

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE des Sciences

DEPARTEMENT ; Physique

N° :...../2018



DOMAINE : Sciences de la matière

FILIERE : Physique

OPTION : Physique des Matériaux

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par : HERAIZ Hocine

Intitulé

Etude des propriétés structurales, électroniques
et optiques des chalcopyrites Mg-IV-V2

Soutenu le 26 /06 /2018 devant le jury composé de :

Allali Djamel

Université de M'sila

Président

Ibrir Miloud

Université de M'sila

Rapporteur

Hadjab Moufdi

U.D.C.M.A – Sétif

Co-rapporteur

Deghfel Bahri

Université de M'sila

Examineur

Année universitaire : 2017/2018

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

إلى عمي

الحمد لله رب العالمين والصلاة والسلام على خاتم الأنبياء والمرسلين.

أهدي هذا العمل:

إلى نكري الوالد رحمه الله تعالى.

إلى الوالدة الكريمة.

إلى عمي الدكتور مناد.

إلى جدتي وزوجة عمي.

إلى الإخوة أسامة، عبد الحفيظ، أيوب، يونس، صلاح، مروان حبيب، عصام، ياسر.

إلى الأخوات صفاء، يسرى، جميلة، كريمة، إسراء.

إلى كل الأصدقاء في قسم فيزياء المواد وقسم الفيزياء التطبيقية (ماستر2).

إلى كل الأصدقاء خارج قسم الفيزياء منهم الحسن رحمه الله، محمد، عبد الرحيم، عبد

الرزاق، وحيد، يوسف، قدور، ياسر، عقبة، بوبكر، صلاح، فارس

إلى كل الأقارب منهم عادل، بلال، رضوان، وليد، رمزي

إلى الأستاذة الفاضلة دلولة رحمها الله وكل الأساتذة.

إلى كل من علمني حرفا أصبح سنا برقه يضي الطريق أمامي.

الحسين

Remerciements

*Je remercie **ALLAH** le tout puissant de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience de mener à terme ce présent travail.*

*Avant tout, je tiens à remercier chaleureusement l'Université de **MOHAMED Boudiaf de M'sila**.*

*Je tiens à remercier très vivement Monsieur **Miloud IBRIR**, (M.C.A) à l'Université de M'Sila, avoir proposé et dirigé mes travaux de recherche. Ses compétences et ses bonnes directives m'ont aidé à achever ce mémoire de master. Merci aussi pour son attention et ses exigences pendant la période de rédaction du mémoire.*

*Je remercie Monsieur mon **Moufdi Hadjab**, (Attaché de recherche) U.D.C.M.A – Sétif, pour m'avoir apporté son soutien et son aide durant l'exécution de mes travaux. Je le remercie beaucoup pour ses compétences, sa disponibilité qui m'ont largement aidé à réaliser ce travail et je lui exprime ma sincère reconnaissance.*

*Je remercie vivement Monsieur **Djamel Allali**, (M.C.B) à l'Université de M'Sila, d'avoir accepté de présider le Jury de ce mémoire. Et juger mon travail.*

*Je remerciements vont également à Monsieur **Bahri Deghfel**, Professeur à l'Université de M'sila, d'avoir accepté de juger ce travail et de faire partie du jury.*

*J'exprime ma profonde reconnaissance au Mr. **Heraiz Menad**, à l'Université de M'Sila, je tenais à lui exprimer toute mes estime pour son soutien aussi sur le plan scientifique.*

Je tiens à remercier tous les enseignants du département de physique qui ont contribué à ma formation par leurs conseils et leurs orientations.

Enfin, j'exprime toute ma gratitude à ceux qui, de près ou de loin, chacun à sa manière, ont contribué de mémoire.

Merci à tous.....

Sommaire

Liste des figures.....	I
Liste des tableaux.....	II
Introduction générale.....	1

Chapitre I : Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) et la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

I-1. Introduction :.....	5
I-2. Equation de Schrödinger :.....	5
I-3. Approximation de Born-Oppenheimer :.....	6
I-3-1. Quelles sont les conséquences de l'approximation de Born-Oppenheimer sur l'hamiltonien I-1 ? :.....	6
I-4. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :.....	6
I-5. Théorèmes de Hohenberg-Kohn :.....	7
I-5-1. Premier théorème de Hohenberg et Kohn :.....	7
I-5-2. Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn :.....	7
I-6. généralisé Les équations de Kohn-Sham :.....	7
I-7. L'approximation de la densité locale (LDA) :.....	9
I-8. L'approximation du gradient généralisé (GGA) :.....	9
I-9. L'approximation de Becke et Johnson modifié (mBJ) :.....	9
I-10. La méthode des ondes planes augmentée linéarisées (FP-LAPW) :.....	10
I-10-1. Ondes planes augmentées APW :.....	10
I-10-2. Principe de la méthode (LAPW) et (FP-LAPW) :.....	11
I-11. wien2k :.....	12
I-12. Conclusion :.....	12
Références bibliographiques du Chapitre I.....	13

Chapitre II : Généralités sur les matériaux chalcopyrites

II-1. Introduction :.....	15
II-2. Les matériaux ternaires chalcopyrites :.....	15
II-3. Structure des matériaux chalcopyrites :.....	15
II-4. Les chalcopyrites de type II-IV-V2 :.....	16

<i>II-5. Structure cristalline de quelque Les chalcopyrites de type II-IV-V₂ :</i>	17
<i>II-6. Propriétés physiques des matériaux chalcopyrites :</i>	18
<i>II-6-1. Les propriétés électroniques :</i>	18
<i>II-6-2. La structure de bande des chalcopyrites type II-IV-V₂ :</i>	20
<i>II-6-3. Propriétés optiques :</i>	20
<i>II-7. Conclusion :</i>	21
<i>Références bibliographiques du Chapitre II</i>	22

Chapitre III : Résultats et discussion

<i>III-1. Introduction :</i>	24
<i>III-2. Détails de calcul :</i>	24
<i>III-3. Propriétés Structurales :</i>	25
<i>III-4. propriétés électroniques :</i>	28
<i>III-4-1. La Structures de bandes :</i>	28
<i>III-4-2. Densité d'états (DOS) :</i>	29
<i>III-5. Propriétés optiques :</i>	33
<i>III-5-1. Fonction diélectrique :</i>	33
<i>III-5-2. Indices de réfraction $n(\omega)$:</i>	34
<i>III-5-3. Coefficient d'absorption $a(\omega)$:</i>	36
<i>III-5-4. Réflectivité optique $R(\omega)$:</i>	37
<i>III-5-5. La conductivité optique $\kappa(\omega)$:</i>	38
<i>III-6. Conclusion :</i>	39
<i>Références bibliographiques du Chapitre III</i>	40
<i>Conclusion générale</i>	41

Liste des figures

Figure (I.1) : <i>Processus d'itération auto-cohérente utilisé pour résoudre les Equations de Kohn-Sham.</i>	8
Figure (I.2): <i>Partition de l'espace selon la méthode APW</i>	10
Figure (II.1) : <i>Portion de tableau périodique montre les deux familles de semi-conducteur en phase chalcopyrite.</i>	15
Figure (II.2) : <i>Origine d'une structure de chalcopyrite</i>	16
Figure (II.3) : <i>Comparaison de la structure cristalline d'un semi-conducteur zinc-blende binaire (GaP) (doubles cellules) avec structure chalcopyrite (ZnGeP₂).</i>	17
Figure (II-4) : <i>Deux zones de Brillouin de zinc blende (lignes fines), chalcopyrite (grosses lignes) [8] M*,X* les points de symétrie de M et X parfois indiqués T(ou Z) et N, respectivement, dans les figures.</i>	19
Figure (II-5) : <i>Structure de bande d'énergie du II-IV-V₂, avec l'indication des contributions orbitales atomiques . [5]</i>	20
Figure (III.1) : <i>La structure cristalline tétragonal(quadratique) du composé chalcopyrite Mg(Si,Ge)As₂</i>	25
Figure (III.2) : <i>L'énergie totale en fonction du volume du composé Mg(Si,Ge)As₂ dans l'approximation LDA.</i>	26
Figure (III.3) : <i>L'énergie totale en fonction du rapport c/a du composé Mg(Si,Ge)As₂.</i>	27
Figure (III.4): <i>La structure des bandes du composé Mg(Si,Ge)As₂ calculée par l'approximation mBJ-LDA.</i>	28
Figure (III.5) : <i>La densité d'états totale et partielle de MgSiAs₂ calculée par l'approximation mBJ-LDA.</i>	30
Figure (III.6) : <i>La densité d'états totale et partielle de MgGeAs₂ calculée par l'approximation mBJ-LDA.</i>	31
Figure (III.7) : <i>La fonction diélectrique réelle des Mg(Si,Ge)As₂ utilisant mBJ-LDA</i>	33
Figure (III.8) : <i>La fonction diélectrique imaginaire des Mg(Si,Ge)As₂ utilisant mBJ-LDA</i>	34
Figure (III.9) : <i>L'indice de réfraction n(ω) des Mg(Si,Ge)As₂ utilisant mBJ-LDA.</i>	35
Figure (III.10): <i>Le coefficient d'absorption a(ω) des Mg(Si,Ge)As₂ utilisant mBJ.</i>	36
Figure (III.11) : <i>Le réflectivité optique R(ω) des Mg(Si,Ge)As₂ utilisant mBJ.</i>	37
Figure (III.12) : <i>La conductivité optique κ(ω) des Mg(Si,Ge)As₂ utilisant mBJ.</i>	38

Liste des tableaux

Tableau (II.1): paramètres de maille des chalcopyrites	17
Tableau (II.2) : Positions des atomes de (II, IV, V) dans la maille chalcopyrite du (II-IV-V ₂)	17
Tableau (II.3) : Caractéristiques de quelques chalcopyrites ternaires observée à la température ambiante	21
Tableau (III.1) : Les valeurs de $R_{MTmin} \times K_{max}$, K -points, K point (optique), R_{MT} de Mg , As , Si et Ge dans la phase chalcopyrite	25
Tableau (III.2) : Les propriétés structurales du $Mg(Si, Ge)$, constante du réseau a , et ca , le module de compressibilité B , sa dérivée B' et l'énergie minimale E_{minRyd}	27
Tableau (III.3) : les valeurs du gap pour les composés $Mg(Si,Ge)As_2$	29
Tableau (III.4) : Valeurs des constantes statiques de la fonction diélectrique $\epsilon_1(0)$	34
Tableau (III.5) : Valeurs des constantes statiques de indices de réfraction $n(0)$	35
Tableau (III.6) : Valeurs des constantes statiques des réflectivités $R(0)$	37
Tableau (III.7) : Les différents pics et leur largeur de la conductivité des $Mg(Si,Ge)As_2$ calculés dans l'approche mBJ	38

Introduction générale

La civilisation humaine a toujours été étroitement liée à l'utilisation des matériaux, rien ne témoigne plus que le fait que l'histoire de l'homme soit classifiée selon le développement de ses connaissances. En effet, même si nous l'oublions la plus part du temps, la technologie nous entoure, et nous pouvons nous permettre d'appeler notre ère l'âge des physiques de la matière.

Actuellement le progrès technologique et industriel dépend fortement de l'avancement des matériaux. La conception des matériaux par ordinateur est devenue actuellement le moyen le plus 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 [1].

L'étude des propriétés des matériaux à un intérêt particulier sur le progrès technologique de physique et chimique. Le développement est basé sur la fabrication, la caractérisation et la modélisation physique par simulation numérique qui joue un rôle de plus en plus prépondérant dans de nombreux domaines, allant de la physique de solide à la chimie moléculaire. L'arrivée sur le marché de processeurs de plus en plus puissants a permis l'implémentation de méthodes de calcul complexes, permettant ainsi de rendre compte toujours plus précisément des résultats expérimentaux [2].

Un grand nombre des alliages des chalcopyrites ont été découvertes où leurs propriétés (structurales, électroniques, élastiques et optiques) ont été étudiées expérimentalement et théoriquement. La structure des alliages de chalcopyrite est décrite sous la formule générale **II-IV-V₂**. Ils peuvent être semi-conducteur [2].

Au cours des dernières décennies, les composés **II-IV-V₂** (**II** = Mg, Be, Ca, **IV** = Si, Ge, Sn, **V₂** = P, As, Sb), généralement connus sous le nom de chalcopyrite, ont fait l'objet de nombreux travaux théorique et expérimentaux. Leur utilité technologique, aussi leurs remarquables et intéressantes propriétés physiques ont motivé leurs investigations.

La théorie fonctionnelle de la densité (**DFT**) est un formalisme alternatif de la première quantification utilisant les fonctions d'ondes. Elle est particulièrement intéressante pour le traitement des problèmes à **N** corps en matière condensée. Elle permet de simplifier ces derniers et de générer des procédures de résolution numérique puissantes. Ses applications sont

innombrables comme par exemple : structure de bandes en physique du solide, propriétés optiques, magnétiques ... de certains alliages [3].

Nous avons utilisé la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (**LAPW**), elles sont basées sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de densité (**DFT**) et ces deux approximations de l'énergie d'échange et de corrélation : l'approximation de la densité locale (**LDA**), l'approximation du gradient généralisé (**GGA**) et l'approximation de Becke et Johnson modifié (**mBJ**), en utilisant le code (**Wien2k**).

Le présent travail de master est divisé en 3 chapitres. Le premier, décrit le cadre théorique de la fonctionnelle de la densité (**DFT**), la méthode employé pour résoudre le problème électronique résultant de l'introduction de l'approximation de Born-Oppenheimer sur l'équation de Schrödinger multi-corps, et les approximations utilisées pour l'énergie d'échange-corrélation, les principes de base de la méthode utilisée, celle des ondes planes augmentées et linéarisées (**FP-LAPW**) avec une description du code (**WIEN2k**) employé pour simuler les différentes propriétés physiques des systèmes considérés.

Le second chapitre présente une généralité sur les propriétés électroniques, optiques... des matériaux chalcopyrites.

Le troisième chapitre rapporte les résultats sur les propriétés structurales, électroniques, optiques... obtenus en utilisant les méthodes décrites dans la première partie, des matériaux de Mg(Si. Ge)As₂.

Références bibliographiques

[1] CHERRAD, D. (2012). Étude Ab initio des propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques des perovskites CaXO_3 (X= Sn et Hf) dans la phase cubique et orthorhombique, Université Ferhat Abbas de Sétif 1.

[2] Rachid, A. (2011). Etude des propriétés physiques des chalcopyrites CuInSe_2 , CuGaSe_2 , $\text{Cu}(\text{In, Ga})\text{Se}_2$, Université Mohamed Boudiaf des sciences et de la technologie d'Oran.

[3] Larbi, K. (2011). Etude des Propriétés Electroniques des Matériaux Ferromagnétiques, Université Mohamed Boudiaf des sciences et de la technologie d'Oran.

Chapitre I :

Théorie de la fonctionnelle

de densité (DFT) et

la méthode des ondes planes

augmentées linéarisées (FP-LAPW)

I-1. Introduction :

La théorie de la fonctionnelle de la densité ou **DFT**, constitue actuellement l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs des propriétés structurales, optiques, électroniques de la matière, aussi bien en physique de la matière condensée qu'en physique quantique [1-3]

De nombreux théoriciens ont contribué à l'essor de ces méthodes de calcul, il y a eu parallèlement le développement de l'informatique qui a permis de faire de la simulation numérique avec comme point de départ l'équation de Schrödinger [4].

Les études menées sur l'ensemble des matériaux existants sont nombreuses, et ont donné des résultats fiables en les comparant avec les mesures expérimentales. Parmi ces méthodes, la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (**FP-LAPW**) est l'une des plus précises, actuellement, pour le calcul de la structure électronique. Ainsi, la rapidité de calcul de la méthode **FP-LAPW** est impressionnante par rapport aux autres méthodes de premier principe [5-6].

I-2. Equation de Schrödinger :

L'équation fondamentale à résoudre pour décrire la structure électronique d'un système à plusieurs noyaux et électrons est l'équation établie par Erwin Schrödinger (1887-1961) en 1925[1-5], appelée depuis équation de Schrödinger, et qui s'écrit sous la forme :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad \mathbf{I-1}$$

Avec : E: est l'énergie totale du système

Ψ : la fonction d'onde (fonction propre).

\hat{H} : représente l'opérateur hamiltonien total à plusieurs corps.

L'hamiltonien exact du cristal résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : soit répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons, noyaux, etc.) [4].

$$\hat{H} = T_e + T_N + V_{e-e} + V_{e-N} + V_{N-N} \quad \mathbf{I-2}$$

Avec : T_e : L'énergie cinétique des électrons.

T_N : L'énergie cinétique des noyaux.

V_{e-e} : potentielle de répulsion entre les électrons.

V_{e-N} : potentielle d'attraction noyaux - électrons.

V_{N-N} : potentielle d'interaction entre les noyaux.

Les valeurs propres de l'équation (I.1) ne peuvent être calculées de façon exacte que dans le cas des systèmes hydrogénoïdes. Dans le cas d'un système polyélectronique, à cause des interactions électroniques, il n'existe pas de solution analytique exacte de l'équation de Schrödinger. Afin de trouver des états propres approximatifs acceptables, nous avons besoin de faire des approximations. La première approximation qui peut être introduite est l'approximation de Born-Oppenheimer [7].

I-3. Approximation de Born-Oppenheimer :

Selon Born-Oppenheimer (Max Born (1882-1970) et Robert Oppenheimer (1904-1967), le traitement des électrons et des noyaux d'une façon séparée est la seule possibilité qui permet la simplification de ce problème et la résolution de l'équation de Schrödinger, c-à-d une partie nucléaire et une partie électronique. [8] qui base sur la grande différence de masse entre les électrons et noyaux. [9] On néglige ainsi l'énergie cinétique $T_N=0$ des noyaux, l'énergie potentielle noyaux-noyaux $V_{N-N} = \text{cte}$ devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies.

$$\hat{H} = T_e + V_{e-e} + V_{e-N} \quad \text{I-3}$$

I-3-1. Quelles sont les conséquences de l'approximation de Born-Oppenheimer sur l'hamiltonien I-1 ? :

Les noyaux ne bougent plus, leur énergie cinétique est nulle et le premier terme disparaît. Le dernier terme se réduit à une constante. Il nous reste l'énergie cinétique du gaz d'électrons, l'énergie potentielle due aux interactions (e-e) et l'énergie potentielle des électrons dans le potentiel (maintenant externe) des noyaux. Nous écrivons ceci formellement comme [1] :

$$\hat{H} = T_e + V_{e-e} + V_{\text{ext}} \quad \text{I-4}$$

De nombreuses méthodes ont été développées pour résoudre l'équation de Schrödinger multiélectronique, en décrivant par exemple la fonction d'onde comme un déterminant de Slater : c'est le cas de la **méthode Hartree-Fock** la **DFT** fournit une méthode alternative en considérant la densité électronique comme quantité de base pour la description du système.

I-4. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

La théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory, **DFT**) est utilisée comme un outil mathématique pour la résolution des problèmes quantiques à plusieurs corps,

du type de ceux rencontrés dans les études des systèmes poly électroniques corrélés, en général, et des solides cristallins, en particulier. Cette théorie est basée sur deux théories développées par Hohenberg-Kohn [1, 4, 6, 8]

I-5. Théorèmes de Hohenberg-Kohn :

C'est en 1964 que Hohenberg et Kohn établissent deux théorèmes qui constituent les bases de la **DFT**. [10]

I-5-1. Premier théorème de Hohenberg et Kohn :

Pour tout système de particule en interaction dans un potentiel externe V_{ext} , le potentiel V_{ext} uniquement détermine, à une constante près, par la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ du système dans son état fondamental, et à partir de là l'énergie totale du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique, soit :[6]

$$E=E(\rho) \quad \text{I-5}$$

I-5-2. Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn :

Hohenberg et Kohn ont montré que l'énergie totale de l'état fondamental est minimale pour la densité d'état fondamental ρ_0 par rapport à toutes les densités conduisant au nombre correct d'électrons [6] :

$$E(\rho_0)=\text{Min}E(\rho) \quad \text{I-6}$$

ρ_0 : la densité de l'état fondamental.

La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$E_{\text{ext}}[\rho] = \langle \Psi | T_e + V_{e-e} | \Psi \rangle + \langle \Psi | V_{\text{ext}} | \Psi \rangle \longrightarrow F_{\text{HK}}[\rho] \quad \text{I-7}$$

$$E_{\text{ext}}[\rho] = F_{\text{HK}}[\rho] + \int \rho(\vec{r})V_{\text{ext}}(\vec{r})d\vec{r}$$

Le fonctionnel $F_{\text{HK}}[\rho]$ est universel pour n'importe quel système d'électrons.

I-6. Les équations de Kohn-Sham :

En 1965 Walter Kohn et Lu Sham [11] proposent une méthode pratique permettant d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité. Tout d'abord ils supposent qu'il existe un système fictif de N électrons indépendants ayant la densité dans son état fondamental, ces électrons doivent être plongés dans un potentiel extérieur effectif, c'est la première équation de Kohn-Sham [12]

L'énergie totale des électrons E et E_{HF} énergie hartree-fock donne par :

$$E=T+V \tag{I-8}$$

$$E_{HF}=T_0+V_H+V_X \tag{I-9}$$

Avec : V_X : potentiel corrélation ($V_X=V-V_H$)

L'énergie hartree-fock donne par :

$$E_{HF}[\rho]=T_0[\rho]+V_H[\rho]+V_X[\rho]+V_C[\rho] \rightarrow V_{XC}[\rho] \tag{I-10}$$

Avec V_{XC} : potentiel d'échange-corrélation

Le potentiel d'échange et corrélation est donne par le fonctionnelle dérivée :

$$V_{XC} = \frac{\partial E_{XC}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \tag{I-11}$$

Dons l'énergie totale du système s'écrit sous la forme :

$$E[\rho]=T_0[\rho]+V_H[\rho]+V_{XC}[\rho]+V_{ext}[\rho] \tag{I-12}$$

Et le hamiltonien du système (appelé Hamiltonien de Kohn-Sham) devient :

$$\hat{H}_{KS}=T_0+V_H+V_{XC}+V_{ext} \tag{I-13}$$

Alors que Les équations de Kohn-Sham s'écrit du formulaire suivant :

$$\hat{H}_{KS}\phi_i(r)=\epsilon_i\phi_i(r) \tag{I-14}$$

L'équation de Kohn-Sham doit être résolue de façon auto-cohérente. La solution auto-cohérente est obtenue à l'aide d'un processus d'itérations comme le montre la Figure (I.1), seulement la densité totale de ces particules représente la densité des électrons [1, 10, 13].

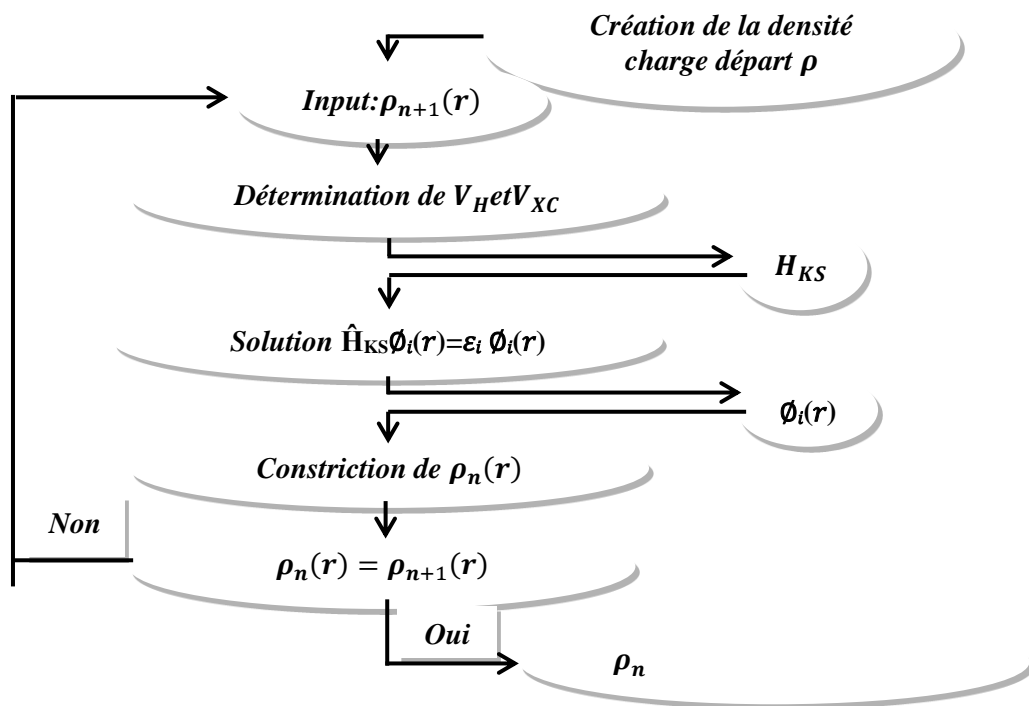


Figure (I.1) : Processus d'itération auto-cohérente utilisé pour résoudre les Eq. de Kohn-Sham.

Jusqu'ici la **DFT** est une méthode exacte, mais pour que la **DFT** et les équations de Kohn-Sham deviennent utilisables dans la pratique, on a besoin de proposer une formulation de $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ et pour cela, on est obligé de passer par une approximation :

- ❖ Premier l'approximation **LDA**
- ❖ Deuxième l'approximation **GGA**

I-7. L'approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale ou **LDA** transforme la **DFT**, qui traite un système inhomogène comme étant localement homogène, avec une énergie d'échange et de corrélation connue exactement, [2, 5, 14,15] s'exprime selon l'équation suivante :

$$E_{XC}^{LDE}(\rho) = \int \rho(r) \epsilon_{XC}[\rho(r)] dr^3 \quad \text{I-15}$$

La fonction ϵ_{XC} peut être séparée en un terme d'échange et un terme de corrélation comme suit :

$$\epsilon_{XC} = \epsilon_X + \epsilon_C \quad \text{I-16}$$

La généralisation de la **LDA** au cas où une polarisation des spins est prise en compte conduit à la **LSDA**. L'introduction du spin consiste à prendre en compte deux populations $\rho(\uparrow)$ et $\rho(\downarrow)$ dans la matrice densité. Le système et ϵ_{XC} sont alors décrits par ces deux fonctions.

$$E_{XC}^{LSDA}(\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)) = \int \rho(r) \epsilon_{XC}[\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)] dr^3 \quad \text{I-17}$$

I-8. L'approximation du gradient généralisé (GGA) :

L'approximation du gradient généralisé (**GGA** : Generalized Gradient Approximations) apporte une amélioration par rapport à la **LSDA**, dans l'approximation locale, le potentiel d'échange et corrélation ne dépend que de la densité $\rho(\mathbf{r})$ alors que dans l'approximation **GGA**, le potentiel s'exprime en fonction de la densité électronique locale $\rho(\mathbf{r})$ et de son gradient $\nabla\rho(\mathbf{r})$ [2,15]

$$E_{XC}^{GGA}(\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)) = \int \rho(r) \epsilon_{XC}(\rho \uparrow, \rho \downarrow, \nabla\rho \uparrow, \nabla\rho \downarrow) dr^3 \quad \text{I-18}$$

E_{XC}^{GGA} Dépend de la densité électronique et aussi de l'amplitude du gradient de cette densité, et dépend en particulier de la GGA utilisée.

I-9. L'approximation de Becke et Johnson modifié (mBJ) :

Une nouvelle version du potentiel d'échange, proposée pour la première fois par Becke et Johnson [16], a été récemment publiée par Tran et Blaha [17] Il s'agit du potentiel **mBJ** « modified Becke Johnson Potentiel » (dit aussi le potentiel **TB** : Tran-Blaha) qui a été implémenté dans la dernière version du code **Wien2k** [18].

Tran et Blaha [19] ont testé le potentiel d'échange proposé par Becke et Johnson (**BJ**) [16] qui a été conçu pour la reproduction de la forme du potentiel d'échange exacte, Ils ont constaté que l'utilisation du potentiel **BJ** combiné au potentiel de corrélation de la **LDA** donne, toujours, des énergies de gap sous-estimées.

Afin d'améliorer ces résultats, donne Le potentiel **BJ** modifié (**mBJ**) proposé par Tran et Blaha, [19] donc l'énergie s'écrit sous la forme suivante :

$$E_{X\sigma}^{\text{MBJ}}(r) = cE_X^{\text{BR}}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2\tau_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}} + E_{\text{cor}}^{\text{LDA}}(r) \quad \text{I-19}$$

Où : c est un nombre fractionnaire réel, $E_X^{\text{BR}}(r)$ est l'énergie potentielle d'échange de *Becke et Roussel* (**BR**), $\rho_\sigma(r)$ la densité électronique, $\tau_\sigma(r)$ la densité d'énergie cinétique (Tran et Blaha)

I-10. La méthode des ondes planes augmentée linéarisées (FP-LAPW) :

I-10-1. Ondes planes augmentées APW :

En 1937, Slater proposa comme base les fonctions d'ondes planes augmentées (**APW**). La méthode **APW** est basée sur l'approximation « Muffin-tin » pour d'écrire le potentiel cristallin. Selon cette approximation la cellule unitaire est divisée en deux régions, [1] Comme le montre la Figure :

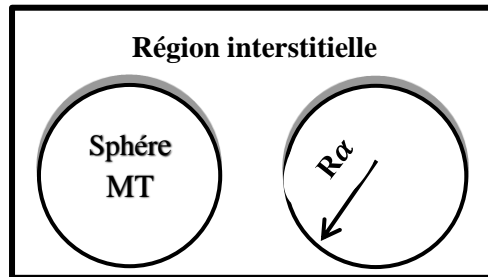


Figure (I.2): Partition de l'espace selon la méthode APW

- ❖ Des sphères appelées sphère (Muffin-Tin) **MT**, englobent chaque atome où le potentiel est supposé à symétrie sphérique.
- ❖ Des Région interstitielles (**RI**) où le potentiel est lisse où variant très lentement

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{I-20}$$

Où : Ω est le volume de la maille unitaire, $C_{\mathbf{G}}$ et A_{lm} sont les coefficients de développement, r est la position en coordonnées polaires à l'intérieur de la sphère, \mathbf{K} est le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin irréductible (**IBZ**), \mathbf{G} est le vecteur de l'espace réciproque et $U_l(r)$ est la solution numérique de la partie radiale de l'équation de Schrödinger qui s'écrit sous la forme [20] :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_1 \right\} rU_1(r) = 0 \quad \text{I-21}$$

Les fonctions radiales définies par l'équation précédente, sont orthogonales à tout état propre du cœur, mais cette orthogonalité disparaît sur la limite de la sphère [21]. Comme le montre l'équation suivante :

$$(E_1 - E_2)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{d^2r} - U_1 \frac{d^2U_2}{d^2r} \quad \text{I-22}$$

U_1, U_2 : sont les solutions radiales pour ces énergies **E1** et **E2** respectivement pour assurer la continuité de la fonction $\phi(\mathbf{r})$ à la surface de la sphère (muffin-tin) **MT**, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans la région interstitielle :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega}U_1(R_\alpha)} \sum_G C_G J_l(|K + g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G) \quad \text{I-23}$$

Où: l'origine est prise au centre de la sphère dont le rayon de la sphère R_α . Les coefficients A_{lm} contiennent le terme U_l au dénominateur, il est possible de trouver des valeurs de l'énergie pour lesquelles U_l s'annule à la limite de la sphère, et par conséquent, les coefficients A_{lm} divergent. De plus, si les bandes se produisent près de l'asymptote, des difficultés numériques peuvent se produire, c'est le problème de l'asymptote.

Pour surmonter ces difficultés, plusieurs modifications ont été apportées à la méthode (**APW**), notamment celles proposées par Koelling et par Anderson [16].

La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\phi(\mathbf{r})$ à l'intérieur de la sphère par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ de leurs dérivées $\dot{U}_l(r)$ par rapport à l'énergie.

Cette méthode a été nommée des "ondes planes augmentée linéarisées (**LAPW**)"

I-10-2. Principe de la méthode (LAPW) et (FP-LAPW) :

La méthode **LAPW** (linearize augmented plane wave), développée par Andersen [3], est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (**APW**) élaborée par Slater [1]. La méthode des ondes planes augmentées linéaire (**FP-LAPW**) utilise des ondes planes comme des fonctions enveloppes. Les fonctions de base dans les sphères **MT** sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U , sont définies comme dans la méthode **APW** (**I.21**) et la fonction $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante : [22]

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_1 \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad \text{I-24}$$

La fonction d'onde s'écrit comme suit :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})r} & r > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} \{A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)\} Y_{lm}(r) & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad \text{I-25}$$

Où : A_{lm} : sont des coefficients correspondant à la fonction U_l .

B_{lm} : sont des coefficients correspondant à la fonction \dot{U}_l .

I-11. WIEN2K :

Le paquet de programme (**WIEN2k**) permet d'effectuer des calculs de structure électronique de solides en utilisant la théorie fonctionnelle de la densité (**DFT**). Il est basé sur la méthode des ondes planes augmentées (**LAPW**), l'une des méthodes les plus précises pour les calculs de structure de bande. (**WIEN2k**) est un schéma entièrement électronique comprenant des effets relativistes et possède de nombreuses caractéristiques. [23]

I-12. Conclusion :

Il existe plusieurs méthodes de calculs la propriétés électroniques et optiques des solides, Parmi eux est une méthode de calcul de structure électronique axée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**), et la méthode des d'ondes planes augmentées linéarisées (**FP-LAPW**).

Les études **WIEN2** menées sur l'ensemble des matériaux existants sont nombreuses, elles ont donné des résultats fiables en les comparants avec les mesures expérimentales.

Références bibliographiques du Chapitre I

- [1] Cottenier, S. (2004). "Density Functional Theory and the Family of (L) APW-methods: a step-by-step introduction." KU Leuven, Belgium: Instituut voor Kernens Straling sfysica.
- [2] K. Burke et al., (2007). "The ABC of DFT." Department of Chemistry, University of California: 40.
- [3] Andersen, O. (1975). "OK Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975)." Phys. Rev. B 12: 3060.
- [4] E. Schrödinger, Ann. Phys., 79, 489, (1926) ; E. Schrödinger, Ann. Phys., 79, (1926) 361.
- [5] Bertrand, B. (2010). Génération de pseudo-potentiel atomique pour des matériaux semi-conducteur, Université Claude Bernard Lyon 1.
- [6] Harrison, N. (2003). "An introduction to density functional theory." Nato Science Series Sub Series III Computer And Systems Sciences 187: 45-70.
- [7] Akbas, H. and O. T. Turgut (2018). "Born-Oppenheimer approximation for a singular system." Journal of Mathematical Physics 59(1): 012107.
- [8] Parr, R. G. and W. Yang (1989). Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, vol. 16 of International series of monographs on chemistry, Oxford University Press, New York.
- [9] Hohenberg, P. and W. Kohn (1999). "Electronic structure of matter Rev." Mod. Phys 71: 1253-1266.
- [10] Hohenberg, P. and W. Kohn (1964). "Phys Rev B 136: 864. doi: 10.1103/PhysRev. 136." B864.
- [11] Kohn, W. (1965). "W. Kohn and LJ Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965)." Phys. Rev. 140: A1133.
- [12] César, M. (2017). Ab Initio Study of Disordered Nanoelectronic Devices: Copper Interconnects and Group-III Nitrides, McGill University Libraries.
- [13] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev 140, A1133 (1965).
- [14] X. Blaise , (2013). Méthodes analytiques et numériques pour la matière condensée, Cours de Master 2 à l'ENS de Lyon .
- [15] Perdew, J. P., et al. (1992). "Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation." Physical Review B 46(11): 6671.
- [16] Becke, A. (2006). "AD Becke and ER Johnson, J. Chem. Phys. 124, 221101 (2006)." J. Chem. Phys. 124: 221101.
- [17] Tran, F. (2009). "F. Tran and P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 102, 226401 (2009)." Phys. Rev. Lett. 102: 226401.
- [18] Blaha, P., et al. (2001). "wien2k." An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties.
- [19] Tran F, Blaha P and Schwars K, J. Phy. Condens. Matter 19 (2007) 196208.
- [20] Kanoun, M. B. (2004). First-Principles study of Structural, Elastic and Electronic Properties of AlN and GaN Semiconductors under Pressure Effect and Magnetism in AlN: Mn and GaN: Mn systems, Université de Tlemcen.
- [21] J. C. Slater(1937) .). Phys. Rev. 51 846.
- [22] MAIZIA, A. (2013). Etude des propriétés structurales, électroniques et optiques des Oxydes du Zinc et d'Etain (ZnO et SnO₂), USTO.
- [23] P. Blaha et al.2001.wien2k.consultée le 06/03/2018 <<http://susi.theochem.tuwien.ac.at/index.html>>.

Chapitre II :

Généralités sur les matériaux

chalcopyrites

II.1 Introduction :

Dans de telles applications, les composés semi-conducteurs ternaires, des chalcopyrites : **II-IV-V₂** (**II**, **IV**, et **V** représentent des éléments dans les colonnes correspondantes du tableau périodique), principalement à base de sphalérite Zinc-Blende (**GaP**), ont attiré 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. [1]

II-2. Les matériaux ternaires chalcopyrites :

A température ambiante, les composés **II-IV-V₂** (**II** = *Mg, Be, Ca*, **IV** = *Si, Ge, Sn*, **V₂** = *P, As, Sb*) *MgSiP₂, MgSiAs₂, MgSiSb₂, MgGeP₂, MgGeAs₂, MgGeSb₂, MgSnP₂, MgSnAs₂, MgSnSb₂, BeSiP₂, BeSiAs₂, BeSiSb₂, BeGeP₂, BeGeAs₂, BeGeSb₂....* se cristallisent dans la phase chalcopyrite.

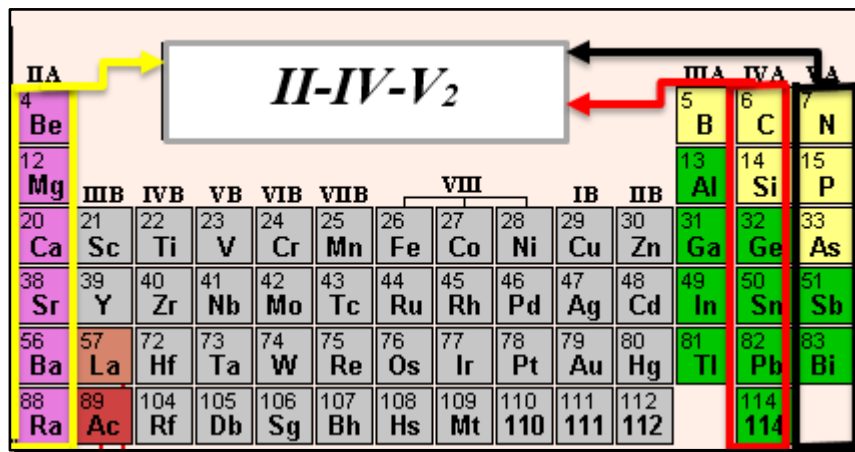


Figure (II.1) : Portion de tableau périodique montre les deux familles de semi-conducteur en phase chalcopyrite.

Une étude statistique réalisée en 2009 par a montré qu'il existe 240 semi-conducteurs qui se cristallisent en phase chalcopyrite dont 30 sont réalisés expérimentalement. Ces derniers représentent 12.5% des semi-conducteurs théoriques : 7,5 % appartenant à la famille **I-III-VI₂** et 5% appartenant à la famille (**II-IV-V₂**) [2].

II-3. Structure des matériaux chalcopyrites :

Les semi-conducteurs ternaires de type Chalcopyrite (**II-IV-V₂**) se cristallisent dans le système cristallin tétragonal(quadratique) **a=b≠c** et **α=β=γ=90**, à groupe d'espace (**I4̄2d**). Ils sont constitués de trois éléments : un métal de transition (Cu, Ga..) et un élément de la troisième colonne tel que (In ...), et d'un chalcogène, (Se...). Généralement les chalcopyrites (**II-IV-V₂**)

sont composés d'un mélange entre deux structures sphalérite Zinc-Blende (GaP), type composés binaires **III-V** Figure (II.2) , introduit un changement de groupe de symétrie du ($F\bar{4}3m$) au ($I\bar{4}2d$) caractérisant ainsi une structure quadratique chalcopyrite pour ces types de cristaux. En doublant son cube unité le long de l'axe z qui devient l'axe c de la structure chalcopyrite. Dans les cristaux chalcopyrites les plus réels, le rapport c/a est approximativement égal à 2. Pour une structure idéale chalcopyrite $c=2a$. [3][4]

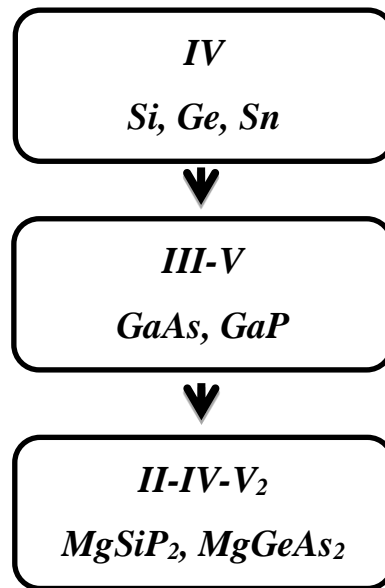


Figure (II.2) : Origine d'une structure de chalcopyrite

II-4. Les chalcopyrites de type II-IV-V₂ :

Récemment, une grande attention a été accordée à l'étude des propriétés optiques des composés ternaires de la chalcopyrite, et font toujours l'objet de nombreux travaux. Ils constituent une extension naturelle des composés de structure Zinc-blende (GaP) (**III-V**) présentée sur la Figure (II.3(b)). la chalcopyrite présentée sur la Figure (II-3(a)) se distingue de la sphalérite par une extension suivant l'axe « c » qui lui confère une structure quadratique.

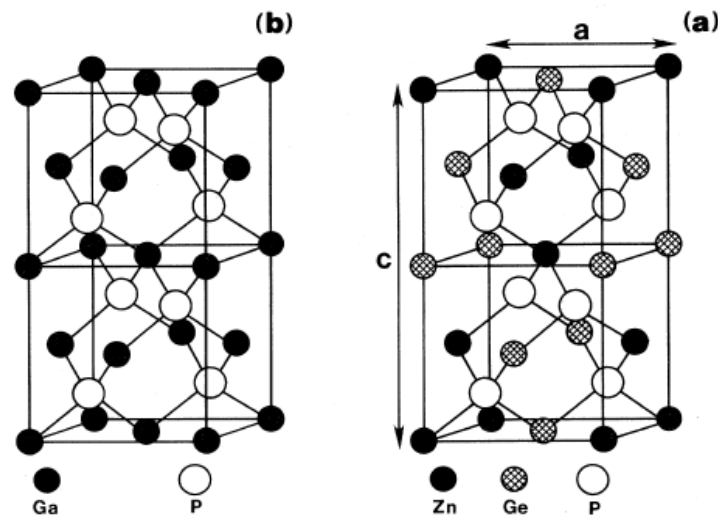


Figure (II.3) : Comparaison de la structure cristalline d'un semi-conducteur zinc-blende binaire (GaP) (doubles cellules) avec structure chalcopyrite (ZnGeP_2). [5]

II-5. Structure cristalline de quelque Les chalcopyrites de type II-IV- V_2 :

Dans le tableau (II.1), nous présentons quelques valeurs des paramètres de maille des chalcopyrites :

Tableau (II.1): paramètres de maille des chalcopyrites

Composé	$a=b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	c/a	u	Références
MgSiP_2	5.700	9.408	1.650	0.288	[6]
MgSiSb_2	GGA5.954	10.800	1.814	0.286	[6]
	LDA5.885	10.569	1.796	0.285	
MgSiAs_2	GGA5.733	10.242	1.786	0.292	[6]
	LDA5.694	10.124	1.778	0.292	
BeSiP_2	5.100	10.173	1.994	0.234	[7]
BeGeAs_2	5.370	10.873	2.025	0.2177	[7]
BeSnP_2	5.380	10.816	2.010	0.1935	[7]

Dans le tableau (II.2), nous présentons les coordonnées des différents atomes (II, IV, V) dans la maille élémentaire de type (II-IV- V_2) à structure chalcopyrite.

Tableau (II.2) : Positions des atomes de (II, IV, V) dans la maille chalcopyrite du (II-IV- V_2)

II	$(0, 0, 0)$	$(0, 1/2, 1/4)$
IV	$(1/2, 1/2, 0)$	$(1/2, 0, 1/4)$
	$(0, 0, 1/2)$	$(0, 1/2, 3/4)$
V_2	$(u, 1/4, 1/8)$	$(u, -1/4, 1/8)$
	$(-1/4, u, -1/8)$	$(1/4, -u, -1/8)$

Avec : \mathbf{u} le déplacement de l'anion de sa position idéale dans une structure chalcopyrite s'écrit sous la forme :

$$\mathbf{u} = \frac{1}{4} \mathbf{a} \quad \text{II-1}$$

\mathbf{a} : est l'écart des longueurs de liaisons .

II-6. Propriétés physiques des matériaux chalcopyrites :

II-6-1. Les propriétés électroniques :

Un point de départ utile pour une description des propriétés électroniques des composés qui cristallisent en phase chalcopyrite est la structure de bande du zinc blende.

La zone de Brillouin du zinc blende est représentée avec la plus petite zone de Brillouin du ternaire figure (II-4).

La symétrie tétragonale du réseau de chalcopyrite mène à un changement de la structure de bande même au centre de la zone de Brillouin (Γ) par rapport à la structure de bande du zinc blende. Les bande d'énergies non dégénérés à $\Gamma(\Gamma_1 \dots \Gamma_4)$ sont formés selon :[5]

$$E(\kappa) = E(\Gamma) + \left(\frac{\hbar^2}{2}\right) \left(\frac{k_z^2}{m_{\parallel}} + \frac{(k_y^2 + k_x^2)}{m_{\perp}}\right) \quad \text{II-2}$$

La fonction $E(\mathbf{k})$ donne les énergies d'un état de bande à un vecteur d'onde \mathbf{k} dans la zone de Brillouin.

Où k_x, k_y, k_z sont les composantes du vecteur d'onde dans un référentiel orthogonal d'axe \mathbf{z} parallèle à l'axe \mathbf{c} .

m_{\parallel} et m_{\perp} . La masse efficace longitudinales et transversales Les électrons sont ainsi caractérisés par les deux masses efficaces : m_{\parallel} et m_{\perp} . A partir de ces deux masses efficaces on définit une densité de masse efficace d'états :

$$m_{ds}^3 = m_{\perp}^2 m_{\parallel} \quad \text{II-3}$$

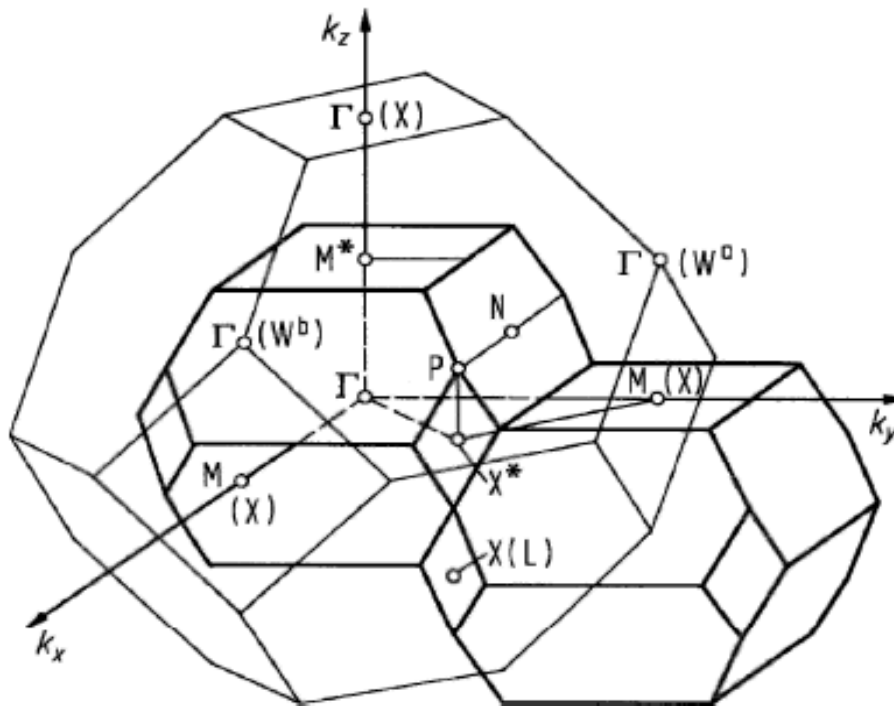


Figure (II-4) : Deux zones de Brillouin de zinc blende (lignes fines), chalcopyrite (grosses lignes) [8] M^* , X^* les points de symétrie de M et X parfois indiqués

T (ou Z) et N , respectivement, dans les figures.

On rappelle que les configurations électroniques de magnésium, silicium, étain, arsenic, d'antimoine et du germanium sont les suivantes :

$${}_{12}\text{Mg} = [\text{Ne}] 3s^2$$

$${}_{14}\text{Si} = [\text{Ne}] 3s^2 3p^2$$

$${}_{50}\text{Sn} = [\text{Kr}] 5s^2 4d^{10} 5p^2$$

$${}_{33}\text{As} = [\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^3$$

$${}_{51}\text{Sb} = [\text{Kr}] 5s^2 4d^{10} 5p^3$$

$${}_{32}\text{Ge} = [\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^2$$

II-6-2. La structure de bande des chalcopyrites type II-IV-V₂ :

La structure de bande générales des chalcopyrites type II-IV-V₂ donner comme suit :

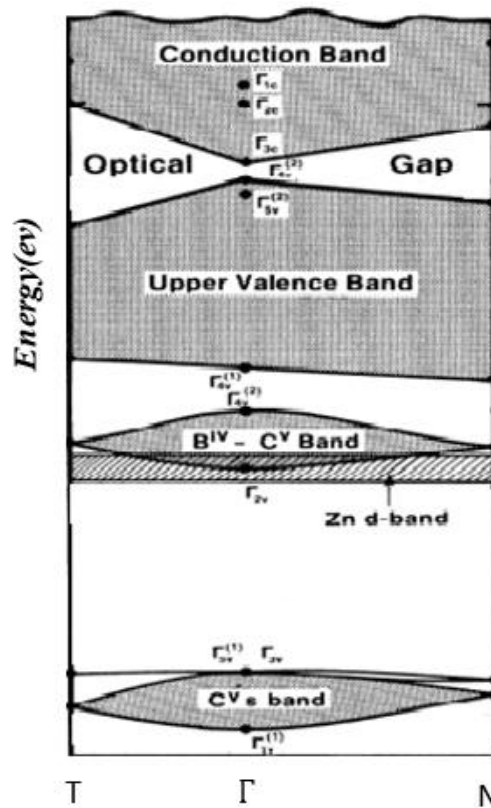


Figure (II-5) : Structure de bande d'énergie du II-IV-V₂, avec l'indication des contributions orbitales atomiques . [5]

II-6-3. Propriétés optiques :

Les différentes façons dont la lumière interagit avec la matière sont l'absorption, la transmission, la réflexion, l'indice de réfraction, la diffusion ou l'émission. Ces propriétés dépendent de l'énergie. L'étude des propriétés optiques des solides est un outil puissant pour comprendre les propriétés électroniques des matériaux car la dépendance énergétique des propriétés optiques est liée à la structure de la bande. Par conséquent, des informations sur les valeurs propres d'énergie et la fonction propre d'énergie sont nécessaires pour calculer les propriétés optiques dépendantes de la fréquence, et l'énergie.

La propriété optique de quelques matériaux chalcopyrite de type II-IV-V₂ sont comparées dans le tableau :

Tableau (II.4) : Caractéristiques de quelques chalcopyrites ternaires observée
à la température ambiante

Composé	$\eta=c/2a$	E_g (eV)	$n_{a\perp b\parallel}$	$R_{a\perp b\parallel}$	Références
MgSiP₂	0.860	mBJ2.00	_a 2.826- _b 2.952	_a 0.228- _b 0.244	[6][9]
MgSiSb₂	GGA0.907	GGA0.826	_a 3.783- _b 3.836	_a 0.339- _b 0.344	[6]
	LDA0.898	LDA0.823	_a 3.849- _b 3.930	_a 0.345- _b 0.353	[7]
MgSiAs₂	GGA0.893	GGA1.20	_a 3.386- _b 3.414	_a 0.296- _b 0.299	[6]
	LDA0.889	mBJ1.80	_a 3.373- _b 3.419	_a 0.295- _b 0.300	[9]
BeSiP₂	0.997	mBJ1.74	_a 4.464- _b 4.506	_a 0.574- _b 0.588	[7]
BeGeAs₂	1.006	mBJ1.12	_a 4.129- _b 4.204	_a 0.545- _b 0.555	[7]
BeSnP₂	1.005	mBJ1.51	_a 4.130- _b 4.300	_a 0.559- _b 0.564	[7]

Avec : η le rapport de distorsion.

$n_{a\perp b\parallel}$ L'indice de réfraction

$R_{a\perp b\parallel}$ La réflexion

II-7. Conclusion :

Les chalcopyrites sont des matériaux prometteurs dans des plusieurs domaines et applications, surtout en utiles pour des applications en photonique, optoélectronique et optique. Dans ce chapitre on a abordé quelques généralités concernant les matériaux chalcopyrites, ses structures cristallines, ainsi que ses utilisations dans les domaines d'actualité.

Références bibliographiques du Chapitre II

- [1] Goodman, C. H. L. (1957). "A New Group of Compounds with Diamond type (Chalcopyrite) Structure." *Nature* 179: 828.
- [2] Benzaghrou H. Mostefa Kara S. (2009), "Matériaux chalcopyrites élaboration, application photovoltaïque et classification" , Mémoire de DES ,université de Tlemcen.
- [3] David L. Jones, (1974) .‘ The Leaching of Chalcopyrite‘ , Thèse de doctorat, University of British Columbia, Vancouver 8, Canada.
- [4] Dietz, N. and F. L. Madarasz. (2007). "Confined nonlinear II-IV-V₂ waveguide structures for compact chemical and biological sensors.":207-232.
- [5] Jaffe, J. and A. Zunger (1984). "Electronic structure of the ternary pnictide semiconductors ZnSiP₂, ZnGeP₂, ZnSnP₂, ZnSiAs₂, and MgSiP₂." *Physical Review B* 30(2): 741.
- [6] Kocak, B., et al. (2017). "Structural and Thermoelectronic Properties of Chalcopyrite MgSiX₂ (X= P, As, Sb)." *Journal of Electronic Materials* 46(1): 247-264.
- [7] Fahad, S., et al. (2015). "Structural, elastic, electronic, bonding, and optical properties of BeAZ₂ (A= Si, Ge, Sn; Z= P, As) chalcopyrites." *Journal of Alloys and Compounds* 646: 211-222.
- [8] Otfried, M. (2004). *Semiconductors: data handbook*, Springer-Verlag.
- [9] IBRAHIM, M., et al. (2017). "STRUCTURAL PARAMETERS AND OPTOELECTRONIC PROPERTIES OF Mg-IV-V₂ (IV= Si, Ge, Sn AND V= P, As) COMPOUNDS." *Surface Review and Letters*: 1850108.

Chapitre III :

Résultats et discussion

III-1. Introduction :

Dans ce chapitre nous avons étudié les propriétés structurales telles que (le paramètre du réseau le module de compressibilité ...), propriétés électroniques telles que (la structure de bandes, la densité d'états totale), les propriétés optiques telles que (l'absorption, la transmission, la réflexion, l'indice de réfraction ...) des matériaux chalcopyrites $\text{Mg}(\text{Si}, \text{Ge})\text{As}_2$ par simulation numérique. On utilise le code (**Wien2k**) basé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (**FP-LAPW**). Pour le calcul du potentiel d'échange et de corrélation nous avons utilisé l'approximation de la densité locale ou (**LDA**). Les résultats obtenus ont été comparés avec d'autres travaux théoriques et expérimentaux.

III-2. Détails de calcul :

La première étape dans ce calcul consiste à préciser les valeurs des paramètres d'entre. La densité de charge et le potentiel ont été développés sur les harmoniques sphériques multipliés par les fonctions radiales autour des sites atomiques c'est-à-dire dans les sphères Muffin-Tin. Avec un cutoff (rayon de coupure) jusqu'à $L_{\max} = 6$ et en ondes planes dans la région interstitielle $G_{\max} = 14$.

Pour chaque calcul, nous précisons les paramètres importants suivantes :

- ❖ Les rayons des sphères Muffin-Tin (R_{MT}), donnés en unités atomiques (rayon de Bohr) ou en Angstrom (Å).
- ❖ Le paramètre de coupure $RK_{\max} = R_{MT}^{min} \times K_{\max} = 8$, avec R_{MT}^{min} est le rayon moyen des sphères muffin-tin et K_{\max} la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres. Afin d'obtenir la convergence des valeurs propres d'énergie, les fonctions d'onde dans la région interstitielle ont été augmentées dans les ondes planes avec une coupure $K_{\max} = 8/R_{MT}^{min}$.
- ❖ Le nombre de points \mathbf{k} (optimisation des paramètres structuraux) considéré dans la zone irréductible de Brillouin (**IZB**). Le calcul a été effectué d'une façon auto-cohérente dans les phases de chalcopyrites en utilisant l'approximation **LDA** pour le potentiel d'échange-corrélation. Les paramètres utilisés sont donnés dans le Tableau (III.1).

Tableau (III.1) : Les valeurs de $R_{MT}^{min} \times K_{max}$, K -points, K point (optique), R_{MT} de Mg, As, Si et Ge dans la phase chalcopyrite.

Composé	$R_{MT}^{min} \times K_{max}$	K-point	K-point (optique)	R_{MT} de Mg	R_{MT} de As	R_{MT} de Si et Ge
MgSiAs ₂	8	1000	2000	1.8	2.2	1.9
MgGeAs ₂	8	1000	2000	1.8	2.2	2.15

La représentation schématique de la structure chalcopyrite $Mg(Si, Ge)As_2$ est donnée sur la Figure(III.1) :

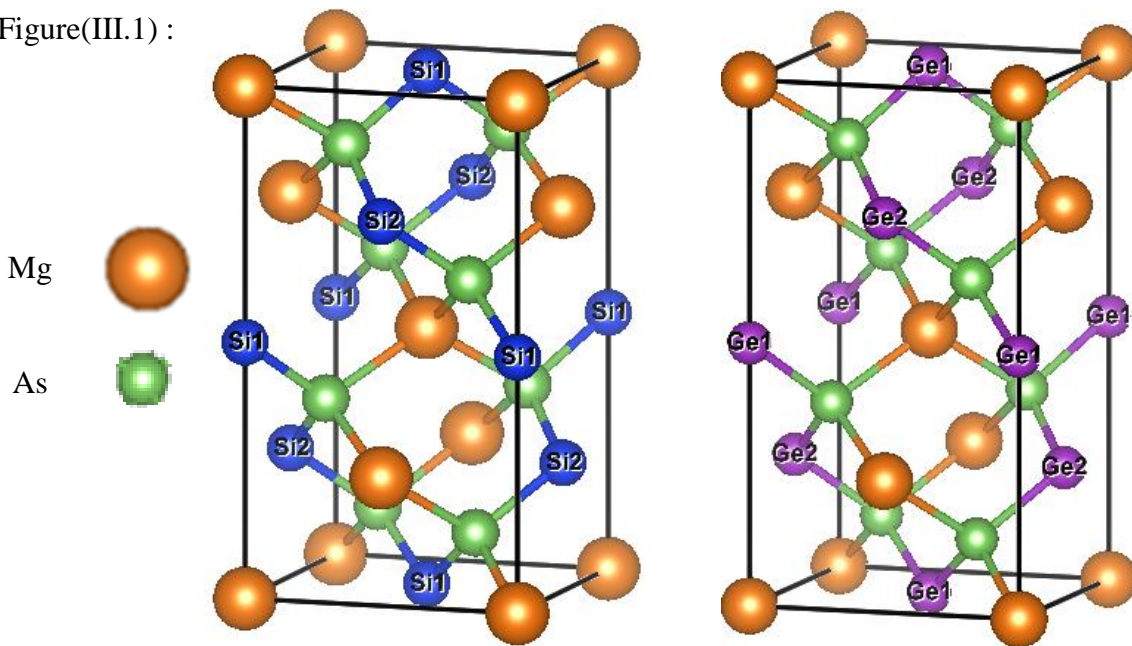


Figure (III.1) : La structure cristalline tétragonal (quadratique) du composé chalcopyrite $Mg(Si, Ge)As_2$.

III-3. Propriétés Structurales :

Pour optimiser les propriétés structurales des composés chalcopyrites $Mg(Si, Ge)As_2$, (à savoir le paramètre de réseau, le paramètre interne u , le module de compressibilité B (Bulk modulus) et sa dérivée B' par rapport à la pression), on a effectué un calcul auto-cohérent de l'énergie totale pour plusieurs paramètres du réseau pour " a " et " c/a " au voisinage du paramètre expérimental a_0 de la maille primitive, puis on a ajusté les valeurs obtenues par l'équation d'état de Murnaghan [1] qui est donnée par l'expression suivante :

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

Où E_0 , B_0 , V_0 et B' respectivement : l'énergie totale, le module de compression et le volume à l'équilibre. Le module de compressibilité et sa dérivée par rapport à la pression est déterminé au minimum de la courbe $E(V)$ par les Figure (III. 2 et III. 3).

La compressibilité B est donné par :

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

Où P est la pression et V est le volume.

Avec P est déterminé par :

$$P = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right) \quad \text{III-3}$$

Alors que :

$$B = V \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right) \quad \text{III-4}$$

La dérivée du module de compressibilité B' :

$$B' = \left(\frac{\partial B}{\partial P} \right) \quad \text{III-5}$$

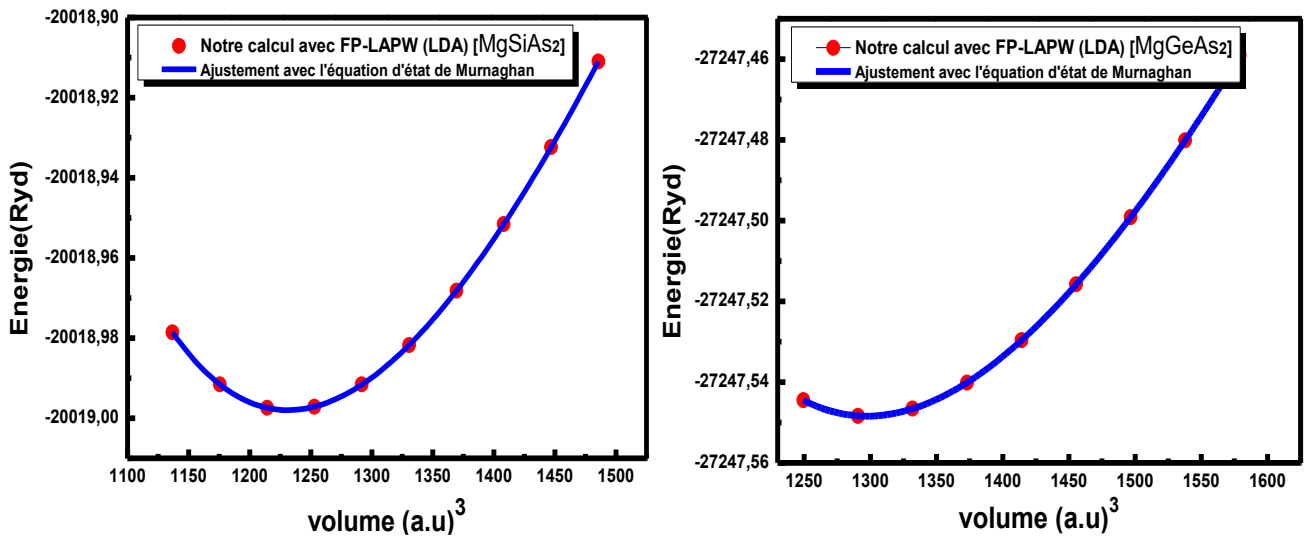


Figure (III.2) : L'énergie totale en fonction du volume pour $Mg(Si, Ge)As_2$ par l'approximation LDA.

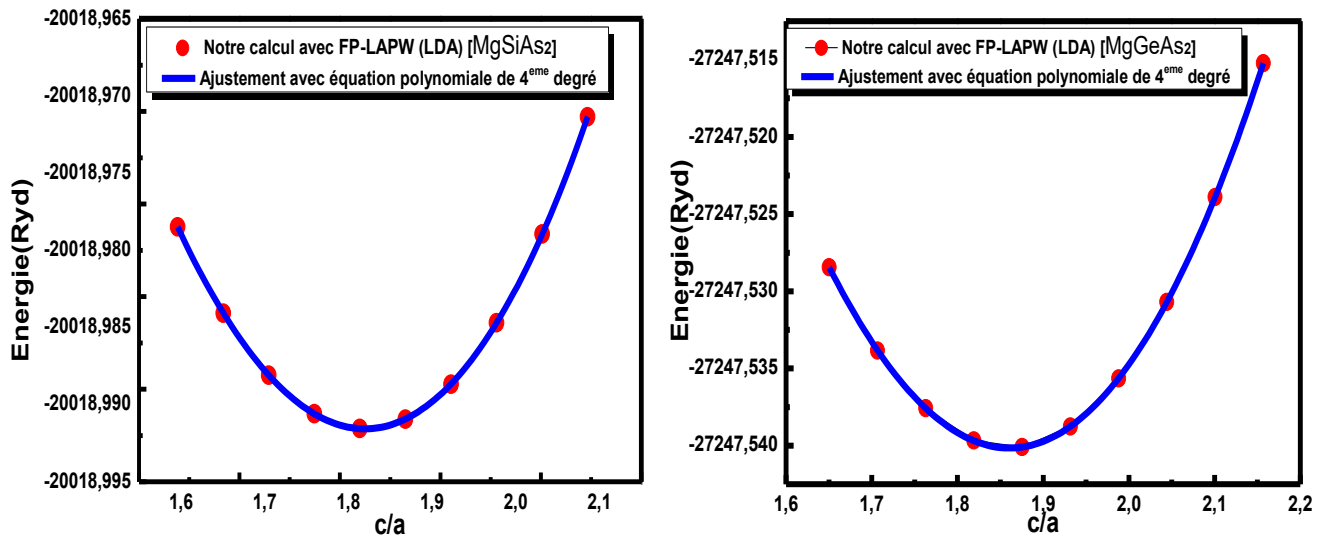


Figure (III.3) : L'énergie totale en fonction du rapport c/a pour les composés $Mg(Si,Ge)As_2$.

Le paramètre du réseau, module de compressibilité ainsi que sa dérivée, et l'énergie minimum des composé chalcopyrite $Mg(Si, Ge)As_2$, sont rassemblés dans le tableau (III.2).

Tableau (III.2) : Les propriétés structurales du $Mg(Si, Ge)As_2$, constante du réseau a , et c/a , le module de compressibilité B , sa dérivée B' et l'énergie minimale $E_{min}(Ryd)$.

Composé	Paramètre	LDA	Exp	Théorique	Erreur
MgSiAs ₂	$a(A^\circ)$	5.8535	5.954 ^a -5.64 ^f -5.9078 ⁱ	5.94 ^b -5.964 ^c -5.874 ^d	-1.71%
	$c(A^\circ)$	10.646	10.800 ^a -10.600 ⁱ	10.95 ^b -10.825 ^c -10.847 ^d	-1.44%
	c/a	1.8188	-	1.814 ^a	0.26%
	u	0.287	-	0.287 ^d -0.286 ^{b-c}	-
	$B(GPa)$	68.3558	-	63.109 ^b -63.12 ^d	-
	B'	4.6911	-	4.19 ^b -4.24 ^d -4.37 ^f	-
	$E_{min}(Ryd)$	-20019.9979	-	-	-
MgGeAs ₂	$a(A^\circ)$	5.91238	6.009 ^a -5.64 ^f	6.015 ^c -5.99 ^d -5.841 ^g	-1.63%
	$c(A^\circ)$	10.998	11.270 ^a	11.284 ^c -11.03 ^d	-2.47%
	c/a	1.8602	-	1.876 ^a	-0.85%
	u	0.287	-	0.273 ^{c-d}	-
	$B(GPa)$	62.0207	-	58.253 ^d	-
	B'	4.8962	-	4.4 ^d -5 ^f	-
	$E_{min}(Ryd)$	-27247.5484	-	-	-

^a[2] - ^b[3] - ^c[4] - ^d[5] - ^e[7] - ^f[16] - ⁱ[17]

Les valeurs optimales de a , c et u sont présentés dans le tableau (III.2). Les paramètres structuraux obtenus sont en bon accord avec les autres données théoriques et expérimentales [2-7]. On remarque que l'approximation utilisée **LDA**, sous-estime les données calculées par rapport aux données expérimentales. Ainsi que la structure de ces composés est assez similaire à celle de deux structures zinc-blendes idéales superposées, caractérisée par son rapport $c/a = 2$ et son paramètre interne $u = 0,25$, qui, l'un et l'autre, décrivent la position des atomes (Si / Ge).

III-4. Propriétés électroniques :

III-4-1. Structure de bandes :

La description la plus significative des surfaces d'énergie offertes aux électrons s'effectue dans l'espace réciproque ou espace des vecteurs d'onde \mathbf{k} [12]. On simplifie généralement cette description en considérant les variations de l'énergie E en fonction de k selon les trois directions de l'espace de plus haute symétrie de cet espace. Dans ces directions, et en se limitant à la première zone de Brillouin. La description des propriétés de semi-conducteurs à gap direct ne nécessite généralement que la connaissance des états électroniques au voisinage du centre de la zone de Brillouin. La structure de bande de MgSiAs_2 et MgGeAs_2 représentant, présente donc la Figure (III.4)

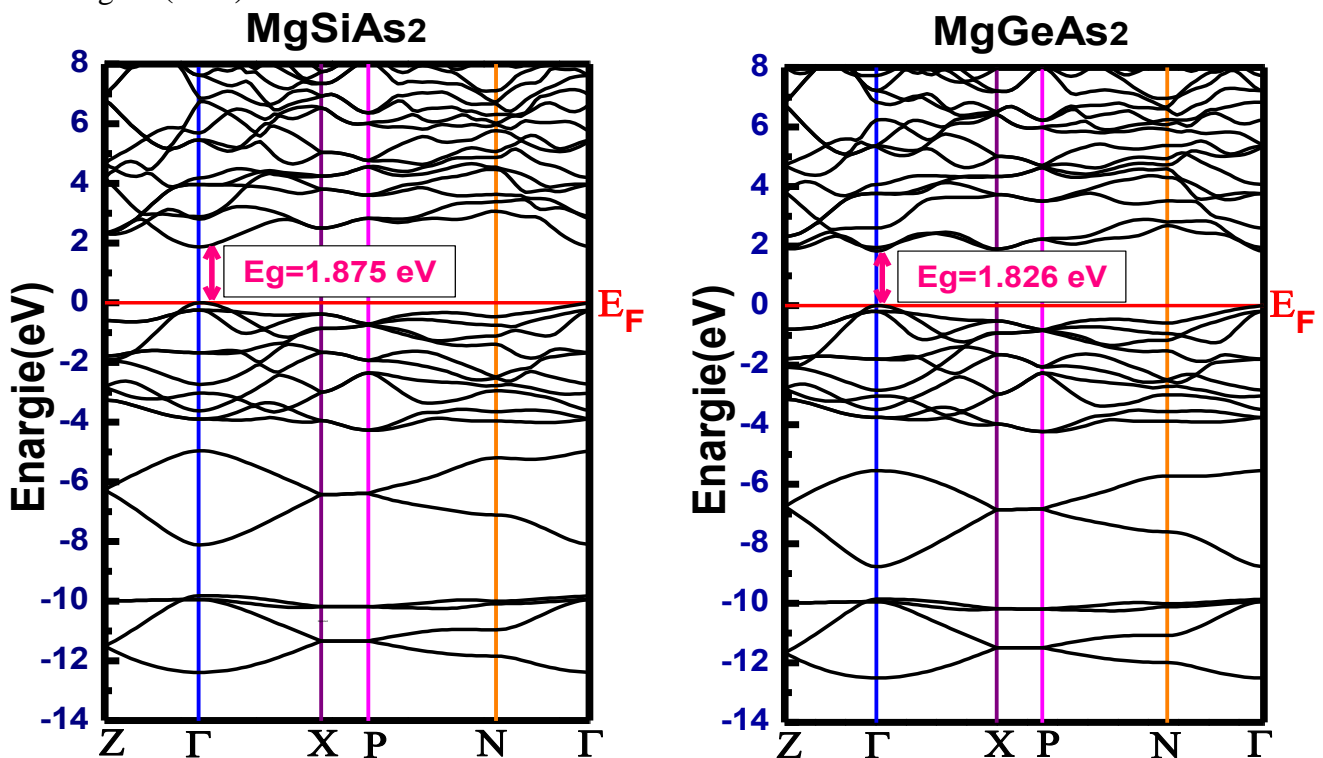


Figure (III.4) : La structure des bandes du composé $\text{Mg}(\text{Si,Ge})\text{As}_2$ calculée par l'approximation $m\text{BJ-LDA}$.

On remarque que les composés étudiés, sont des semi-conducteurs à bande interdite directe (gap direct) puisque le maximum de la bande de valence (**VBM**) est situé au point Γ_v , et que le minimum de la bande de conduction (**CBM**) est situé au point Γ_c .

Tableau (III.3) : les valeurs du gap pour les composés $Mg(Si, Ge)As_2$.

Composé	Energie de gap $E_g (\Gamma-\Gamma)$			
	Méthode de calcul		Exp.	Théorique
	LDA	mBJ		
MgSiAs₂	1.127	1.875	2.0 ^h -2.08 ^f	1.95 ^a -1.86 ^d -2 ^g -1.8 ^f
MgGeAs₂	0.745	1.826	2.18 ^e -3.0 ^f -1.6 ^f	1.39 ^a -1.27 ^e -1.29 ^d -1.6 ^g

^a[2] - ^d[5] - ^e[8] - ^g[7]- ^h[15]- ^f[16]

D'après les résultats du tableau (III.3), gaps calculés sont en bon accord avec d'autres valeurs théoriques et expérimentales. Cependant, il est clair que l'approximation **mBJ-LDA** donne des valeurs du gap les plus proches aux données expérimentales ci savoir de 2 eV et 2.18 eV pour le **MgSiAs₂** et **MgGeAs₂**, respectivement.

III-4-2. Densité d'états (DOS) :

Les courbes de densités d'états électroniques (**DOS** Densité Of States) représentent le nombre d'états électroniques en fonction de l'énergie. Pour la représentation des **DOS**, l'origine des énergies est généralement fixée au niveau de Fermi.

Les courbes de la densité d'états totale (**TDOS**) et partielle (**PDOS**) pour les $Mg(Si, Ge)As_2$ sont illustrées sur les Figures (III.5 et III.6).

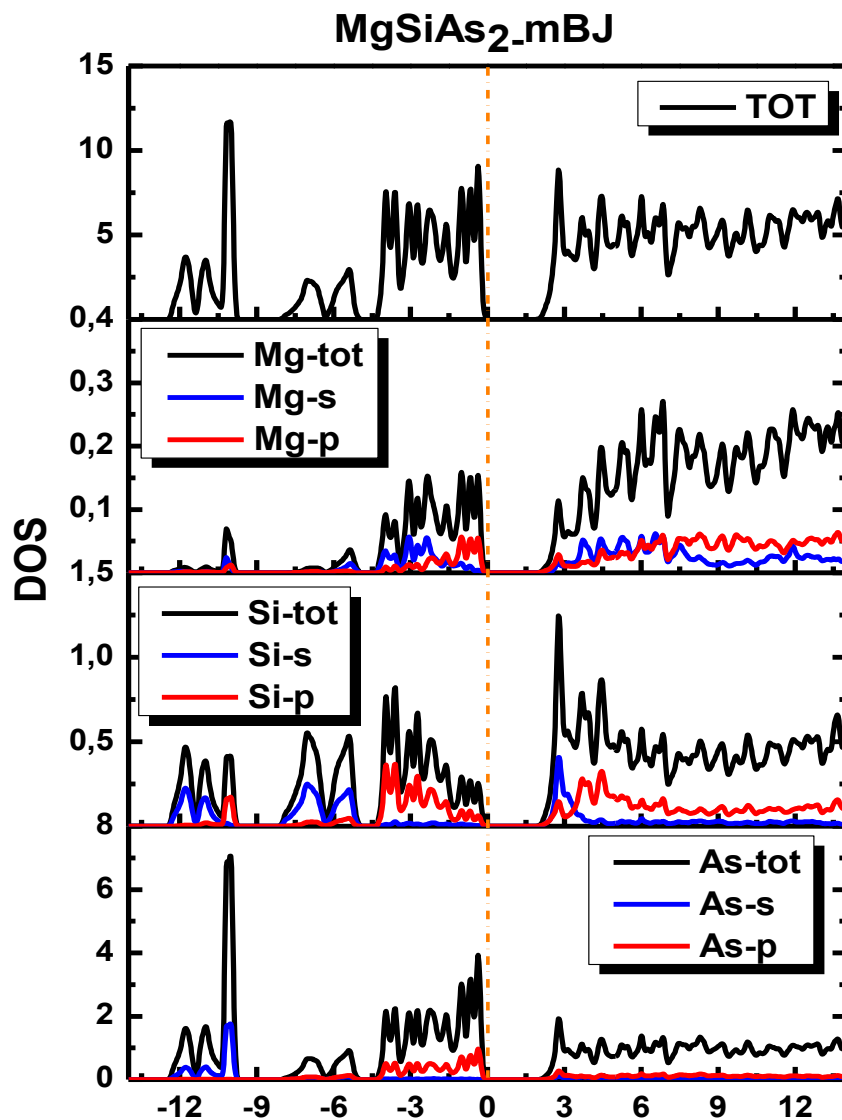


Figure (III.5) : La densité d'états totale et partielle de MgSiAs₂ calculée par l'approximation *mBJ-LDA*.

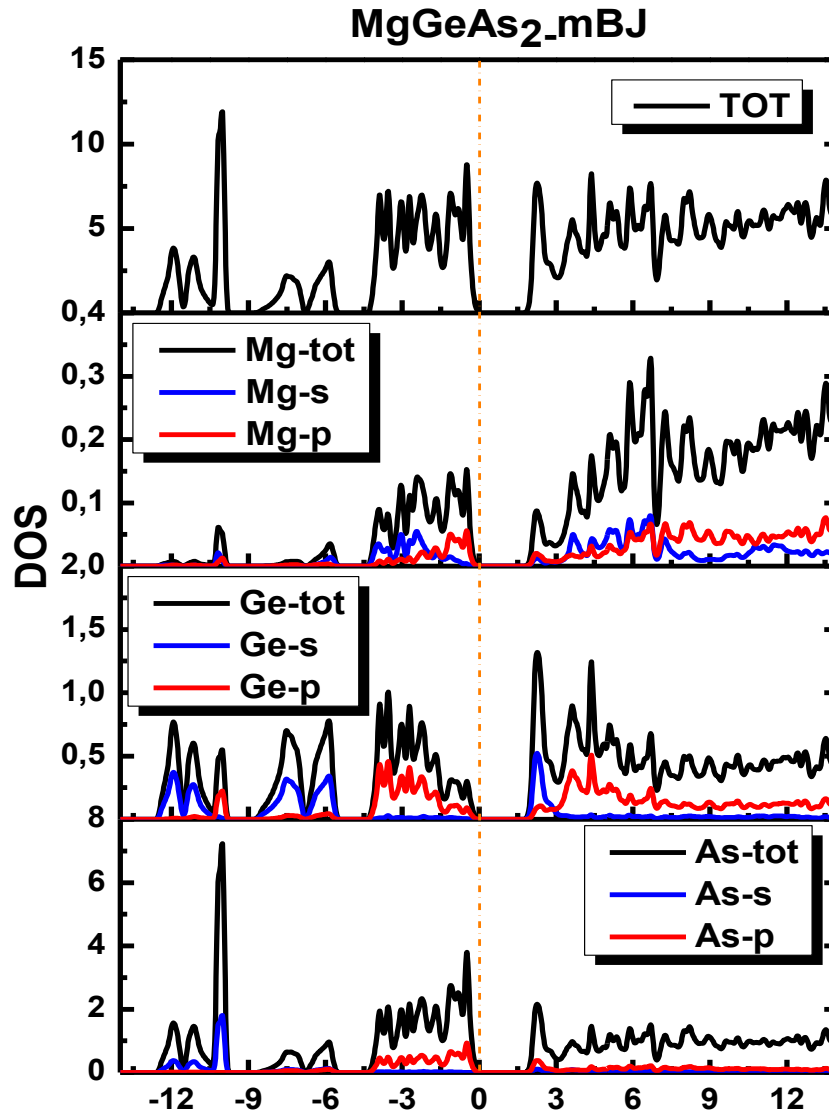


Figure (III.6) : La densité d'états totale et partielle de $MgGeAs_2$ calculée par l'approximation *mBJ-LDA*.

Peut ont divisée **DOS** (Densités d'états) **PDOS** (Densités partielle), en Cinq régions distinctes pour les deux composés.

- Matériau $MgSiAs_2$:

- ❖ La première région est située entre -12.50 eV et - 9.75 eV. On remarque qu'une forte participation de l'orbitale s de (As) et la deuxième est celle des deux orbitaux s et p de (Si).
- ❖ La deuxième région est située entre -8.00 eV et -6.37 eV. Cette région est dominée par l'orbite s et p de (Si).

- ❖ La troisième région est située entre -6.28 eV et -5.10 eV. Dans cette région la contribution de l'orbitale **s** de (Mg) est dominante avec une très faible contribution de l'orbitale **s** et **p** de (Si).
- ❖ La quatrième région entre -3.4 eV et 0.00 eV. On remarque qu'une forte participation de l'orbitale **p** de (Si) et la deuxième est celle des deux orbitaux **s** et **p** de (Mg) et **p** de (As).
- ❖ La Cinquième région entre 1.826 eV et 14.00 eV. On remarque qu'une forte participation de l'orbitale **s** et **p** de (Si) et la deuxième est celle des deux orbitaux **s** et **p** de (Mg).

- Matériau *MgGeAs₂* :

- ❖ La première région est située entre -12.50 eV et - 9.77 eV. Dans cette région la contribution de l'orbitale **s** et **p** de (Mg) est dominante avec une très faible contribution de l'orbitale **s** et **p** de (Ge) et **s** de (As) Avec absence **s** de (As).
- ❖ La deuxième région est située entre -8.57 eV et -6.85 eV. Cette région est dominée par l'orbite **p** de (Ge).
- ❖ La troisième région est située entre -6.67 eV et -5.55 eV, Dans cette région la contribution de l'orbitale **s** de (Mg) et **p** de (As) est dominante avec une très faible contribution de l'orbitale **s** de (Ge).
- ❖ La quatrième région entre -4.24 eV et 0.00 eV. On remarque qu'une forte participation de l'orbitale **p** de (Ge) et la deuxième est celle des deux orbitaux **s** et **p** de (Mg) et **p** (As).
- ❖ La Cinquième région entre 1.826 eV et 14.00 eV. On remarque qu'une forte participation de l'orbitale **s** et **p** de (Ge) et la deuxième est celle des deux orbitaux **s** et **p** de (Mg).

III-5. Propriétés optiques :

III-5-1. Fonction diélectrique :

L'ensemble des effets intrinsèques correspondant aux processus d'interaction lumière matière est contenu dans la fonction diélectrique noté $\epsilon(\omega)$, qui peut être décomposée en partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ et partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ [9] à souvent :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) \quad \text{III-6}$$

La partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique s'écrit sous la forme : [10]

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{2e^2\pi}{\Omega\epsilon_0} \sum_{k,v,c} |\langle \psi_k^c | \vec{u} \cdot \vec{r} | \psi_k^v \rangle|^2 \delta(E_k^c - E_k^v - \hbar\omega) \quad \text{III-7}$$

Où e est la charge de l'électron et ω est la fréquence des photons incidents, Ω est le volume du cristal et \vec{r} est le vecteur de position, \vec{u} est le vecteur unitaire définissant la polarisation de l'onde électromagnétique incidente, ψ_k^c et ψ_k^v sont les fonctions d'onde de la bande de conduction (CB) et de la bande de valence (VB), respectivement. La partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique est calculée à partir de la partie imaginaire en utilisant la transformation de Kramers-Kronig [11-13] :

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad \text{III-8}$$

Où P implique la valeur principale de l'intégrale.

Pour les matériaux étudiés, la fonction diélectrique est résolue en deux composantes, $\epsilon_x(\omega)$ qui est représenté par les spectres de polarisation ordinaire le long de direction x ($E \perp c$ - axe) et $\epsilon_z(\omega)$ correspondant à la polarisation extraordinaire le long de la direction de z ($E // c$ - axe) [14]. On a tracé la partie réelle de la fonction diélectrique dans la Figure (III. 7).

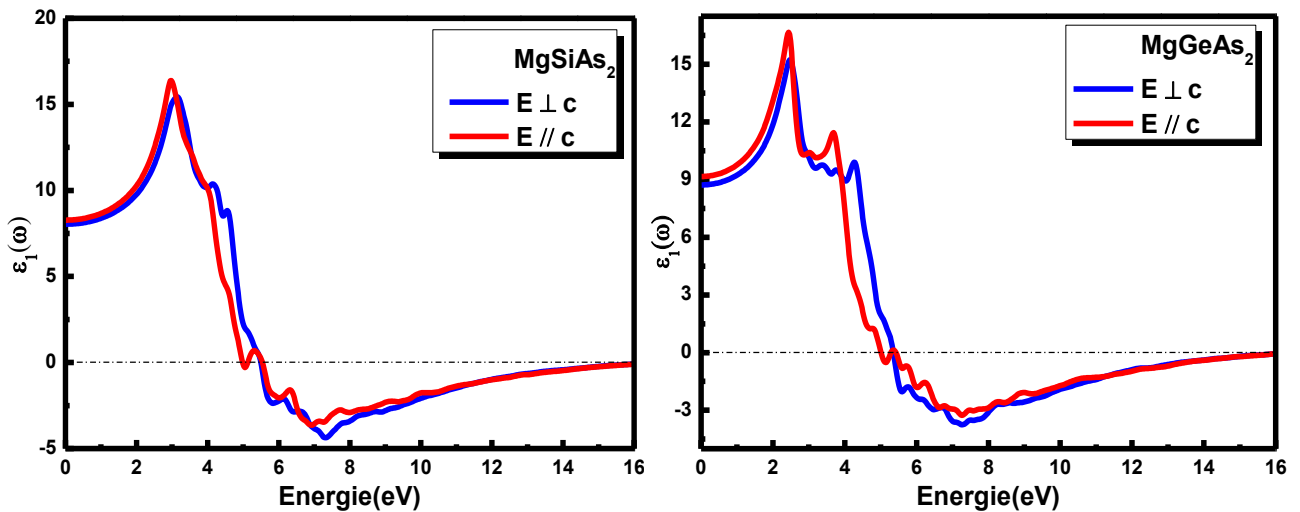


Figure (III.7) : La fonction diélectrique réelle des $Mg(Si, Ge)As_2$ en utilisant mBJ -LDA

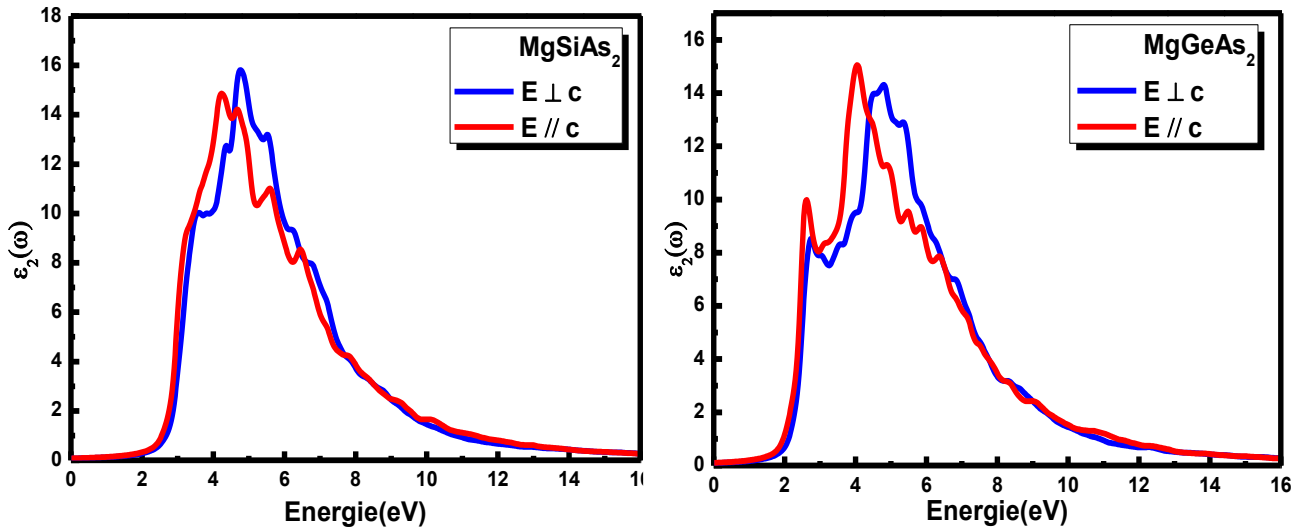


Figure (III.8) : La fonction diélectrique imaginaire des $Mg(Si, Ge)As_2$ en utilisant $mBJ-LDA$

Dans la Figure (III. 7) nous présente la partie réelle de la fonction diélectrique suivant les deux directions ($E \perp c$) et ($E // c$). La quantité mesurable la plus importante de la partie réelle $\epsilon_1(\omega)$, est sa valeur limite par rapport à la fréquence zéro $\epsilon_1(0)$, qui est la constante diélectrique statique et qui dépend fortement de la valeur du gap E_g liée à l'indice de réfraction n . Les constantes diélectriques statique $\epsilon_1(0)$ calculés sont présentés dans le tableau (III.4).

La Figure (III.8) montre la fonction diélectrique imaginaire des $Mg(Si, Ge)As_2$ en fonction de d'énergie .on remarque une forte augmentation à environ 1.85 eV pour $MgSiAs_2$ et 1.2 eV pour $MgGeAs_2$ respectivement, qui correspondent les gaps optique directes de les matériaux.

Tableau (III.4) : Valeurs des constantes statiques de la fonction diélectrique $\epsilon_1(0)$

Composé	$\epsilon_1(0)$	mBJ	Théorique
$MgSiAs_2$	$E \perp c$	8.038	$8.96^c-9.121^h-11.09^b-8.01^f$
	$E // c$	8.274	$9.01^c-9.53^h-11.45^b-8^f$
$MgGeAs_2$	$E \perp c$	8.723	$12.8^c-10.208^h-7.5052^f$
	$E // c$	9.162	$13.2^c-10.815^h-7.5^f$

^c[4]- ^h[15]-^b[3]- ^f[16]

III-5-2. Indices de réfraction $n(\omega)$:

L'ensemble des effets intrinsèques correspondant aux processus d'interaction lumière matière est contenu dans la fonction diélectrique ou de manière équivalente, l'indice complexe qui est donnée par l'expression suivante :

$$\tilde{n}(\omega) = n(\omega) + ik(\omega)$$

III-9

Le coefficient d'extinction $\mathbf{k}(\omega)$ caractérise l'intensité de l'interaction dans un phénomène de diffusion.

Les quantités $\epsilon_1(\omega)$ et $\epsilon_2(\omega)$ peuvent être liées à l'indice de réfraction $n(\omega)$ mesuré à une fréquence au-dessus des fréquences vibratoires du réseau.

L'indice de réfraction ordinaire ($E \perp c$) et extraordinaire ($E \parallel c$) sont déterminés à partir de la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique comme suit :

$$n(\omega) = 1/\sqrt{2} \left[\sqrt{\epsilon_1(\omega)^2 + \epsilon_2(\omega)^2} + \epsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad \text{III-10}$$

La Figure (III.9) représente l'indice de réfraction $n(\omega)$ pour les matériaux chalcopyrites $Mg(Si, Ge)As_2$. $n(\omega)$ a une valeur maximale d'environ 3.11 eV pour $n(\omega)^\perp$ et 3.02 eV pour $n(\omega)^\parallel$ avec 2.51 eV pour $n(\omega)^\perp$ et 2.46 eV pour $n(\omega)^\parallel$ pour le $MgSiAs_2$ et $MgGeAs_2$ respectivement. Les valeurs de l'indice de réfraction statique $n(0)$ de $n(\omega)$ est donnée par la limite inférieure de $n(\omega)$. Les valeurs sont calculées et données dans le tableau (III.5).

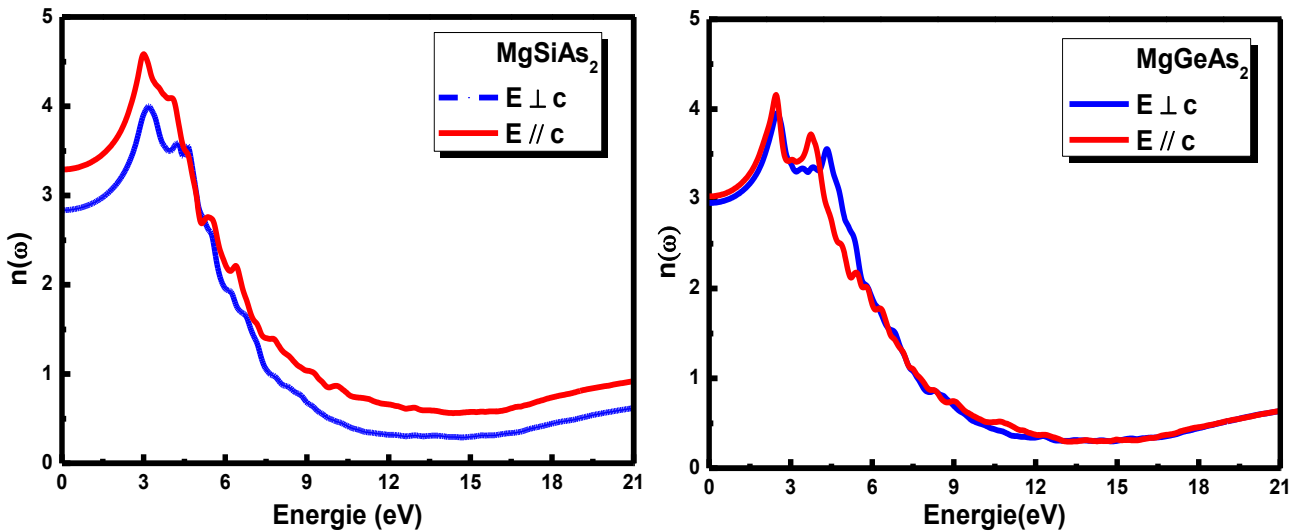


Figure (III.9) : L'indice de réfraction $n(\omega)$ des $Mg(Si, Ge)As_2$ utilisant en *mBJ-LDA*.

Tableau (III.5) : Valeurs des constantes statiques de l'indices de réfraction $n(0)$

Composé	$n(0)$	mBJ	Théorique
$MgSiAs_2$	$E \perp c$	2.832	2.93 ^c -3.02 ^h -3.33 ^b -2.05 ^f
	$E \parallel c$	3.305	2.98 ^c -3.08 ^h -3.384 ^b -2.5 ^f
$MgGeAs_2$	$E \perp c$	3.457	3.14 ^c -3.195 ^h -3.1 ^f
	$E \parallel c$	3.027	3.23 ^c -3.28 ^h -3 ^f

^c[4]- ^h[15]-^b[3] ^f[16]

III-5-3. Coefficient d'absorption $a(\omega)$:

Le coefficient d'absorption inter bandes $a(\omega)$ caractérise la partie d'énergie absorbée par le solide. Il peut être défini en fonction du coefficient d'extinction $k(\omega)$ par la relation suivante:

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2}\omega k(\omega) \quad \text{III-11}$$

Avec
$$k(\omega) = 1/\sqrt{2} \left[\sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad \text{III-12}$$

Les spectres du coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ calculés et indiqués dans la figure (III.10), affichent une bonne absorption optique des matériaux, L'absorption commence pour nos composés à environ 1.898 eV et 1.797 eV. Ces points correspondent au gap (1.875 eV et 1.826 eV) qui représentent les transitions optiques entre les bandes de valence et les bandes de conduction pour les deux matériaux **MgSiAs₂** et **MgGeAs₂**, respectivement. Ces points représentent le fractionnement ($\Gamma_v - \Gamma_c$) qui donne le seuil des transitions directes optiques entre le plus haut de la bande de valence vers l'état le plus faible de la bande de conduction. Ceci est connu sous le nom de seuil d'absorption fondamentale.

La figure (III.10) montre qu'il ya une forte absorption entre 1.898 eV et 14 eV pour le ternaire chalcopyrite **MgSiAs₂** et entre 1.797 eV jusqu'à 14 eV concernant le **MgGeAs₂**. Ces intervalles sont liées à des longueurs d'onde de (730 nm \rightarrow 80 nm / **MgSiAs₂**) et (712 nm \rightarrow 80 nm / **MgGeAs₂**).

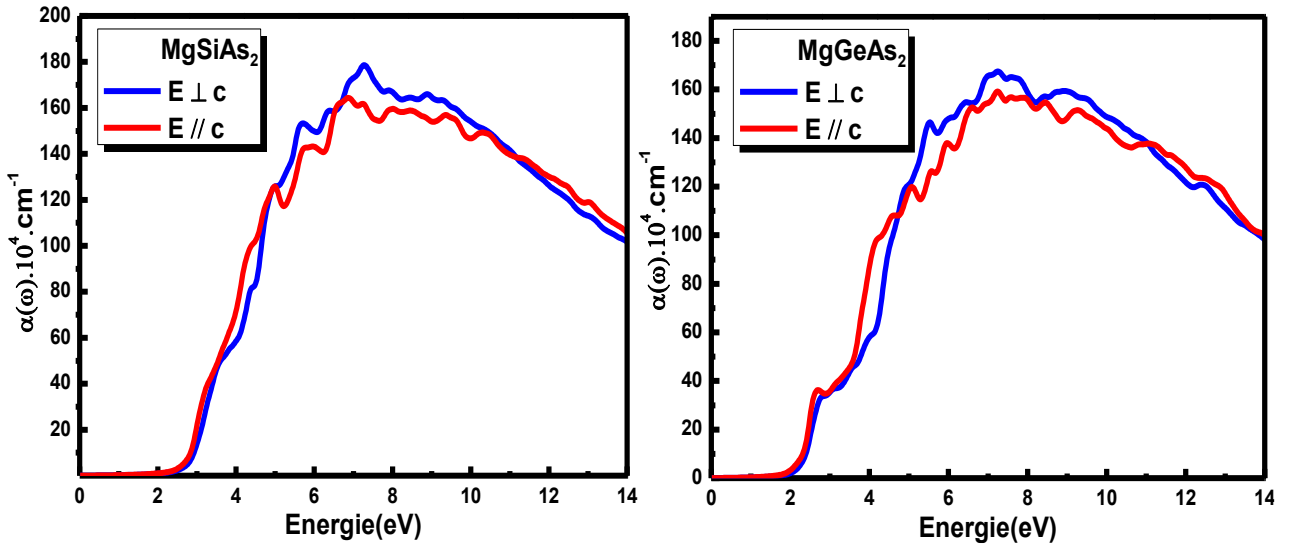


Figure (III.10) : Le coefficient d'absorption $a(\omega)$ des **Mg(Si, Ge)As₂** en utilisant *mBJ*.

III-5-4. Réflectivité optique $R(\omega)$:

La réflectivité est un paramètre très important donnant la partie de l'énergie réfléchié à l'interface du solide. Si l'on suppose l'orientation de la surface cristalline parallèle à l'axe optique, la réflectivité $R(\omega)$ découle directement de la formule de Fresnel :

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right|^2 \tag{III-13}$$

La Figure (III.11) représente les spectres de réflectivité optique $R(\omega)$ pour les matériaux chalcopyrite $Mg(Si, Ge)As_2$.

La réflectivité maximale de $MgSiAs_2$ se produit autour de 10.66 eV et 9.70 eV pour les deux modes de polarisation $R(\omega)^\perp$ et $R(\omega)^\parallel$, respectivement. Par contre, la réflectivité de $MgGeAs_2$ réside autour 11.12 eV et 13.05 eV à $R(\omega)^\perp$ et $R(\omega)^\parallel$, respectivement. Les valeurs de réflectivité optique $R(0)$ de $R(\omega)$ est donnée par la limite inférieur de $R(\omega)$. Les valeurs sont calculées et données dans le tableau (III.6).

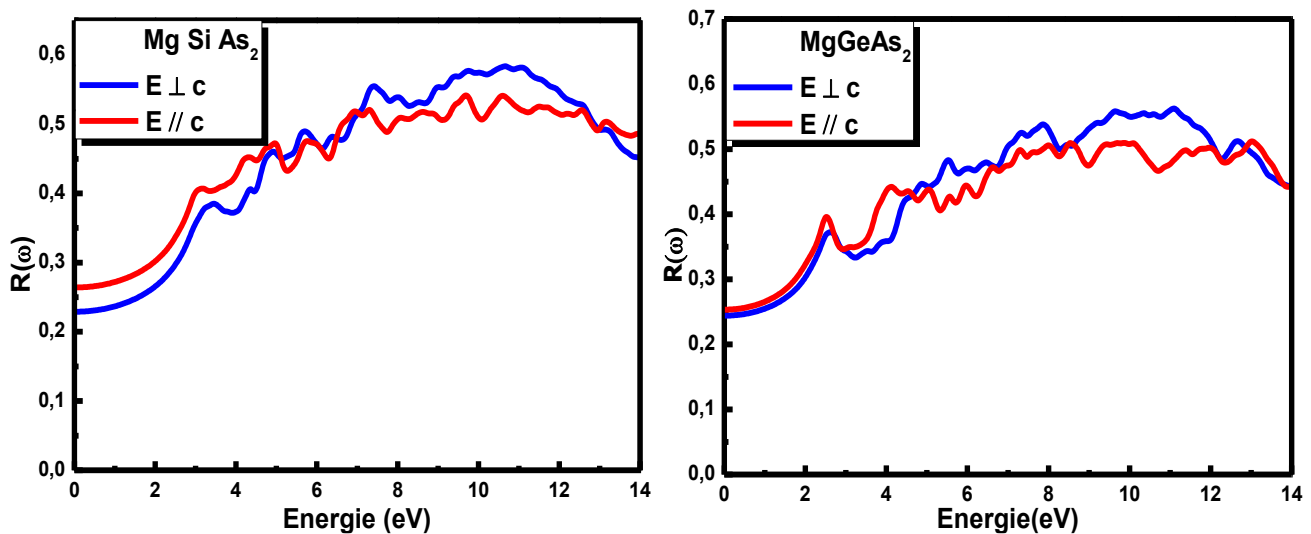


Figure (III.11) : Le réflectivité optique $R(\omega)$ des $Mg(Si, Ge)As_2$ en utilisant *mBJ*.

Tableau (III.6) : Valeurs des constantes statiques des réflectivités $R(0)$

Composé	$R(0)$	<i>mBJ</i>	Théorique
$MgSiAs_2$	$E \perp c$	0.228	0.289 ^b
	$E \parallel c$	0.236	0.296 ^b -0.26 ^f
$MgGeAs_2$	$E \perp c$	0.245	-
	$E \parallel c$	0.254	0.25 ^f

^c[4]- ^h[15]-^b[3]-^f[16]

III-5-5. La conductivité optique $\kappa(\omega)$:

La conductivité optique est dérivée à partir de la fonction diélectrique [18]. Elle est donnée par l'équation suivante :

$$\kappa(\omega) = -(i\omega/4\pi)\varepsilon(\omega) \quad \text{III-15}$$

La Figure (III.12) représente les spectres de conductivité optique $\kappa(\omega)$ pour les matériaux chalcopyrite $\text{Mg}(\text{Si}, \text{Ge})\text{As}_2$.

Les courbes de la conductivité optique $\kappa(\omega)$ calculées dans l'approximation mBJ sont affichées sur la Figure (III.12). Dépassent la gamme d'énergie des photons jusqu'à 16 eV, pour les ternaires $\text{Mg}(\text{Si}, \text{Ge})\text{As}_2$. Plusieurs pics critiques sont présentés dans la courbe caractéristique $\kappa(\omega)$ (Voir Figure 12), qui varient en conformité avec la bande interdite d'énergie et correspondent aux excitations Plasmon en vrac provoquées par les électrons qui passent de la valence à la bande de conduction. Les positions du pic principal et les largeurs totales de la conductivité optique pour les deux composés $\text{Mg}(\text{Si}, \text{Ge})\text{As}_2$ sont présentées dans le tableau 7.

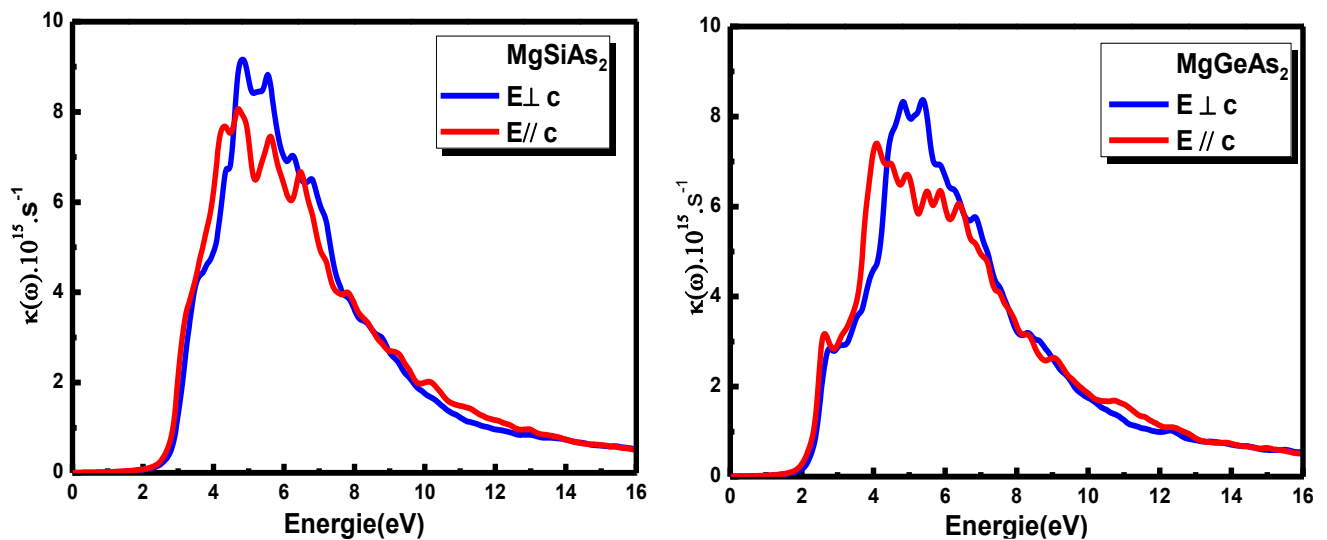


Figure (III.12) : La conductivité optique des $\text{Mg}(\text{Si}, \text{Ge})\text{As}_2$ en utilisant mBJ

Tableau (III.7) : Les différents pics et leur largeur de la conductivité des $\text{Mg}(\text{Si}, \text{Ge})\text{As}_2$ calculés dans l'approche mBJ.

Composé	$\kappa(\omega)$	Pic	Largeurs
MgSiAs ₂	$E \perp c$	4.804	5.096
	$E \parallel c$	4.719	5.187
MgGeAs ₂	$E \perp c$	5.389	5.635
	$E \parallel c$	4.084	4.302

III-6. Conclusion :

D'après cette étude des propriétés structurales, électroniques et optiques des $\text{Mg}(\text{Si}, \text{Ge})\text{As}_2$ nous pouvons conclure que l'importance de ses semi-conducteurs est due principalement à leur valeurs appropriées de gap d'énergie. Des bons résultats par rapport l'expérimental ont été obtenus avec l'approximation LDA et mBJ. Et dans le ce travail, nous sommes intéressés à l'étude de certaines propriétés physiques de ces matériaux chalcopyrites. Particulier dans le domaine optoélectronique et en cas particuliers ces utilisations comme une couches absorbantes dans des applications des cellules solaires photovoltaïques.

Références bibliographiques du Chapitre III

- [1] Tyuterev, V. and N. Vast (2006). "Murnaghan's equation of state for the electronic ground state energy." *Computational materials science* 38(2): 350-353.
- [2] Shaposhnikov, V., et al. (2012). "Ab initio modeling of the structural, electronic, and optical properties of $A^{II}B^{IV}C^{V_2}$ semiconductors." *Physical Review B* 85(20): 205201.
- [3] Kocak, B., et al. (2017). "Structural and Thermoelectronic Properties of Chalcopyrite $MgSiX_2$ (X= P, As, Sb)." *Journal of Electronic Materials* 46(1): 247-264.
- [4] CHEDDADI, S., et al. (2017). "First-principle calculations of structural, electronic, optical, elastic and thermal properties of $MgXAs_2$ (X= Si, Ge) compounds." *Pramana–J. Phys* 89: 89
- [5] Xiao, J., et al. (2018). "Computational assessment of promising mid-infrared nonlinear optical materials $Mg-IV-V_2$ (IV= Si, Ge, Sn; V= P, As): a first-principles study." *Materials Research Express* 5(3): 035907.
- [7] Suh, C. and K. Rajan (2004). "Combinatorial design of semiconductor chemistry for bandgap engineering: "virtual" combinatorial experimentation." *Applied surface science* 223(1-3): 148-158.
- [8] Kocak, B. and Y. Ciftci (2016). "Ab-initio calculations of semiconductor $MgGeP_2$ and $MgGeAs_2$." *Materials Research Bulletin* 77: 300-306.
- [9] Zuppiroli, L. and M.-N. Bussac (2009). *Traité de la lumière*, PPUR presses polytechniques.
- [10] Segall, M., P. J. Lindan, et al. (2002). "First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code." *Journal of Physics: Condensed Matter* 14(11): 2717.
- [11] Kramers, H. (1927). "Atti Congr. Intern. Fisici, Como." *Como* 2: 545
- [12] Onodera, K., K. Nishimura, et al. (1993). "High microwave and ultra-low noise performance of fully ion-implanted GaAs MESFETs with Au/WSiN T-shaped gate." *IEEE Transactions on Electron Devices* 40(1): 18-24.
- [13] Patterson, J. D. and B. C. Bailey (2007). *Solid-state physics: introduction to the theory*, Partie 10 Optical Properties of Solids, Springer Science & Business Media.
- [14] Chahed Abbes, (2006). "Etude Ab-initio des propriétés structurales, électroniques et optiques des semiconducteurs chalcopyrites $AgXY_2$ (X=Al, Ga, In et Y=S, Se, Te) ", thèse de doctorat d'état en physique, université de Sidi Bel Abbes.
- [15] Boukabrine, F., et al. (2016). "Combined theoretical studies of the optical characteristics of II-IV-V₂ semiconductor thin films." *Optical Materials* 54: 200-206.
- [16] IBRAHIM, M., et al. (2017). "STRUCTURAL PARAMETERS AND OPTOELECTRONIC PROPERTIES OF $Mg-IV-V_2$ (IV= Si, Ge, Sn AND V= P, As) COMPOUNDS." *Surface Review and Letters*: 1850108.
- [17] Woo, K. E., et al. (2018). "Mg-Si-As: An Unexplored System with Promising Nonlinear Optical Properties." *Advanced Functional Materials*: 1801589
- [18] M. Hadjab., et al. (2016). "Full-potential calculations of structural and optoelectronic properties of cubic indium gallium arsenide semiconductor alloys." *Optik* 127: 9280-9294.

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et optiques des composés ternaires **Mg(Si, Ge)As₂**. Les calculs ont été effectués par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (**FP-LAPW**) dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (**DFT**) implémentée dans le code (**Wien2K**). Pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation, nous avons utilisé l'approximation de la densité locale (**LDA**) et l'approximation (**LDA- mBJ**).

- ❖ Les paramètres de maille (a , c/a) et le paramètre interne (u) Sont en bon accord avec les résultats théoriques et les données expérimentales.
- ❖ Les modules de compressibilité B_0 et sa dérivée B_0' des **Mg(Si, Ge)As₂** sont en accord avec les résultats théoriques et les données expérimentales.
- ❖ Les structures de bandes calculées pour ces composés indiquent la présence d'un gap direct au point de haut symétrie Γ de 1.875 eV et 1.826 eV pour les deux matériaux **MgSiAs₂** et **MgGeAs₂** respectivement, en exploitant l'approche (**mBJ**). Les résultats calculés sont en accord avec d'autres calculs théoriques et sont sous-estimés par rapport aux données expérimentales.
- ❖ Les courbes des densités d'états sont similaires pour l'approximation (**mBJ**) avec une légère différence. Les densités d'état totales et partielles de la phase chalcopyrite montrent que les bandes de valence sont principalement constituées des tous états s/p - (Mg, Si, Ge et As).
- ❖ Une bonne concordance par rapport à l'expérimental a été obtenue avec l'approximation **mBJ** concernant les paramètres optiques.
- ❖ Les parties réelles et imaginaires par l'utilisation des relations de Kramers-Kronig, de la fonction diélectrique. Et les grandeurs optiques (L'indice de réfraction, l'absorption, la réflectivité optique et la conductivité optique). Sont en accord avec les résultats théoriques et les données expérimentales.
- ❖ Ces matériaux présentent un fort coefficient d'absorption dans le visible. Ce qui va servir positivement à la candidature dans le domaine de l'optoélectronique.

Abstract

In this work, we studied the structural, electronic and optical properties of Mg(Si. Ge)As₂ using density functional theory (DFT) based on the full-potential linear augmented plane wave (FP-LAPW) method. To treat the exchange-correlation potential for the total energy calculations, the approximation (LDA) by Walter Cohen was used. Additionally, the modified Becke Johnson (mBJ) potential approximation, which successfully corrects the band-gap problem, was used for the band structure calculations. The calculated lattice constants and band-gap values for these alloys are in good agreement with the available theoretical and experimental data. The dielectric function and absorption coefficient are calculated to investigate the optical properties. Electronic and optical properties reveal that these alloys should be very useful for applications in photonics, optoelectronics and optics.

Keywords: Mg(Si. Ge)As₂ , FP-LAPW, DFT, Band structure, mBJ, Optoelectronics.

ملخص

في هذا العمل قمنا بدراسة الخصائص البنيوية، الإلكترونية والضوئية للمركبات Mg(Si. Ge)As₂ باستخدام نظرية دالية الكثافة (DFT) باستخدام طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطياً والكمون الكامل (FP-LAPW). ولمعالجة إمكانات الارتباط المتبادل لحساب إجمالي الطاقة، تم استخدام التقريب (LDA) بواسطة Walter Cohen. بالإضافة إلى ذلك، تم استخدام تقريب Becke Johnson (mBJ) لتصحيح فجوة الطاقة. حسابات الثوابت البلورية وقيم فجوة الطاقة لهذه المركبات تتوافق جيداً مع النتائج النظرية والتجريبية المتاحة. كما تم حساب معامل العزل الكهربائي ومعامل الامتصاص لدراسة الخائص الضوئية. وقد كشفت الخصائص الإلكترونية والضوئية أن هذه المركبات مفيدة جداً للتطبيقات الضوئية، والإلكترونية والضوئية.

الكلمات المفتاحية: Mg(Si. Ge)As₂. FP-LAPW. DFT₂. بنية النطاق. mBJ. والإلكترونيات البصرية

Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et optiques de Mg(Si. Ge)As₂ en utilisant la théorie fonctionnelle de densité (DFT) basée sur la méthode d'onde plane augmentée linéaire (FP-LAPW). Pour traiter le potentiel d'échange-corrélation pour les calculs d'énergie totale, l'approximation (LDA) de Walter Cohen a été utilisée. De plus, l'approximation potentielle de Becke Johnson (mBJ) modifiée, qui corrige avec succès le problème de bande interdite, a été utilisée pour les calculs de structure de bande. Les constantes de réseau calculées et les valeurs de bande interdite pour ces alliages sont en bon accord avec les données théoriques et expérimentales disponibles. Ainsi que la fonction diélectrique et le coefficient d'absorption sont calculés pour étudier les propriétés optiques. Les propriétés électroniques et optiques révèlent que ces alliages sont très utiles pour des applications en photonique, optoélectronique et optique.

Mots Clés : Mg(Si. Ge)As₂, FP-LAPW, DFT, structure de bande, mBJ, optoélectronique.