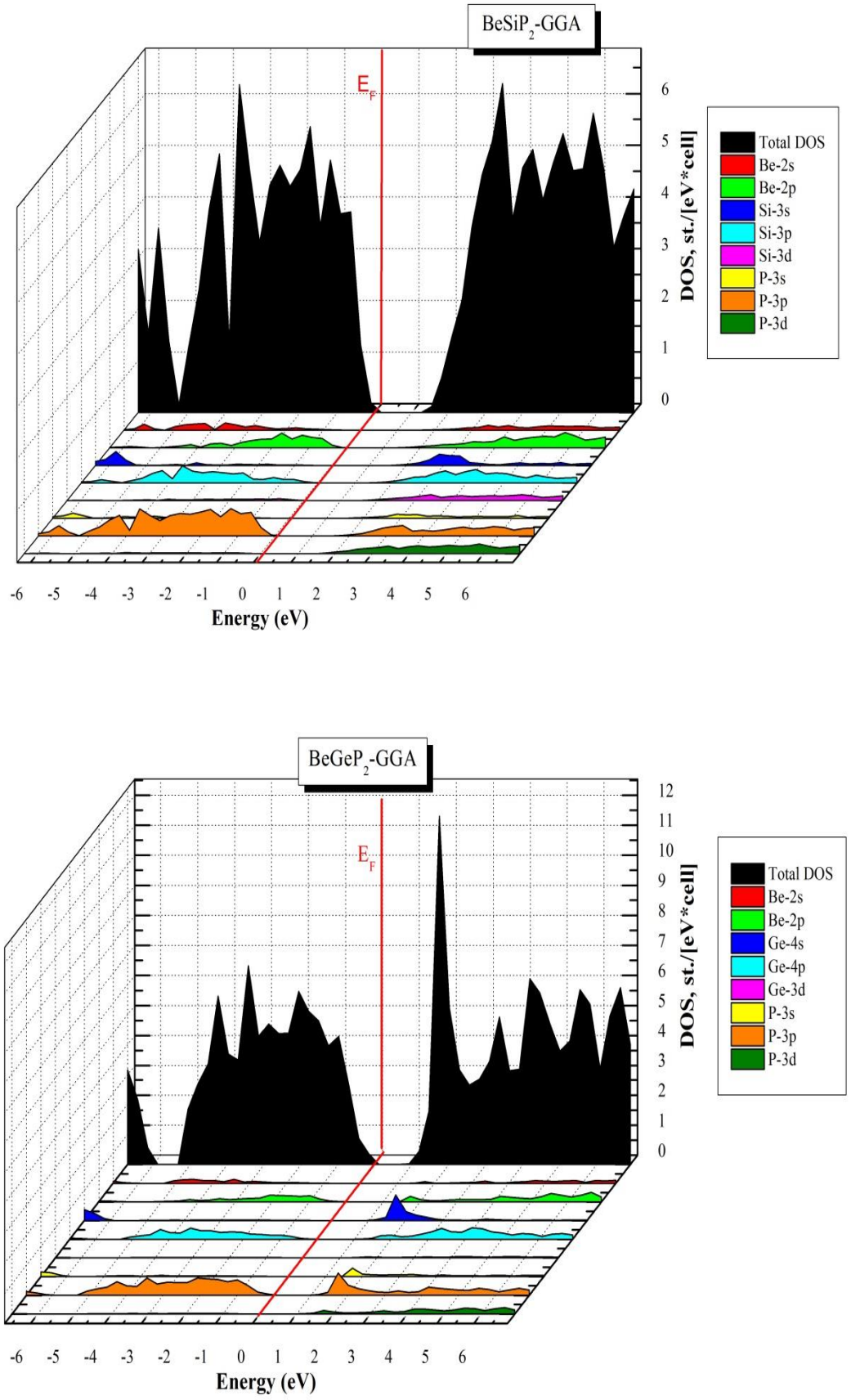


Figure III.3: *Densité totale et partielle d'états des semi-conducteurs chalcopyrite ternaires $BeSiP_2$et $BeGeP_2$.*

III.3.3 Propriétés optiques

La connaissance des différentes manières et formes d'interaction de la lumière avec la matière en physique du solide est d'une grande importance. L'étude des propriétés optiques des solides est un outil important pour comprendre les propriétés électroniques des matériaux. Dans certaines structures particulières, la dépendance énergétique des propriétés, mentionnée ci-dessus, sur la structure de bande est très importante. Des informations critiques sur les valeurs propres ainsi que sur les fonctions propres sont nécessaires pour calculer la fréquence / l'énergie en fonction des propriétés optiques.

La fonction diélectrique des composés de chalcopyrite BeSiP_2 et BeGeP_2 a été calculée et présentée avec l'approximation GGA-PBE. La grandeur, ou la plus grande quantité mesurable qui nous intéresse ici, est la fonction diélectrique ε (ω) du système, qui est une quantité complexe. Les propriétés optiques sont déduites de la fonction diélectrique du semi-conducteur donnée par ε (ω) = ε1 (ω) + iε2 (ω), où ε1 (ω) et ε2 (ω) sont les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique, respectivement **[34,35]**. La partie imaginaire de la fonction diélectrique est une quantité nécessaire et cruciale. Il indique l'évolution des transitions inter-bandes dans le semi-conducteur **[36]**.

Pour les matériaux étudiés des structures de chalcopyrite, la fonction diélectrique est résolue en deux composantes, εx (ω) qui est représentée par des spectres de polarisation ordinaires selon la direction x (axe E⊥c) et εz (ω) correspondant à l'extraordinaire polarisation le long de la direction de z (axe E // c). Les figures 4 illustrent les parties imaginaire et réelle du spectre de fonction diélectrique électronique pour un rayonnement jusqu'à 13,6 eV.

Si nous regardons les parties réelles de la fonction diélectrique, les principaux pics sont attribués à environ 3,26 eV et 2,44 eV pour BeSiP_2 et BeGeP_2 , respectivement pour ε1x et ε1z. On voit clairement que la partie réelle de la fonction diélectrique devient nulle pour ε1x à la valeur d'énergie 5eV et 4,76 eV pour BeSiP_2 et BeGeP2 , respectivement, et elle devient nulle pour ε1z à environ 4,76 eV et 4,28 eV respectivement pour BeSiP_2 et BeGeP_2, le minimum de ces spectres correspond aux énergies 5,98 eV pour BeSiP_2 et BeGeP_2 dans toutes les directions. Ensuite, les spectres de ε1, augmentent lentement jusqu'à zéro à haute énergie pour toutes les configurations. Les constantes diélectriques statiques obtenues dans cette étude sont d'environ 5,15 et 5,6 pour BeSiP_2 et BeGeP_2 respectivement dans toutes les directions.

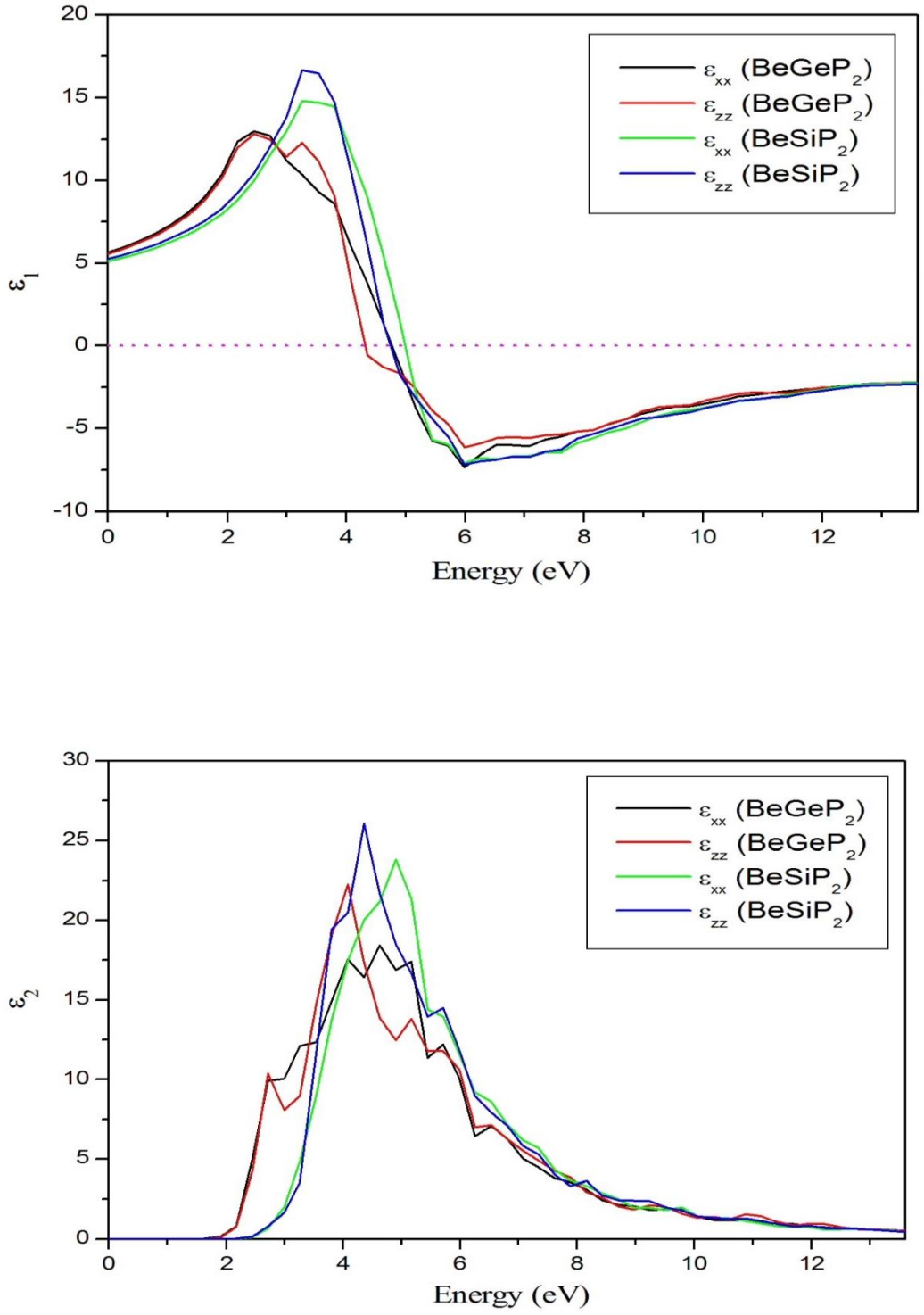


Figure III.4: *Calcul des parties imaginaires ε2(ω) et réelle ε1(ω) de la fonction diélectrique pour les semi-conducteurs ternaires $BeSiP_2$ et $BeGeP_2$chalcopyrite.*

Aussi notre analyse de la figure 4 pour les courbes des parties imaginaires des fonctions diélectriques ε2, montre que le premier point critique de la fonction diélectrique se produit à l'énergie de 1,63 eV pour BeSiP_2 et BeGeP_2 pour ε2x et ε2z. Cette valeur correspond à la valeur de transition électronique (Γv → Γc). Ce point représente le fractionnement Γv → Γc qui donne le seuil des transitions optiques directes entre l'état le plus élevé de la bande de valence et l'état le plus bas de la bande de conduction. Ceci est connu comme le bord d'absorption fondamental. Au-delà de ces points, la courbe augmente rapidement pour nos deux composés. Cela est dû au fait que le nombre de points contribuant à ε2 augmente fortement. Les principaux pics dans les spectres ε2x sont situés respectivement à 4,89 eV et 4,62 eV pour BeSiP_2 et BeGeP_2 et il se situe dans le ε2z à 4,35eV et 4,08 eV pour BeSiP_2 et BeGeP_2 , respectivement.

III.3.4. Propriétés élastiques

La réponse linéaire d'un cristal élastique de symétrie arbitraire à une déformation infiniment petite est déterminée par les constantes élastiques. Ceux-ci forment un tenseur de rang quatre, qui peut être réduit à une matrice 6 × 6. Compte tenu de la symétrie des directions de la déformation ainsi qu'en utilisant la notation Voigt, et selon le principe de Neumann, la symétrie particulière d'une cellule cristalline peut imposer des restrictions supplémentaires sur les éléments de la matrice élastique. Puisque nos chalcopyrites appartiennent au groupe d'espace de symétrie de type I42d (122d D), à la classe de Laué 42m. Un matériau tétragonal a sept constantes élastiques notées: $C_{11}, C_{12}, C_{13,} C_{16}, C_{33}, C_{44} et\ C_{66}$ ($C_{66} = 0$) pour un matériau tétragonal du groupe spatial I-42d) et pour être stables, ces constantes doivent satisfaire aux critères de stabilité généralisés à pression nulle d'une structure tétragonal, donnée par **[37]**:

$$M_1=C_{11}>0$$

$$M_2=C_{44}>0$$

$$M_3=C_{66}>0$$

$$M_4=C_{11}\text{-}C_{12}>0$$

$$M_5=(C_{33})(C_{11}+C_{12})\text{-}2(C_{13})2>0$$

Plusieurs autres grandeurs mécaniques peuvent être déterminées par les constantes élastiques, en particulier le module d'Young E, le module de cisaillement G, le coefficient de Poisson υ, le module de compressibilité B et le paramètre anisotrope en utilisant les relations suivantes **[38]**:

$$G = \frac{G_{V+}G_R}{2}$$

$$B = \frac{B_{V+}B_R}{2}$$

$$A = \frac{C_{33} - C_{13}}{C_{11} + C_{12} - C_{33}}$$

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

$$\upsilon = \frac{3B - 2G}{6B + 2G}$$

Avec:

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

$$G_V = \frac{1}{30}[M + 3C_{11} - 3C_{12} + 12C_{44} + 6C_{66}]$$

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

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

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

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

D'où ; $G_R, G_V, B_V \; et \; B_R$ sont respectivement le module de cisaillement et le module de compressibilité des approximations Voigt et Reuss Board.

Les constantes élastiques calculées Cij sont résumées dans le tableau 4, le module de cisaillement G, le module de Young E, le facteur d'anisotropie et le coefficient de Poisson sont résumés dans le tableau 5. Les valeurs calculées sont les plus proches des valeurs calculées disponibles dans la littérature **[19]**. Nos matériaux sont stables, nous pouvons donc les synthétiser puisque les critères de stabilité sont vérifiés.

Tableau III.4: *Constantes élastiques mono cristallines calculées (Cij, en GPa) pour les semi-conducteurs chalcopyrites ternaires $BeSiP_2$et $BeGeP_2$.*

		C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}
$BeSiP_2$	*présent cal*	*155,38*	*54,60*	*48,19*	*157,57*	*79,45*	*79,61*
	Autre cal	*174.27* [a]	*61.23* [a]	*63.08* [a]	*178.82* [a]	*91.32* [a]	*90.60* [a]
$BeGeP_2$	*présent cal*	*124,98*	*31,47*	*33,08*	*130,33*	*63,36*	*61,62*
	Autre cal	*165.04* [a]	*58.64* [a]	*61.46* [a]	*163.02* [a]	*83.63* [a]	*87.51* [a]

[a] Réf **[19]**

Le tableau 5 montre que notre module de masse calculé de BeSiP_2 et BeGeP_2 est de 85,58 GPa et 63,92 GPa, respectivement, ce qui est en accord raisonnable avec les valeurs théoriques de Ouahrani **[39]** et de Fahad **[19]**. Les chalcopyrites BeSiP_2 et BeGeP_2 étudiées sont plus résistantes à la compression volumique qu'au cisaillement dû à B> G. Le module de Young E est défini comme le rapport de la contrainte de traction à la déformation de traction correspondante. Les valeurs E obtenues pour BeSiP_2 et BeGeP_2 sont 160,31 GPa et 129,35 GPa, respectivement, indiquant que le composé BeSiP2 a la rigidité plus élevée que BeGeP2 dans la structure de chalcopyrite.

TableIII.5: *Calculs du facteur d'anisotropie de cisaillement (A), du module de masse polycrystalline B, du module de cisaillement G et du module de Young E (B, G et E, en GPa), du rapport B/G et du coefficient de Poisson (v) pour les semiconducteures chalcopyrite ternaries $BeSiP_2$et $BeGeP_2$.*

	A	***B***	***G***	***E***	***v***	***B/G***
$BeSiP_2$	***2,086***	***85,582***	***67,482***	***160,311***	***0,187***	***1,268***
$BeGeP_2$	***3,723***	***63,929***	***55,955***	***129,951***	***0,161***	***1.142***

Les propriétés mécaniques telles que la ductilité et la fragilité des matériaux semi-conducteurs sont très importantes pour leurs applications technologiques. Considérant que B et G représentent respectivement la résistance à la rupture et à la déformation plastique, le rapport B / G de la phase poly cristalline est traité comme une indication de caractère ductile ou cassant **[40]**.

La valeur critique qui sépare les matériaux ductiles et cassants est de 1,75, ce qui correspond à ν = 0,26. Si B / G > 1,75, le matériau se comporte de manière ductile, sinon il se comporte de manière cassante. Comme le montre le tableau 5, les valeurs du rapport B / G pour les composés de chalcopyrite BeSiP2 et BeGeP2 sont inférieures à la valeur critique, ils peuvent donc être classés comme matériaux cassants.

Références :

[1] L.L. Kazmerski, Ternary-compound of thin-fim solar cells, NuovoCimento D 2 (1983) 2013–2028.

[2] J.L. Shay, L.M. Schiavone, E. Buehier, J.H. Wernick, Spontaneous and stimulated-emission spectra of CdSnP2, J. Appl. Phys. 43 (1972) 2805.

[3] H. Horinaka, S. Mononobe, N. Yamamoto, A criterion for applying chalcopyrite semiconductors to optical line elimination filters, Japan, J. Appl. Phys. 32 (1993) 109.

[4] E. Rosencher, B. Vinter, Optoelectronics, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2002.

[5] I.V. Fedorchenko, A.N. Aronov, L. Kilanski, V. Domukhovski, A. Reszka, B.J. Kowalski, E. Lahderanta, W. Dobrowolski, A.D. Izotov, S.F. Marenkin, Phase equilibria in the ZnGeAs2-CdGeAs2 system, J. Alloy. Compd. 599 (2014) 121–126.

[6] R.Walter L. Lambrecht, X. Jiang, Noncritically phase-matched second-harmonic-generation chalcopyrites based on CdSiAs2 and CdSiP2, Phys. Rev. B 70 (2004) 045204.

[7] L. Wei, G.D. Zhang, W.L. Fan, Y.L. Li, L. Yang, X. Zhao, Anisotropic thermal anharmonicity of CdSiP2 and ZnGeP2, J. Appl. Phys. 114 (2013) 233501.

[8] Z.W. Zhang, D.T. Reid, S.C. Kumar, M. Ebrahim-Zadeh, P.G. Schunemann, K.T. Zawilski, C.R. Howle, Femtosecond-laser pumped CdSiP2 optical parametruc oscillator producing 100 MHz pulses centered at 6.2 μm, Optic. Lett. 38 (2013) 5110–5113.

[9] S. Sahin, Y.O. Ciftci, K. Colakoglu, N. Korozlu, First principles studies of elastic, electronic and optical properties of chalcopyrite semiconductor ZnSnP2, J. Alloy. Compd. 529 (2012) 1–7.

[10] J.L. Shay, J.H. Wernick, Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties and Applications, Pergamon Press, New York, 1975.

[11] W. Feng, D. Xiao, J. Ding, Y. Yao, Three-dimensional topological insulators in I-III-VI2 and II-IV-V2, Phys. Rev. Lett. 106 (2011) 016402.

[12] V. Kumar, S.K. Tripathy, VijetaJha, B.P. Singh, Second-harmonic generation properties of AIIBIVCV2 chalcopyrite semiconductors, Phys. Lett. A 378 (2014) 519–523.

[13] W.H. Bloss, F. Pfisterer, H.W. Schock, Polycrustalline II-IV-Related thin film solar cells, Adv. Solar Energy 4 (1988) 201–304.

[14] S.N. Rashkeev, S. Limpijumnong, W.R.L. Lambrecht, Second-harmonic generation and birefringence of some ternary pnictide semiconductors, Phys. Rev. B 59 (1999) 2737–2748.

[15] L. Yu, A. Zunger, Indentification of potential photovoltaic absorbers based on first-principles spectroscopic screening of materials, Phys. Rev. Lett. 108 (2012) 068701.

[16] H. Xiao, J. Tahir-Kheli, W.A. Goddar, Accurate band gaps for semiconductors from density functional theory, J. Phys. Chem. Lett. 2 (2011) 212–217.

[17] W.N. Shafarman, L. Stolt, Chapter cu (InGa) Se2 solar cells, in: A. Luque, S. Hegedus (Eds.), Handbook of Photovoltaic Science and Engineering, Wiley, Chichester, UK, 2003, pp. 567–616.

[18] P. Pintus, M. Hofbauer, C.L. Manganelli, M. Fournier, S. Gundavarapu, O. Lemonnier, F. Gambini, L. Adelmini, C. Meinhart, C. Kopp, F. Testa, H. Zimmermann, C.J. Oton, PWM-Driven thermally tunable silicon microringresonators : design, fabrication, and characterization, Laser Photon. Rev. 13 (9) (2019) 1900123.

[19] M. Zhang, Q. Wu, F. Zhang, L. Chen, X. Jin, Y. Hu, Z. Zheng, H. Zhang, 2D black phosphorus saturable absorbers for ultrafast photonics, Adv. Opt. Mater. 7 (1) (2019) 1800224.

[20] Ye Zhang, Feng Zhang, YiguoXu, Weichun Huang, Leiming Wu, Yupeng Zhang, Xiuwen Zhang, Han Zhang, Self-healable black phosphorus photodetectors, Adv. Funct. Mater. 29 (2019) 1906610.

[21] Y. Zhou, M. Zhang, Z. Guo, L. Miao, S.-T. Han, Z. Wang, X. Zhang, H. Zhang, Z. Peng, Recent advances in black phosphorus-based photonics, electronics, sensors and energy devices, Mater. Horiz. 4 (6) (2017) 997–1019.

[22] L. Shi, J. Hu, Y. Qin, Y. Duan, L. Wu, X. Yang, G. Tang, First-principles study of structural, elastic and lattice dynamical properties of chalcopyrite BeSiV2 and MgSiV2 (V= P, As, Sb), J. Alloys Compd. 611 (2014) 210–218.

[23] S. Fahad, G. Murtaza, T. Ouahrani, R. Khenata, M. Yousaf, S. Bin Omran, S. Mohammad, Structural, elastic, electronic, bonding, and optical properties of BeAZ2 (A=Si, Ge, Sn, Z= P, As) chalcopyrites, J. Alloys Compd. 646 (2015) 211–222.

*[24] S. Yu. Savrasov, D. Y. Savrasov, Phys. Rev. B **46** (1992) 12181.*

*[25] S.Y. Savrasov, Phys. Rev. B **54** (1996) 6470.*

*[26] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B **136** (1964) 864.*

*[27] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. A **140** (1965) 1133.*

*[28] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Letts. **77** (1996) 3865.*

*[29] P. E. Blochl, O. Jepsen, O.K. Andersen, Phys. Rev. B **49** (1994) 16223.*

*[30] G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B **49** (1994)14251.*

*[31] G. Kresse and J. Furthmuller, ¨ Comput. Mater. Sci. **6**, 15 (1996); Phys. Rev. B **54**, 11169 (1996).*

*[32] F. Murnaghan, Proc. Nat. Acad. Sci. USA **30** (1944)244.*

*[33] V. L. Shaposhnikov, A. V. Krivosheeva, V. E. Borisenko, J. L. Lazzari, F. A. d'Avitaya, Phys. Rev. B **85** (2012) 20520.*

*[34] W. Khan, M. Shoaib, U. Shah, S.H. Khan, G. Murtaza, J. Electron. Mater. **47** (2018) 566–576.*

*[35] K.M. Wong, S.M. Alay-e-Abbas, Y. Fang1, A. Shaukat, Y. Lei1, J. Appl. Phys. **114** (2013) 034901.*

*[36] M. Merabet, D. Rached, R. Khenata, S. Benalia, B. Abidri, N. Bettahar, S. Bin Omran, Physica B **406** (2011) 3247–3255.*

[37] M. Born, K. Huang, Dynamical Theory of Crystal Lattices, (1954) Oxford: oxford University Press

*[38] R. Hill, Proc. Phys. Soc. A **65** (1952) 349-354.*

*[39] Tarik Ouahrani, Eur. Phys. J. B **86** (2013) 369.*

*[40] S.F. Pugh, Phil. Mag. **45** (1954) 823-843.*

[41] Fahad S, Murtaza G, Ouahrani T, Khenata R, Yousaf M, Omran S B and Mohammad S 2015 J. Alloy. Compd. 646 211

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale:

Ce manuscrit présente une étude théorique des propriétés structurales, électroniques, optiques et élastiques des $BeSiP_2$ et $BeGeP_2$ chalcopyrites. Les différents résultats obtenus sont résumés dans les points suivants:

Les propriétés structurales de l'état fondamental *(a, c / a et u)* obtenues à partir de nos calculs sont en bon accord avec d'autres calculs théoriques.

L'étude de la bande interdite a suggéré que $BeSiP_2$ a une bande interdite direct, tandis que $BeGeP_2$ a une bande interdite indirecte. Les bandes interdites ont diminué en fonction de Z = nombre d'électrons de l'alliage (en allant de Si vers Ge) . Les résultats obtenus sont en bon accord avec les autres données théoriques.

Concernant les propriétés optiques, nous avons étudié la partie imaginaire ε_2 et la partie réelle ε_1 de la fonction diélectrique pour reproduire la constante diélectrique ε_0. Les résultats obtenus montrent que ces matériaux sont des semi-conducteurs prometteurs pour les applications optoélectroniques et surtout comme de bons candidats pour les applications photovoltaïques.

Pour les propriétés élastiques, les constantes élastiques monocristallines *Cij*, les facteurs anisotropes de cisaillement *A*, ainsi que le volume poly cristallin, le cisaillement et le module d'Young (B, G et E) et le coefficient de Poisson *v* ont été prédits pour la première fois .

Les critères de stabilité élastique généralisés pour un cristal tétragonal sont bien satisfaits, indiquant que $BeSiP_2$ et $BeGeP_2$ sont mécaniquement stables dans la structure chalcopyrite contre les déformations élastiques. De plus, nos rélutats ont montré que nos deux composés chalcopyrites $BeSiP_2$ et $BeGeP_2$ sont classées comme des matériaux fragiles.