

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université –De M'SILA

Faculté des Sciences

Département de Physique

THÈSE

En vue de l'obtention du

Doctorat en Science

Présentée par

TIOUIRI HADDA

Thème :

**Contribution à l'étude théorique des propriétés
physiques de quelques cristaux solides**

Spécialité : Physique des Matériaux

Soutenue le .12../.07../.2023.

Devant le jury :

SALMI Mohamed	PR	Université M'Sila	Président
BAAZIZ Hakim	PR	Université M'Sila	Rapporteur
Yarub Al-Douri	PR	U-américain d'irak	Co-Encadreur
DJABALLAH Yassine	PR	Université Batna 1	Examineur
BELBACHA Eldjemai	PR	Université Batna 1	Examineur
GHELLAB Torkia	MCA	Université M'Sila	Invité

Année Universitaire : 2023/2024



Remerciements

Je suis reconnaissante envers Dieu pour ma bonne santé, ma force, ma patience et ma détermination à accomplir mes actions.

*Je suis très reconnaissante envers le **Prof. Baaziz Hakim**, mon directeur de thèse, non seulement pour avoir suggéré et dirigé ce projet, mais également pour avoir consacré son temps à me fournir toutes les techniques requises.*

*Mes remerciements vont à Monsieur, **professeur SALMI Mohamed**, qui m'a fait l'honneur de présider mon jury de thèse.*

*Je remercie également Monsieur le **professeur DJABALLAH Yassine**, de l'université de Batna1, et Monsieur le **professeur BELBACHA Eldjemai**, de l'université de Batna1, d'avoir accepté d'examiner ce travail et d'être membre du jury.*

*Mes grands remerciements s'adressent à **Ghellab Torkia** maître de Conférences à l'université de M'sila et membre au laboratoire de physique et chimie des matériaux (LPCM) pour avoir accepté mon invitation à participer à ce jury et assister les débats de ma soutenance.*

*J'exprime ma profonde gratitude envers le **professeur Charifi Zoulikha** pour son précieux soutien, son expertise scientifique remarquable, sa bienveillance, sa disponibilité et sa patience.*

Enfin, merci à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réussite de ce projet.

Ce projet a été effectué au sein du Laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux de l'Université de M'sila.

Merci



Dédicaces

Je souhaite exprimer ma gratitude et ma considération en dédiant ce travail à :

*Mon père **Tiouiri Laid** et ma mère **Fatih Abbes** car ils m'ont donné la confiance, le courage et toutes les possibilités pour poursuivre ma thèse.*

*À mon cher mari **Hezez Rochedi** qui ne m'a rien épargné.*

*À la prunelle de mes yeux, mes enfants **Hezez Djoued** et **Hezez Djana**.*

*À mes frères et sœurs et ma chère tante **Tiouiri Rebiha**.*

*À toute la famille **Hezez Amar**.*

*À ma belle-sœur **Hadji Abdo**, qui m'a toujours aidé.*

À mes amis et tous ceux qui me sont chers.

À toutes les personnes qui ont participé, que ce soit de manière directe ou indirecte, à ce projet.

.

Liste des tableaux et des figures

Liste des Figures

N°	Titre	Page
Figure (I.1)	Diagramme de substitution cationique.	10
Figure (I.2)	Structure cristalline de la sphalérite (ZnS) et de la chalcopyrite (CuInS ₂). Notez que la cellule unitaire est doublée dans la direction c pour le réseau de la chalcopyrite.	11
Figure (II.1)	Organigramme décrivant un cycle auto consistant pour la densité électronique.	23
Figure (III.1)	La structure cristalline des composés CdSiAs ₂ et CdSiP ₂ .	27
Figure (III.2)	Variation de l'énergie totale E(Ry) en fonction du volume pour le chalcopyrite ternaire CdSiAs ₂ par les approximations LDA et GGA.	31
Figure (III.3)	Variation de l'énergie totale E(Ry) en fonction du volume pour le chalcopyrite ternaire CdSiP ₂ par les approximations LDA et GGA.	32
Figure (III.4)	Structure de bandes des composés ternaires CdSiAs ₂ et CdSiP ₂ par approximation mBJ- LDA.	37
Figure (III.5)	La densité d'états électronique des composés CdSiAs ₂ et CdSiP ₂ calculée par l'approximation mBJ-LDA.	40
Figure (III.6)	Variation de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la constante diélectrique en fonction de l'énergie pour les composés ternaires CdSiX ₂ (X= P, As) par l'approximation mBJ-LDA.	44
Figure (III.7)	Variation du coefficient d'extinction en fonction de l'énergie pour les composés ternaires CdSiX ₂ (X= P, As) par l'approximation mBJ-LDA.	45
Figure (III.8)	Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les composés ternaires CdSiX ₂ (X= P, As) par l'approximation mBJ-LDA.	47

Figure (III.9)	Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour les composés ternaires CdSiX_2 ($X = \text{P, As}$) par l'approximation mBJ-LDA.	49
Figure (III.10)	Variation de la réflectivité en fonction de l'énergie pour les composés ternaires CdSiX_2 ($X = \text{P, As}$) par l'approximation mBJ-LDA.	51
Figure (III.11)	Variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie pour les composés ternaires CdSiX_2 ($X = \text{P, As}$) par l'approximation mBJ-LDA.	52
Figure (III.12)	Variation de la conductivité optique en fonction de l'énergie pour les composés ternaires CdSiX_2 ($X = \text{P, As}$) par l'approximation mBJ-LDA.	54
Figure (III.13)	Variation de la perte d'énergie en fonction de l'énergie pour les composés ternaires CdSiX_2 ($X = \text{P, As}$) par l'approximation mBJ-LDA.	56
Figure (III.14)	(a) et (b) représentent la compressibilité linéaire en fonction de l'orientation du CdSiP_2 et du CdSiAs_2 respectivement. (c) et (d) représentent les projections de compressibilité linéaire dans différents plans pour CdSiP_2 et CdSiAs_2 respectivement.	64
Figure (III.15)	(a) et (b) représentent la surface 3D du module d'Young pour (a) CdSiP_2 et (b) CdSiAs_2 , (c) et (d) leurs sections transversales dans différents plans respectivement.	65

Liste des Tableaux

N°	Titre	Page
Tableau (III.1)	Les positions atomiques des composés CdSiAs ₂ et CdSiP ₂ .	26
Tableau (III.2)	Les valeurs de R_{MTmin}^* , K_{max} , K_{points} , R_{MT} pour les composés CdSiAs ₂ et CdSiP ₂ .	29
Tableaux (III.3)	Les valeurs du paramètre du réseau a (Å), module de compressibilité B (GPa), et sa dérivées B' , ainsi que l'énergie minimale E (Ry).	34
Tableau (III.4)	Les valeurs des gaps énergétiques pour les composés CdSiAs ₂ et CdSiP ₂ calculées par les deux approximations LDA et mBJ-LDA.	38
Tableau (III.5)	$\epsilon(0)$ calculé et $n(0)$ des composés CdSiAs ₂ et CdSiP ₂ par LDA et mBJ-LDA.	48
Tableau (III.6)	Les constantes élastiques calculées pour les composés ternaires CdSiAs ₂ et CdSiP ₂ en utilisant l'approximation LDA.	58
Tableau (III.7)	Modules d'élastique pour les composés ternaires CdSiAs ₂ et CdSiP ₂ en utilisant l'approximation LDA.	60
Tableau (III.8)	Valeurs de la vitesse du son longitudinale, transversale et moyenne (V_t , V_l , V_m , en m/s) et température de Debye (θ_D en K) pour les composés ternaires de CdSiP ₂ et CdSiAs ₂ en utilisant l'approximation LDA.	67

Sommaire

<i>N°</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
	<i>Introduction générale</i>	1
	<i>Chapitre I :Les chalcopyrites</i>	
I.1	Introduction	8
I.2	Matériaux de chalcopyrites	9
I.3	Structure de cristalline de type chalcopyrite	10
I.4	Avantages de la structure chalcopyrite	11
I.5	Application de la chalcopyrite	12
	Référence	13
	<i>Chapitre II : La Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT</i>	
II.1	Introduction	15
II.2	Méthodes de premier principe ou Ab-initio	16
II.2.1	Méthode Hartree Fock	18
II.2.2	Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	18
II.3	Fonction de base	21
II.3.1	Base d'ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)	21
II.4	Méthode des ondes planes (PW)	21
	Référence	25
	<i>Chapitre III : Résultats et discussions</i>	
III.1	Introduction	26

III.2	Structure cristalline des composés CdSiAs ₂ et CdSiP ₂	26
III.3	Détails de calcul	28
III.4	Propriétés Structurales	29
III.4.1	Détermination des paramètres structurale	29
III.5	Propriétés électroniques des composés CdSiAs ₂ et CdSiP ₂	35
III.5.1	Structure de bande d'énergie	35
III.5.2	Gap énergétique	38
III.5.3	Densité d'états électronique	38
III.6	Propriétés optiques	41
III.6.1	Partie Imaginaire de la fonction diélectrique	43
III.6.2	Coefficient d'extinction	43
III.6.3	Partie réelle de la fonction diélectrique et l'indice de réfraction	46
III.6.4	Spectre de réflectivité	50
III.6.5	Coefficient d'absorption	50
III.6.6	Conductivité optique	53
III.6.7	Fonction de perte d'énergie	55
III.7	Propriétés élastiques	57
III.7.1	Stabilité mécanique	58
III.7.2	Etude en état poly cristallin	59
III.7.2.1	Modules élastiques isotropes	59

III.7.2.2	Anisotropie élastique	61
III.7.2.3	Vitesse d'onde acoustique isotropes et température de Debye	66
	Référence	68
	Conclusion generale	70

Introduction

Generale

Le choix d'un matériau pour l'optoélectronique repose sur deux considérations principales :

L'émission de lumière et l'effet photovoltaïque ou photoélectrique [1]. Un semi-conducteur à un gap direct doit être utilisé dans une source de lumière avec une force d'oscillation plus élevée dans la première transition directe. L'énergie de la bande interdite des substances utilisées pour construire la jonction p-n détermine le spectre de la lumière et donc sa couleur.

Lorsque le GaAs est utilisé dans des dispositifs électroniques, par exemple, ceux qui fonctionnent à la fois dans les longueurs d'onde rouge et infrarouge [1]. En raison de la plénitude du soleil et de sa fiabilité en tant que source d'énergie [2], les convertisseurs d'énergie solaire photovoltaïque font actuellement l'objet d'une grande attention.

Pour absorber la lumière visible, le photovoltaïque a besoin d'une substance qui absorbe bien la lumière et, par conséquent, un grand gap direct (environ 1,4 eV) [3]. Il a été difficile pour les cellules solaires d'être largement utilisées dans la vie quotidienne en raison de leur coût élevé et de leur faible efficacité. Néanmoins, la recherche s'est concentrée sur le développement de nouveaux matériaux photovoltaïques et de nouvelles techniques de production.

Le silicium amorphe ou cristallin et le tellure de cadmium (CdTe), ainsi que les chalcogénures I-III-VI₂, sont les matériaux les plus fréquemment utilisés pour les applications photovoltaïques [1]. Ces derniers semi-conducteurs ont été largement explorés, en particulier CuInSe₂ (bande interdite d'environ 1,0 eV), qui fait déjà l'objet d'une étude approfondie. Ce qui est déjà utilisé dans les cellules solaires à haut rendement en raison de sa capacité d'absorption élevée [4]. Pour la production de cellules solaires à couche mince avec un rendement maximal de 20%, il est utilisé dans des solutions à base de cristaux de CuGaSe₂ (il a une bande interdite approximative de 1,7 eV). Ce matériau est facilement produit par dépôt électrochimique [5]. Entre-temps, il est intéressant de découvrir d'autres matériaux aux qualités comparables, qui présentent également une bande interdite idéale pour accroître l'efficacité des dispositifs.

L'une de ces options est constituée par les composés II-IV-V₂, qui sont des analogues ternaires des binaires III-V dans les quels les éléments des groupes II et IV sont substitués à ceux du groupe III. Dans la majorité des semi-conducteurs III-V, une telle substitution donne lieu à une super cellule 1×1×2 déformée de la structure sphalérite, appelée structure chalcopyrite, similaire à celle de CuInSe₂. En raison de la diminution de la symétrie et des différentes dispositions des cations dans ces configurations, le rapport c/a diffère

généralement de 2 et u s'écarte de la valeur optimale de $1/4$, ce qui peut également deux considérations principales entrent en jeu dans le choix d'un matériau pour l'optoélectronique : l'émission de lumière et l'effet photovoltaïque ou photoélectrique [1]. Un semi-conducteur à bande interdite directe doit être utilisé dans une source de lumière avec une force d'oscillation plus élevée dans la première transition. L'énergie de la bande interdite des substances utilisées pour construire la jonction $p-n$ directe le spectre de la lumière et donc sa couleur. Lorsque GaAs est utilisé dans des dispositifs électroniques, par exemple, ceux qui fonctionnent à la fois dans les longueurs d'onde du rouge et de l'infrarouge [1]. En raison de l'abondance du soleil et de sa fiabilité en tant que source d'énergie [2], les convertisseurs d'énergie solaire photovoltaïque suscitent actuellement beaucoup d'attention. Pour absorber la lumière visible, le photovoltaïque nécessite une substance qui absorbe bien la lumière et, par conséquent, un grand gap direct (environ 1,4 eV) [3]. Les cellules solaires ont eu du mal à être largement utilisées dans la vie quotidienne en raison de leur coût élevé et de leur faible efficacité. Néanmoins, la recherche s'est concentrée sur le développement de nouveaux matériaux photovoltaïques et de nouvelles techniques de production. Le silicium amorphe ou cristallin et le tellure de cadmium ($CdTe$), ainsi que les chalcogénures I-III-VI₂, sont les matériaux les plus fréquemment utilisés pour les applications photovoltaïques [1]. Ces derniers semi-conducteurs ont été largement explorés ces dernières années, avec un accent particulier sur $CuInSe_2$ (bande interdite d'environ 1,0 eV), qui est déjà utilisé dans des cellules solaires à haut rendement en raison de sa capacité d'absorption élevée [4]. Pour la production de cellules solaires à couche mince d'une efficacité maximale de 20 %, on utilise des solutions à base de cristaux de $CuGaSe_2$ (dont la bande interdite est d'environ 1,7 eV). Ce matériau est facilement produit par dépôt électrochimique [5].

Entre-temps, il est intéressant de découvrir d'autres matériaux aux qualités comparables, qui présentent également une bande interdite idéale pour accroître l'efficacité des dispositifs. L'une de ces options est constituée par les composés II-IV-V₂, qui sont des analogues ternaires des binaires III-V dans lesquels les éléments des groupes II et IV sont substitués à ceux du groupe III. Dans la majorité des semi-conducteurs III-V, une telle substitution donne lieu à une super cellule $1 \times 1 \times 2$ déformée de la structure sphalérite, appelée structure chalcopyrite, similaire à celle de $CuInSe_2$. En raison de la diminution de la symétrie et des différentes dispositions des cations dans ces configurations, le rapport c/a diffère généralement de 2 et u s'écarte de la valeur optimale de $1/4$, ce qui peut également entraîner de nouvelles propriétés électroniques, de transport et optiques essentielles des matériaux [6]. Si l'on considère les éléments II, IV et V, la classe des semi-conducteurs II-IV-V₂ est très diversifiée. Néanmoins, lors de la sélection de composés adaptés à des applications

spécifiques, il est possible de limiter la gamme de matériaux à quelques-uns. Nous recherchons des matériaux stables dont l'enthalpie de formation est inférieure à -1 eV pour les cellules solaires, ce qui élimine un grand nombre de composés à base de *N*- ou de *C*- [7, 8]. Les matériaux les plus étudiés sont ceux qui contiennent du *Zn* ou du *Cd* dans le site atomique de type II, tous deux étant théoriquement et empiriquement possibles [9, 10]. En revanche, les chalcopyrites contenant du magnésium n'ont fait l'objet que de peu de recherches (à l'exception de *MgSiP₂* qui a été étudié), et il n'existe aucune preuve expérimentale pour les complexes *Be-IV-V₂*, malgré le fait que les simulations théoriques indiquent qu'ils sont intéressants pour la spintronique en raison de leurs caractéristiques magnétiques, qui ont été obtenues par dopage avec des métaux de transition *3d* [11, 12].

Les composés de la chalcopyrite et les solutions solides associées ont suscité une grande attention en raison de leurs applications techniques potentielles, notamment les cellules solaires photovoltaïques [13], les dispositifs optiques non linéaires [14], etc. Les chalcopyrites sont des semi-conducteurs tétragonaux qui ne sont pas centrosymétriques (groupe spatial $\bar{1}42d$) avec des structures cristallines ternaires de type diamant. Les semi-conducteurs de type chalcopyrite sont classés en deux types : $A^{II}B^{IV}X^{VI}_2$ ($A^{II} = Cd, Zn, Hg$; $B^{IV} = Si, Ge, Sn$; et $X^{VI} = P, As, Sb$) et $A^IB^{III}X^{VI}_2$ ($A^I = Cu, Ag$; $B^{III} = Fe, Al, Ga, In, Ti$; et $X^{VI} = S, Se, Te$), [15]. La chalcopyrite est structurellement apparentée à la blende de zinc, qui est bien connue [16]. Le cation divalent de la blende de zinc $A^{II}X^{VI}$ est remplacé alternativement par des cations monovalents et trivalents, formant ainsi la structure cristalline de la chalcopyrite.

En conséquence, chaque anion est corrélé tétraédriquement par deux cations A^I et deux cations B^{III} , tandis que chaque cation est coordonné tétraédriquement par quatre anions. L'existence de deux cations différentes, d'autre part, donne lieu à deux distances de liaison inégales, R_{A-X} et R_{B-X} ce qui entraîne l'ajout de deux propriétés structurales supérieures à celles de la blende de zinc : (1) le réseau de la chalcopyrite est déformé en tétragone par une valeur de distorsion de $\eta=c/2a$ qui peut différer de celle des blends de zinc, et (2) les anions sont décalés de leur position idéale dans le tétraèdre d'un facteur de $|u-1/4|$, où u désigne la coordonnée x de l'anion. Bien que les changements structuraux soient mineurs par rapport à la blende de zinc, ils ont un effet significatif sur la structure de la bande et, par conséquent, sur les caractéristiques physiques. Par exemple, l'hybridation entre les ions d et p et le déplacement des anions dans les bandes interdites de la chalcopyrite $A^IB^{III}X^{VI}_2$ à base de *Cu* sont plus faibles que celles des analogues binaires de la blende de zinc [17, 19]. Bien que certains constituants de la classe des chalcopyrites et de leurs analogues aient déjà présenté des caractéristiques physiques inhabituelles [13, 14], la recherche sur ces substances se poursuit afin de découvrir d'autres qualités intéressantes [20, 21].

L'une des idées les plus prometteuses dans la recherche de nouveaux matériaux thermoélectriques est la notion de verre à phonons et de cristal à électrons [13, 14], qui envisage des matériaux ayant la conductivité et la mobilité électroniques des matériaux cristallins mais la conductivité et la mobilité thermiques d'un verre ou d'un solide amorphe. À des températures plus élevées, la découverte d'un chiffre de mérite ZT significatif pour les skutterudites et les clathrates qui sont remplis a corroboré cette théorie [23, 24]. Dans l'ensemble, ces matériaux thermoélectriques bien caractérisés présentent de petites bandes interdites et un degré de mobilité plus élevé [23, 25, 28]. Par conséquent, les semi-conducteurs à bande interdite étroite ont des coefficients Seebeck (S) plus faibles que les semi-conducteurs à large bande interdite. La recherche de matériaux thermoélectriques est redirigée dans ce travail vers les chalcopyrites à base de Cd avec des bandes interdites relativement petites.

Cette thèse a pour but d'étudier les propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des composés $CdSiAs_2$ et $CdSiP_2$. Ce travail est subdivisé en trois chapitres. Dans le premier chapitre, on présente de manière générale les matériaux de la famille des chalcopyrites. Dans le deuxième chapitre on présente un rappel sur les fondements de la fonctionnelle de la densité (DFT), et l'approximation de la densité local (LDA), la densité du gradient généralisé (GGA) et mBJ et nous rappelons le principe de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) qui est implémentée dans le code de calculs ab initio WIEN2K qui nous ont permis d'étudier les propriétés structurales, électronique, élastiques et optique de nos composés. Le chapitre trois traite des résultats de l'étude sur les propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des composés $CdSiAs_2$ et $CdSiP_2$. Il comprend une analyse des paramètres du réseau, du module de compressibilité et de sa dérivée, ainsi que de la structure de bandes et de la densité d'états électronique. En terminant par une conclusion générale.

Références

- [1] E. Rosencher and B. Vinter, *Optoelectronics* (Cambridge University Press, Cambridge, UK), (2002).
- [2] A. Luque, *J. Appl. Phys.* 110 (2011) 031301.
- [3] R. H. Bube, *Photovoltaic Materials* (Imperial College Press, London), (1998) 1–33.
- [4] W. N. Shafarman and L. Stolt, in *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, edited by A. Luque, S. Hegedus (Wiley, Chichester, UK), (2003) 567–616.
- [5] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, and W. Warta, *Prog. Photovolt.: Res. Appl.*, 18 (2010) 346.
- [6] S. Siebentritt and U. Rau (eds.), *Wide-Gap Chalcopyrites* (Springer, Berlin, Heidelberg, Germany), (2006).
- [7] S. C. Erwin and I. Zutic, *Nat. Mater.* 3 (2004) 410.
- [8] V. L. Shaposhnikov, A. V. Krivosheeva, F. Arnaud d’Avitaya, J.-L. Lazzari, and V. E. Borisenko, *Phys. Status Sol. B* 245 (2008) 142.
- [9] Landolt-Bornstein, in *Condensed Matter, Ternary Compounds, Organic Semiconductors, New Series, Group III*, edited by O. Madelung, U. Rossler, and M. Schulz, 41E (Springer-Verlag, Berlin), (2000).
- [10] J. E. Jaffe and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 29 (1984) 1882; 30, (1984) 741.
- [11] A. V. Krivosheeva, V. L. Shaposhnikov, F. Arnaud d’Avitaya, V. E. Borisenko, and J.-L. Lazzari, *J. Phys. Condens. Matter* 21 (2009) 045507.
- [12] A. V. Krivosheeva, V. L. Shaposhnikov, V. E. Borisenko, F. Arnaud d’Avitaya, and J.-L. Lazzari, *Proc. SPIE* 7377 (2008) 737705.
- [13] B. J. Stanbery, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 27(2002) 73.
- [14] D. M. Gruen and I. Buckley-Golder, *MRS Bull.* 23 (1998) 16.
- [15] J. L. Shay and J. H. Wernick, *Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties, and Applications* (Pergamon, New York), (1975) 3–34.
- [16] J. E. Jaffe and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 28 (1983) 5822.
- [17] J. L. Shay, B. Tell, H. M. Kasper, and L. M. Schiavone, *Phys. Rev. B* 5 (1972) 5003.
- [18] J. E. Jaffe and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 27 (1983) 5176.
- [19] J. E. Jaffe and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 29 (1984) 1882.
- [20] Y. J. Zhao and A. J. Freeman, *J. Magn. Magn. Mater.* 246(2002) 145.
- [21] S. Picozzi, Y. J. Zhao, A. J. Freeman, and B. Delley, *Phys. Rev. B* (2002) 205206.
- [22] Y. J. Zhao and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 69 (2004) 104422.

- [23] B. C. Sales, D. Mandrus, and R. K. Williams, *Science* 272(1996) 1325.
- [24] G. S. Nolas, J. L. Cohn, G. A. Slack, and S. B. Schujman, *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998) 178.
- [25] J. P. Heremans, V. Jovovic, E. S. Toberer, A. Saramat, K. Kurosaki, A. Charoenphakdee, S. Yamanaka, and G. J. Snyder, *Science* 321 (2008)554.
- [26] K. F. Hsu, S. Loo, F. Guo, W. Chen, J. S. Dyck, C. Uher, T. Hogan, E. K. Polychroniadis, and M. G. Kanatzidis, *Science* 303(2004) 818.
- [27] S. Ohta, T. Nomura, H. Ohta, M. Hirano, H. Hosono, and K. Koumoto, *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005) 092108.
- [28] G. S. Nolas, J. Sharp, and H. J. Goldsmid, *Thermoelectrics: Basic Principles and New Materials Developments* (Springer, New York), (2001) 111-130.

CHAPITRE I :

Les chalcopyrites

I.1. Introduction

Les matériaux de type chalcopyrite sont actuellement considérés comme les matériaux les plus prometteurs pour les cellules solaires à couche mince, car ils présentent des bandes interdites directes bien adaptées au spectre solaire et des propriétés électroniques très favorables qui ont conduit à la création d'une cellule photovoltaïque de bandes interdites directes bien adaptées au spectre solaire et en raison de leurs propriétés électroniques très favorables qui ont récemment conduit à des rendements de cellules solaires supérieurs à 20 %. La famille de structures cristallines de la chalcopyrite tire son nom du minéral CuFeS_2 , qui est l'un des plus importants métaux de cuivre (Cu). Les matériaux de type chalcopyrite comprennent les composés formés à partir des groupes I, III, et VI (I-III-VI₂) ou des éléments des groupes II, IV et V (II-IV-V₂) du tableau périodique [1].

Des cristaux artificiels de type chalcopyrite ont été synthétisés et caractérisés structurellement pour la première fois par Hahn *et al.* au début des années 1950 [2]. Les propriétés optiques et électriques des cristaux de type chalcopyrite ont été étudiées par Shay et Wernick aux laboratoires Bell dans les années 1970, à l'origine pour des applications dans des dispositifs optoélectroniques [1]. Les premiers dispositifs à homojonction monocristalline basés sur CuInSe_2 ont été réalisés et l'électroluminescence a également été démontrée aux laboratoires Bell en 1974 par de courts recuits de cristaux de type n dans de la vapeur de Se [3]. La première cellule solaire monocristalline basée sur CuInSe_2 comme matériau absorbant a été démontrée la même année, en utilisant un dispositif à hétérojonction $\text{CuInSe}_2/\text{CdS}$ à l'aide d'un dispositif à hétérojonction $\text{CuInSe}_2/\text{CdS}$. Ce dispositif, qui contenait une couche très épaisse de plusieurs microns de CdS de type n comme fenêtre émettrice, a montré une efficacité de photoconversion de 5 % [4]. Peu après la photoconversion, des rendements supérieurs à 10 % ont été obtenus grâce à une optimisation plus poussée de ces structures de dispositifs [5].

Les premières véritables cellules solaires à couche mince basées sur des absorbeurs de type chalcopyrite ont été préparées par Kazmerski en utilisant également des hétérojonctions $\text{CuInSe}_2/\text{CdS}$ [6]. Ces types de cellules solaires ont commencé à faire l'objet d'une attention considérable lorsque Mickelson *et al.* ont démontré des cellules solaires basées sur des absorbeurs polycristallins de type chalcopyrite avec un rendement de 9,4 % en 1981 par coévaporation à partir de sources élémentaires [7]. Dès 1982, le même groupe a rapporté une efficacité impressionnante de 14,6 % pour les cellules solaires à couche mince en depuis lors [8], un certain nombre de percées technologiques, telles que la découverte du dopage au Na, l'alliage avec le Ga, et le remplacement de l'épaisse couche fenêtre de CdS par un mince

tampon de CdS et une épaisse couche fenêtre de ZnO conducteur, ont permis d'atteindre un record d'efficacité de 20,3 % pour les dispositifs à base de CdS et de ZnO pour les cellules solaires à couche mince à base de Cu (In,Ga) Se₂ [9].

Au cours des 30 dernières années, les matériaux et les cellules solaires à base de chalcopryrite ont été étudiés par de nombreux groupes dans le monde entier. Nous tenterons de donner une vue d'ensemble des résultats les plus marquants et des leçons apprises concernant ces types de cellules solaires. L'industrie a également été impliquée dans la recherche et la commercialisation de cellules solaires en chalcopryrite dès le début, en commençant par Boeing et ARCO Solar dans les années 1980. Depuis lors, des installations de production à grande échelle de modules photovoltaïques à couche mince à base de chalcopryrite ont été construites et sont montées en puissance avec une capacité actuelle estimée à près de 1 GW par an⁻¹. Bien que les modules de taille m² avec des rendements record de 17% ont été démontrés récemment [10], il existe encore un écart considérable entre les rendements obtenus sur des dispositifs de petite surface en laboratoire et les rendements réels des modules obtenus dans le cadre d'une production à grande échelle. Laboratoire et les rendements réels des modules obtenus en production à grande échelle. Nous tenterons ici d'aborder l'état actuel des connaissances et les défis pertinents pour la commercialisation en ce qui concerne la chalcopryrite connaissances actuelles et les défis pertinents pour la commercialisation en ce qui concerne les cellules solaires de type chalcopryrite. Nous aimerions mentionner qu'un certain nombre d'excellentes revues sur les matériaux et les cellules solaires de type chalcopryrite ont été publiées précédemment, ce qui peut fournir des informations supplémentaires qui ne sont pas couvertes dans ce document chapitre [11,12].

I.2. Matériaux de chalcopryrites

Les composés ABX₂ de type I-III-VI₂, qui contiennent les éléments Cu, Ag, Au (I), In, Ga, Al (III) et Se, S, Te (VI) se cristallisent dans la phase chalcopryrite à température ambiante. Les matériaux de chalcopryrite les plus courants sont CuInSe₂, CuInS₂, CuInTe₂, CuGaSe₂, CuGaS₂, CuGaTe₂, CuAlS₂, CuAlSe₂, CuAlTe₂, AgInS₂, AgInSe₂, AgInTe₂, AgGaS₂, AgGaSe₂, AgGaTe₂, AgAlS₂, AgAlTe₂ et AgAlT₂. Pour les applications photovoltaïques, les composés de chalcopryrite les plus importants sont :

CuInSe₂, CuInS₂ et CuGaSe₂, CuGaS₂, ces composites offrent des coefficients d'absorption très élevés de l'ordre de 10⁵ cm⁻¹. Dans diverses situations expérimentales, plusieurs auteurs ont créé ces matériaux avec une configuration sphalérite (aussi connue sous le nom de sphalérite). Étant donné que ces composés ressemblent aux éléments de la sixième

rangée qui sont une structure de cristal de diamant, la chalcopyrite et la sphalérite sont des variations de cette structure avec une différenciation atomique, ce qui est démontré dans le diagramme ci-dessus.

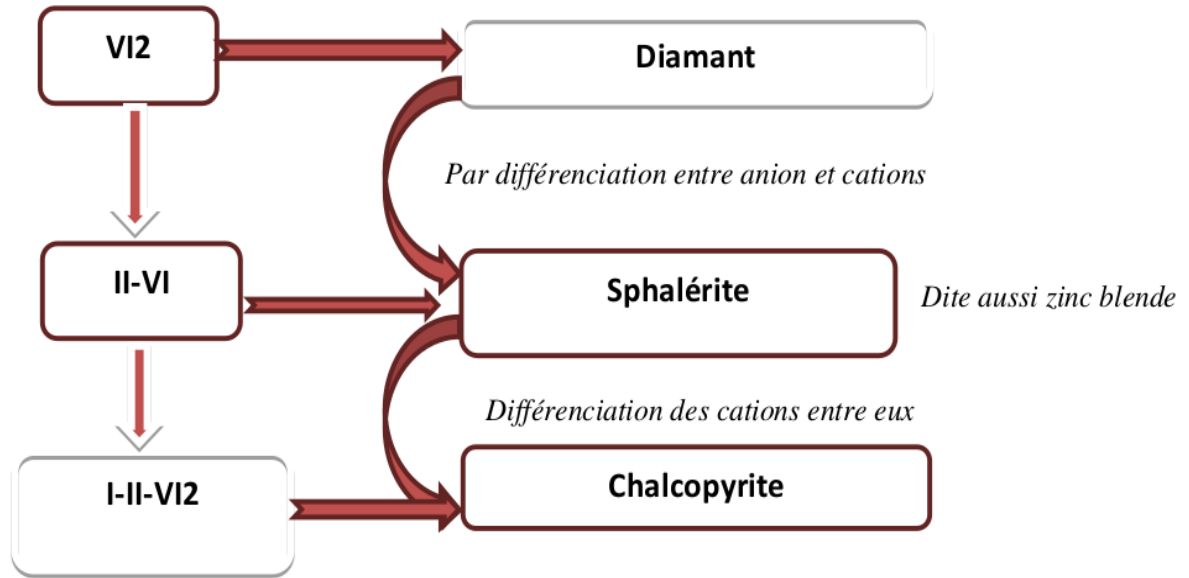


Figure (I.1) : Diagramme de substitution cationique

I.3. Structure cristalline de type chalcopyrite

La structure cristalline des semi-conducteurs de type chalcopyrite peut être dérivée du réseau de diamant conformément à la règle de Grimm-Sommerfeld ou 8-N [13]. Cela signifie que les semi-conducteurs de type chalcopyrite, tout comme les éléments du groupe IV qui sont le silicium ou le germanium, présentent une liaison tétraédrique, c'est-à-dire que chaque atome a quatre voisins les plus proches. Dans cette revue, nous nous limiterons aux semi-conducteurs de Cu-chalcopyrite formés à partir d'éléments des groupes I-III-VI. En partant de la structure sphalérite de ZnS (Figure I.2), le réseau de chalcopyrite est obtenu par la substitution ordonnée de l'élément du groupe II (Zn) par les éléments du groupe I (Cu) et du groupe III (In ou Ga). Cela conduit à un doublement de la cellule unitaire dans la direction c , la structure cristalline dite tétragonale, comme le montre la Figure I.1. En raison des différences de force et de longueur des liaisons entre les groupes I-VI et III-V, le paramètre de réseau c n'est généralement pas exactement $2a$, ce qui est également appelé la distorsion tétragonale de la cellule unitaire [14].

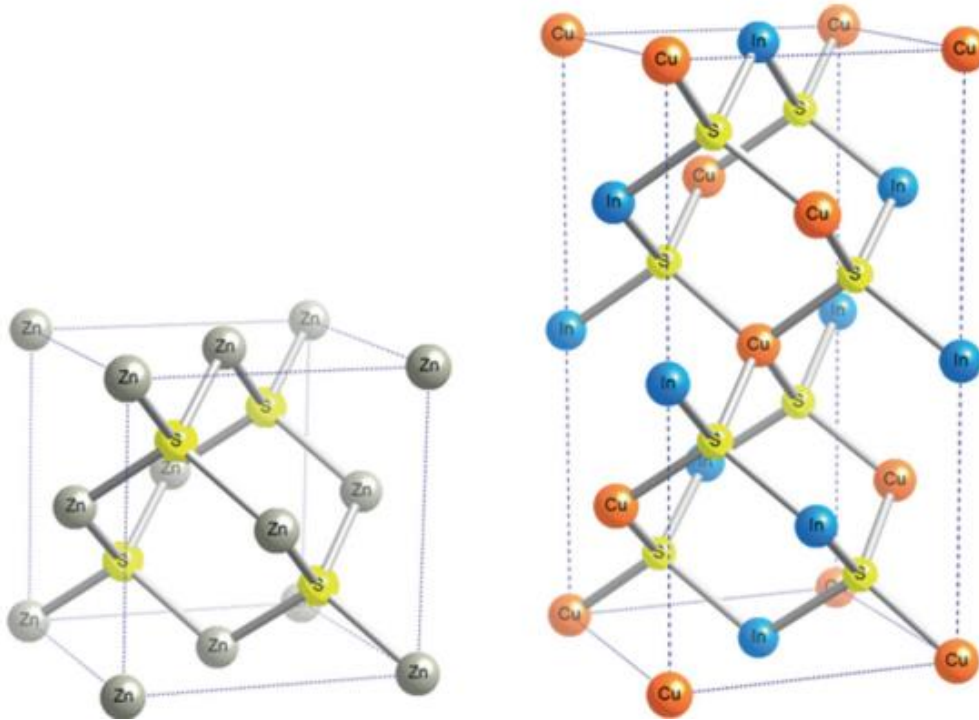


Figure (I.2) : Structure cristalline de la sphalérite (ZnS) et de la chalcopyrite (CuInS₂). Notez que la cellule unitaire est doublée dans la direction c pour le réseau de la chalcopyrite.

I.4. Avantages de la structure chalcopyrite

Le semi-conducteur a un écart direct d'énergie de 1,04 [15,16], qui lui permet d'absorber une large gamme de spectre solaire. Il est possible de modifier le type de conductivité (*n* ou *p*) et ses gaps avoir besoin de dopage d'impuretés [17,18].

Le matériau est également caractérisé par une excellente stabilité électrique et thermique [19,20], ainsi qu'une résistance élevée à l'irradiation [21,22].

De plus, ce semi-conducteur est non toxique, contrairement à certains autres semi-conducteurs. Les applications optoélectroniques, telles que les cellules solaires, les diodes électroluminescentes ou les détecteurs infrarouges, sont des domaines d'intérêt pour ces matériaux, notamment dans le visible et l'infrarouge.

I.5. Application de la chalcopyrite

1. Les semi-conducteurs de formule I-III-VI₂ qui cristallisent dans la structure de la chalcopyrite ont récemment fait l'objet d'une attention particulière en raison de leur potentiel d'application dans la structure de la chalcopyrite ont récemment retenu l'attention pour leurs applications dans les dispositifs optiques non linéaires.

2. Ils ont des applications optoélectroniques potentielles en tant que convertisseurs d'énergie solaire, dispositifs optiques non linéaires (ONL), diodes électroluminescentes (DEL) et détecteurs.
3. Le composé de chalcopyrite CuInSe_2 et les alliages du système CuInS_2 , CuGaS_2 ont été utilisés comme couches absorbantes pour les cellules solaires à couche mince.
4. Ils réduisent la nucléation et améliorent la morphologie des cristaux.
5. Ils sont utiles pour les applications de conversion de fréquence optique non linéaire.
6. Les semi-conducteurs Cu-III-VI_2 (III=Al, Ga et VI=S, Se) de la chalcopyrite¹ sont des candidats pour plusieurs applications optoélectroniques en raison de l'énergie de leur bande interdite.
7. Ils sont utilisés dans les dispositifs photovoltaïques.
8. Le système d'alliage CuGaS_2 a attiré une attention considérable, car ce matériau présente des bandes interdites directes, qui se situent dans la plage souhaitable pour des applications dans le domaine de l'éclairage à l'état solide.

Références

- [1] Shay JL and Wernick JH (1975) Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties and Applications. Oxford: Pergamon Press.
- [2] Hahn H, Frank G, Klingler W, et al. (1953) Untersuchungen über ternäre Chalkogenide. 5. Übereinigter ternärer Chalkogenid mit Chalkopyritstruktur. Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie 271(3–4): 153–170.
- [3] Migliorato P, Tell B, Shay JL, and Kasper HM (1974) Junction electroluminescence in CuInSe₂. Applied Physics Letters 24: 227.
- [4] Wagner S, Shay JL, Migliorato P, and Kasper HM (1974) CuInSe₂/CdS heterojunction photovoltaic detectors. Applied Physics Letters 25: 434.
- [5] Shay J (1975) Efficient CuInSe₂/CdS solar cells. Applied Physics Letters 27(2): 89.
- [6] Kazmerski L (1976) Thin-film CuInSe₂/CdS heterojunction solar cells. Applied Physics Letters 29(4): 268–270.
- [7] Mickelsen RA and Chen WS, presented at the 15th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Orlando, 1981 (unpublished).
- [8] Mickelsen RA and Chen WS, presented at the 16th IEEE Specialists Conference, New York, 1982 (unpublished).
- [9] Jackson P, Hariskos D, Lotter E, et al. (2011) New world record efficiency for Cu(In, Ga)Se₂ thin-film solar cells beyond 20%. Progress in Photovoltaics: Research and Applications 19: 894–897.
- [10] Sugimoto H, Yagioka T, Nagahashi M, et al. presented at the 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Seattle, 2011 (unpublished).
- [11] Rockett A and Birkmire RW (1991) CuInSe₂ for photovoltaic applications. Journal of Applied Physics 70: R81
- [12] Klenk R and Lux-Steiner MC (2006) Chalcopyrite based solar cells. In: Poortmans J and Arkhipov V (eds.) Thin Film Solar Cells: Fabrication, Characterization and Applications, pp. 237–275. West Sussex, UK: John Wiley and Sons Ltd. ISBN: 0-470-09126-6. doi:10.1002/0470091282.ch6.
- [13] Grimm HG and Sommerfeld A (1978) Über den Zusammenhang des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom mit den chemischen Valenzzahlen. Zeitschrift für Physikalische Chemie 110: 17.
- [14] C. H. L. Goodman, *Nature* (1957).
- [15] M.L. Fearheiley, *Solar Cells* 16 (1986) 91.
- [16] B. Eisener, M. Wagner, d. Wolf, G. Muller, *J. Cryst. Growth*, 198–199 (1999) 32.

- [17] C. Rincon, R. Marquez, *J. Phys. Chem. Sol*, 60 (1999) 1865.
- [18] H. Takenoshita, T. Nakau, *J. Appl. Phys* 20 (1981) 1333.
- [19] V. Nadenau, D. Braunger, D. Hariskos, M. Kaiser, Chaffer, D. Koble, M. Ruckh, R. Schaffer, D. Schmid, T. Walter, S. hock, Zwergart, H.W Schock, *Prog. Photogr.Res. Appl*, 3(1995) 363.
- [20] L. Stolt, M. bodegard, J. kessler, M. Ruckh, K. O. Velthaus, H. W Schock, *Proc.11thEuro, Photov. Solar Energ.Conf. Monteux Harwood Academic Chur. Switzerland*.
- [21] H.S. Lee, H. Okada, A. WakWakahara. T. Ohshima, H. Itoh, S. Kawakita, M. Imaizuma. S. Matsuda, Ayoshida, *J.Phys.Chem. Sol*, 64 (2003) 1887.
- [22] C.F. Gay, R.R. Potter, D.P.Tanner.b.E.Ansbaugh.17th *IEEE PgotovSpec.Conf.*(1984)151.
- [23] A. BOURAIOU, «laboration et Caractérisation des Couches Minces CuInSe₂ par lectrodéposition» ;thèse de doctorat,2009 universitémentouri – constantine, PP 15-26 ; 43-44.

CHAPITRE II :

Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

II.1 Introduction

L'étude des structures peut être qualifiée d'étude des structures stables, car seules ces dernières peuvent être utilisées pour les applications pratiques des nanoparticules.

Ces dernières peuvent être utilisées pour les applications pratiques des nanoparticules. En outre, la structure influence les différentes propriétés physiques et électroniques des nanoparticules.

L'optimisation de la géométrie est l'un des problèmes centraux des études sur les grappes. A une température finie donnée, avec une taille et une composition données, peut présenter différents états structuraux (isomères), c'est-à-dire des états méta-stables, et l'état le plus stable (structure d'équilibre thermodynamique) qui peuvent être décrits comme des minima locaux (LM) et le minimum global (GM), respectivement, sur la surface d'énergie potentielle. La résolution d'un problème d'optimisation consiste à trouver le GM - l'état structural ayant l'énergie potentielle la plus basse l'énergie potentielle la plus faible, ainsi que les LM de faible altitude. Au fur et à mesure que la taille de la grappe augmente, l'optimisation devient plus difficile en raison d'une augmentation exponentielle du nombre de minima en fonction de la taille du groupe [1].

Deux approches différentes sont utilisées pour les problèmes d'optimisation : *ab initio* et *non-abinitio*. Le premier principe ou les méthodes *ab initio* appliquent des théories quantiques à plusieurs corps comme la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour calculer les propriétés d'un système à partir des premiers principes, sans paramétrage. Malgré leur grande précision, les calculs *ab initio* pour les grands clusters (composés de centaines d'atomes ou plus) sont coûteux sur le plan informatique [2]. L'approche *non ab initio* (c'est-à-dire l'approche empirique ou empirique) implique l'utilisation de potentiels atomistiques empiriques dont les paramètres sont ajustés aux données expérimentales.

Il existe deux modèles différents de potentiels atomistiques qui sont souvent utilisés dans les études sur les clusters les potentiels par paire, tels que le potentiel de Morse et le potentiel de Lennard-Jones, et les potentiels à corps multiples, tels que les potentiels de Gupta et de Sutton-Chen. les potentiels à plusieurs corps, tels que les potentiels de Gupta et de Sutton-Chen.

La principale différence entre les potentiels à plusieurs corps et les potentiels par paires est que l'interaction entre deux atomes ne dépend pas seulement de l'interaction entre deux atomes, mais aussi de l'interaction entre deux atomes. L'interaction entre deux atomes ne dépend pas seulement des deux atomes, mais aussi de leur environnement local. De leur environnement local [1, 3, 4].

Comme indiqué au chapitre II, nous étudierons principalement les grappes, les nanotubes et les nanofils d'or et les nanofils. Nous avons utilisé une approche empirique et ab initio pour étudier les configurations structurales et énergétiques des clusters d'or pur.

Le potentiel de Gupta (GP) a été largement utilisé pour déterminer les différentes configurations des nanoclusters d'or de différentes tailles [5, 6].

L'approche empirique est préférée afin de surmonter les limitations de calcul imposées par les approches de premier principe plus coûteuses en termes de calcul. Polyvalente pour modéliser les métaux nobles et quasi-nobles. Cependant, afin d'étudier les effets électroniques sur la structure, il est important de vérifier les prédictions de la GP à l'aide de calculs de premier principe, c'est-à-dire en utilisant les données de la GP. A l'aide de calculs de premier principe, c'est-à-dire la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [7].

Les méthodes DFT sont les méthodes ab initio les plus utilisées dans le domaine de la science des matériaux et de la physique de l'état solide, en raison de leur grande précision et de leur facilité de calcul (parmi les méthodes de premier principe).

Comme nous avons utilisé à la fois les méthodes GP et DFT dans notre recherche, nous allons discuter des deux méthodes en détail dans les paragraphes suivants.

II.2. Méthodes de premier principe ou Ab-initio

La méthode semi-empirique décrite ci-dessus s'appuie sur les données expérimentales plutôt que sur des informations théoriques, tandis que les méthodes de mécanique quantique (méthode ab initio ou méthode du premier principe) n'utilisent pas de données empiriques ou expérimentales. L'une des limites de l'approche empirique-potentielle est qu'elles ne peuvent pas nous indiquer les propriétés électroniques d'un matériau donné.

Diverses techniques de chimie quantique sont utilisées dans la science des matériaux pour effectuer des calculs de structure électronique et peuvent simuler des systèmes composés de petites molécules. Nous disposons de différentes méthodes de mécanique quantique, telles que la méthode Hartree Fock, la DF. Ces méthodes impliquent la résolution de l'équation de Schrödinger à plusieurs électrons.

L'équation de Schrödinger non relativiste et indépendante du temps pour un système de N électrons en interaction, (en unités atomiques) :

$$\hat{H}\psi(\{\vec{R}_I\},\{\vec{r}_i\}) = E\Psi(\{\vec{R}_I\},\{\vec{r}_i\}) \quad (\text{II.1})$$

Où ψ est une véritable fonction d'onde à plusieurs corps du système qui dépend de chacune des coordonnées spatiales de chacun des N électrons ; E est l'énergie propre de l'état fondamental des électrons ; r_i , R_I sont les ensembles de coordonnées électroniques et ioniques avec les indices i et I représentant respectivement tous les électrons et tous les ions.

L'hamiltonien des électrons en interaction dans un système à plusieurs corps est donné par la forme suivante :

$$\hat{H} = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^e}{|r_i - r_j|} - \sum_{I,j} \frac{z_I e^2}{|R_I - r_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I,J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|} \quad (\text{II.2})$$

Où Z_I et M_I sont les charges ioniques et les masses ioniques, m est la masse de l'électron.

Le premier terme représente l'énergie cinétique de chaque électron.

Le deuxième terme représente l'énergie cinétique des ions ou des noyaux.

Le troisième terme est l'énergie d'interaction entre les différents électrons ou le terme de Hartree V_H .

Le quatrième terme est le potentiel agissant sur chaque électron en raison des noyaux atomiques, et le 5eme terme est l'énergie d'interaction entre les ions.

Il est très difficile de résoudre l'équation de Schrödinger à plusieurs corps (II.1) et l'hamiltonien correspondant (II.2), en raison de la grande différence entre les masses des différents corps les électrons et les noyaux. Par conséquent, les électrons réagissent beaucoup plus rapidement aux changements dans leur environnement que les noyaux. Afin de simplifier les fonctions d'onde de nombreux corps, on utilise l'"approximation de Born-Oppenheimer", qui traite les noyaux de manière adiabatique, ce qui conduit à une séparation des coordonnées électroniques et nucléaires.

Les noyaux sont traités de manière adiabatique, ce qui entraîne une séparation des coordonnées électroniques et nucléaires. Ce découplage des coordonnées électroniques et nucléaires est ensuite appliqué à l'équation (II.2). L'état électronique stationnaire est alors décrit par une fonction d'onde $\psi(r_1, r_2, \dots, r_n)$ répondant à l'équation de Schrödinger à plusieurs électrons,

$$\hat{H}\Psi = \left[\sum_i^N -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_i^N V^{\text{ext}}(\vec{r}_i) + \sum_{i<j}^N U(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \right] \Psi = E\Psi \quad (\text{II.3})$$

Où $\hat{H}$ est le hamiltonien moléculaire électronique, N est le nombre d'électrons et U est l'interaction électron-électron, E est l'énergie électronique du système.

Le terme 4ème et 5ème de l'équation (II.2) se combine pour former un potentiel externe fixe agissant sur les électrons à cause des noyaux.

Même avec cette simplification, le problème des corps multiples reste difficile à résoudre. La précision de ces techniques de mécanique quantique dépend de l'efficacité des méthodes pour traiter les systèmes à nombreux électrons. Le système à nombreux électrons peut être décrit à l'aide des méthodes Hartree-Fock (HF) et de la fonctionnelle de la densité.

II.2.1 Méthode Hartree Fock

La méthode Hartree-Fock est une approche variationnelle basée sur la fonction d'onde où la fonction d'onde complète de nombreux corps est remplacée par un seul déterminant de Slater.

La fonction d'onde Ψ peut être écrite sous la forme d'un seul déterminant de Slater :

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} |(\Psi_1(r_1)\Psi_2(r_2).....\Psi_N(r_N))| \quad (II.4)$$

Bien qu'il s'agisse d'une technique à plusieurs corps, l'approche suivie est celle d'une image à une seule particule. Les électrons sont supposés occuper des orbitales à une seule particule qui la fonction d'onde. Chaque électron ressent la présence des autres électrons indirectement par l'intermédiaire d'un potentiel effectif. Ainsi, chaque orbitale est affectée par la présence d'électrons dans d'autres orbitales.

La limite de l'approximation HF est que, pour obtenir une erreur de infiniment petite, il faut un grand nombre de déterminants de Slater différents. Pour améliorer les résultats, on peut utiliser des méthodes post-Hartree-Fock, c'est-à-dire DFT.

II.2.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité est l'une des approches de mécanique quantique les plus populaires et les plus réussies appliquées à la matière. Les plus populaires et les plus fructueuses appliquées à la matière. Elle détermine les propriétés d'un système uniquement en fonction de la densité d'électrons.

Elle est largement utilisée pour la simulation de l'électronique de grappes, de molécules et de nanofils [8-9]. Il peut prédire les propriétés de l'état fondamental de n'importe quel système.

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) permet de remplacer la fonction d'onde compliquée à N électrons ($r_1, r_2, \dots, r_N$) et de l'équation de Schrödinger associée par une fonction d'onde plus simple, la densité électronique $n(r)$.

$$n(\vec{r}) = N \int d^3r_1 \int d^3r_2 \dots \int d^3r_N \Psi^*(r_1, r_2, \dots, r_N) \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (II.5)$$

La formule DFT est basée sur deux théorèmes mathématiques fondamentaux proposés par Kohn et Hohenberg en 1964 [10].

Théorème I : Pour tout système de particules en interaction dans un potentiel externe $V_{\text{ext}}(r)$, le potentiel $V_{\text{ext}}(r)$ est déterminé de façon unique, à l'exception d'une constante, par le potentiel $V_{\text{ext}}(r)$ est déterminé de manière unique, à l'exception d'une constante, par l'état fondamental densité de particules $n_0(r)$ à l'état fondamental.

Théorème II : Une fonctionnelle universelle pour l'énergie $E[n]$ en termes de densité $n(r)$ peut être définie, qui est valable pour tout potentiel externe $V_{\text{ext}}(r)$. Pour tout $V_{\text{ext}}(r)$, l'état fondamental exact du système est la valeur minimale globale de cette fonctionnelle, et la densité $n(r)$ est la valeur minimale globale de cette fonctionnelle est la densité $n_0(r)$ de l'état fondamental exact. Ainsi, on écrit l'énergie totale E du système comme une fonctionnelle de la densité de charge.

Où T est l'énergie cinétique, V_{ext} est le potentiel externe agissant sur le système, y compris l'interaction électron-noyau, V_H est l'énergie de Hartree décrivant la répulsion coulombienne électron-électron.

$$V_H = \frac{e^2}{2} \int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (\text{II.6})$$

Et E_{xc} est l'énergie d'échange-corrélation car elle contient les contributions de l'échange de type Hartree-Fock (HF) des électrons de même spin, et de la corrélation des électrons individuels, due à la répulsion de Pauli. Il était difficile d'évaluer l'énergie cinétique des électrons directement à partir de la densité de charge. Le potentiel V_{ext} et l'énergie totale E sont des fonctionnelles universelles mais inconnues de la densité.

Kohn et Sham (KS) [11] ont montré qu'il existe une correspondance entre le problème de l'interaction complète et un problème à une particule, dans le quel la particule unique est un élément essentiel de l'interaction, dans lequel les fonctions d'onde à une particule donnent la densité exacte. Ils ont suggéré d'utiliser les orbitales d'un seul électron unique ψ_i pour définir la densité comme suit :

$$n(r) = \sum_i^N \sum_s |\Psi_i(r,s)|^2 \quad (\text{II.7})$$

Où N est le nombre d'électrons et l'énergie cinétique d'un système d'électrons sans interaction d'électrons sans interaction dont la densité de charge électronique est :

$$T[n(r)] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^N \langle \Psi_i | \nabla^2 | \Psi_i \rangle \quad (\text{II.8})$$

Kohn et Sham ont résolu le problème variationnel de la minimisation de l'énergie fonctionnelle en appliquant la méthode lagrangienne des multiplicateurs indéterminés à l'équation (II.3). L'équation de Schrödinger pour N électrons sans interaction se déplaçant dans un potentiel effectif peut maintenant s'écrire comme suit :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi_i(r, s) + V_{\text{eff}}(r) \Psi_i(r, s) = \varepsilon_i \Psi_i(r, s) \quad (\text{II.9})$$

Où V_{eff} est :

$$V_{\text{eff}}(r) = V_{\text{ext}}(r) + e^2 \int \frac{n(r')}{|r - r'|} dr' + \frac{\delta E_{\text{xc}}[n]}{\delta n} \quad (\text{II.10})$$

Ces équations forment les équations orbitales de Kohn-Sham. Ce système est ensuite résolu itérativement, jusqu'à ce que l'on atteigne l'auto-consistance. Il commence par une estimation initiale de $n(r)$, puis calcule le V_{eff} correspondant et résout les équations de Kohn-Sham pour $\Psi_i(r, s)$. À partir de ces équations, on calcule une nouvelle densité et on recommence. Cette procédure est ensuite répétée jusqu'à ce que la convergence soit atteinte. Les étapes pour atteindre l'auto-consistance sont présentées sous la forme d'un organigramme (voir Fig. II.1).

Le principal problème posé par la résolution de l'équation (II.9) est de savoir comment approximer la fonction de corrélation d'échange $E_{\text{xc}}[n]$. L'une des premières approches est l'approximation de la densité locale (LDA) [12].

Elle stipule qu'un système inhomogène est traité comme localement homogène, et la fonction est approximée comme une intégrale de la fonction locale $\varepsilon_{\text{xc}}(n)$ multipliée par la densité électronique, sur le volume du système est donnée par :

$$E_{\text{xc}}[n] = \int \varepsilon_{\text{xc}}(n(r)) d^3r \quad (\text{II.11})$$

Où $\varepsilon_{\text{xc}}(n)$ est l'énergie de corrélation d'échange. L'approximation de la densité locale donne des solutions exactes pour un gaz d'électrons homogène, et fonctionne donc bien pour les systèmes dans lesquels la densité d'électrons ne varie pas trop rapidement.

II.3 Fonction de base

La résolution de l'équation de Kohn-Sham (II.9) nécessite des informations sur les orbitales moléculaires qui sont représentées par des ensembles de fonctions appelés ensembles de base. Ces fonctions sont généralement des orbitales atomiques. Il existe différentes

méthodes qui proposent différentes fonctions de base et chaque méthode a ses avantages et ses inconvénients à la fois. Quelques-unes d'entre elles sont présentées ici.

II.3.1 Base d'ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) [13] est utilisée pour résoudre les équations de la DFT. Il s'agit d'une approche d'expansion variationnelle qui approxime les solutions comme une combinaison linéaire finie d'ondes planes augmentées linéarisées. Sa méthodologie comprend la division de la cellule unitaire en deux parties : des sphères autour de chaque atome dans lesquelles les fonctions d'onde varient rapidement et sont semblables à celles des atomes ; et la région interstitielle restante, où les fonctions d'onde ne sont pas de type atomique, où les fonctions d'onde ne sont pas de type atomique et sont beaucoup plus lisses. Chaque fonction de base est définie comme une onde plane dans la région interstitielle, connectée de manière lisse à une combinaison linéaire de fonctions de type atomique dans la région interstitielle. La base LAPW est précise et efficace pour la résolution du problème de structure électronique ab initio pour tous les électrons, elle est très coûteuse en termes de calcul et difficile à mettre en œuvre.

II.4 Méthode des ondes planes (PW)

L'ensemble de base des ondes planes (PW) est largement utilisé car il est facile à mettre en œuvre, utilise des fonctions de base simples et permet une convergence systématique. Les ensembles de base PW sont souvent 38 utilisés en combinaison avec un "potentiel de noyau effectif (ECP)" ou un pseudo-potentiel, et ne sont donc utilisés que pour décrire la densité de charge de valence.

Dans un jeu de base PW, la représentation de l'orbitale de Kohn-Sham nécessiterait un jeu de base continu, et infini. En appliquant les conditions aux limites périodiques, l'orbitale peut être écrite sous la forme :

$$\Psi_{i,k}(r) = \sum_G c_{i,k}(G) e^{i(k+G)r} \quad (\text{II.12})$$

Où la somme est faite sur les vecteurs réciproques du réseau G et k est un label de symétrie qui se situe dans la première zone de Brillouin.

Les électrons de cœur sont concentrés très près des noyaux atomiques, de sorte que les gradients de densité près des noyaux ne sont pas facilement décrits par un ensemble de base à ondes planes, nécessite l'utilisation d'une coupure d'énergie très élevée.

$$\frac{\hbar^2 |k + G|^2}{2m_e} \leq E_{cut} \quad (\text{II.13})$$

Ainsi, la convergence du calcul par rapport à l'ensemble de base peut être assurée par la variation d'un seul paramètre, E_{cut} . PW offre donc un avantage majeur par rapport à de nombreux de base, car les propriétés calculées montrent souvent une sensibilité extrême à de petites modifications de l'ensemble de base. Le principal inconvénient de l'utilisation d'un jeu de base PW est qu'il nécessite un grand nombre de fonctions de base pour représenter avec précision les orbitales de Kohn-Sham.

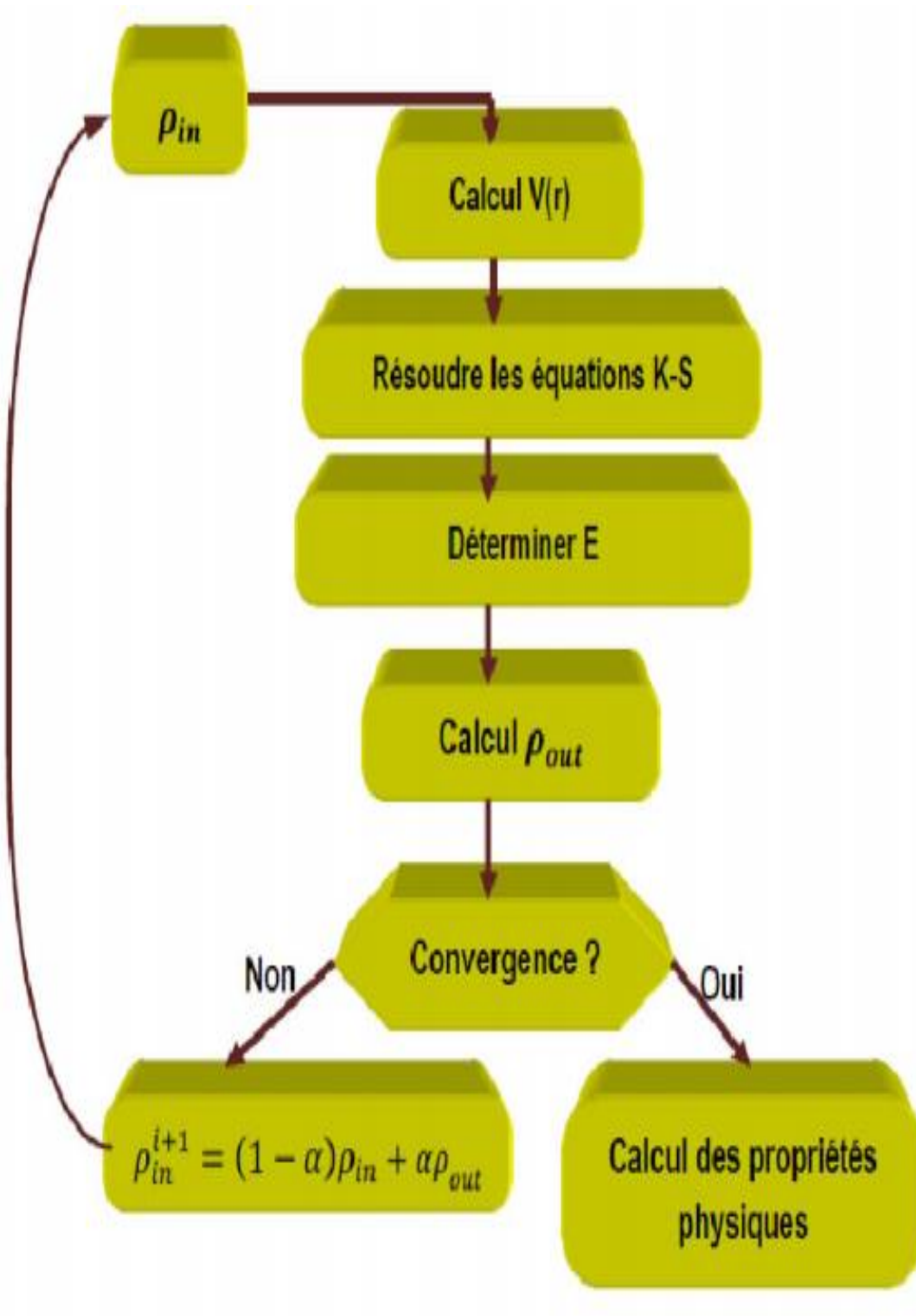


Figure (II.1): Organigramme décrivant un cycle auto consistant pour la densité électronique.

L'étape suivante, au-delà de l'approximation LDA consiste à inclure les gradients de la densité au point où nous voulons calculer $\varepsilon_{xc}(n)$. Dans un système non homogène, le potentiel de corrélation d'échange au point r dépend non seulement de la valeur de la densité à r mais aussi de sa variation près de r . Ce type de système nécessite une autre approximation connue sous le nom de Generalized Gradient Approximation (GGA) qui inclut les informations du gradient de la densité électronique [14, 15].

$$E_{xc}[n] = \int \varepsilon_{xc}(n, \nabla n(r)) d^3r \quad (\text{II.14})$$

Dans notre travail, nous avons utilisé une approximation du gradient généralisé pour l'énergie d'échange et de corrélation. Il existe un grand nombre de paramétrages différents de LDA et GGA. L'approximation de la densité locale (LDA) avec la paramétrisation de Perdew–Zunger de l'énergie de corrélation d'un gaz d'électrons homogène a été calculée par Ceperley et Alder [16]. Pour la GGA, deux des fonctionnelles les plus utilisées sont la fonctionnelle de Perdew-Wang (PW91) [17] et la fonctionnelle de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [18].

En ajoutant des contraintes supplémentaires aux fonctionnelles de n , ∇n , ou à la densité d'énergie cinétique, on obtient ce que l'on appelle des approximations méta- GGA [19, 20]. Dans le cadre de nos recherches, nous avons utilisé à la fois GGA-PBE et GGA- PW 91 pour les paramétrages de l'énergie d'échange et de corrélation. Il a été rapporté dans une étude théorique que pour les structures et les énergies des clusters d'or, les fonctionnelles GGA offrent globalement de meilleures performances que les fonctionnelles LDA et GGA hybrides [21].

Références

- [1] D. J. Wales, H. A. Scheraga, Science 285, 1368 (1999).
- [2] R. L. Johnston, Dalton Trans. 4193 (2003).
- [3] D. J. Wales, J. P. K. Doye, J. Phys. Chem. A 101, 5111 (1997).
- [4] J. P. K. Doye, D. J. Wales, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 93, 4233(1997).
- [5] A. Bruma, R. Ismail, L. O. PazBorbon, H. Arslan, G. Barcaro, A. Fortunelli, Z. Y. Li, R. L. Johnston, Nanoscale 5, 646 (2013).
- [6] D. T. Tran, R. L. Johnston, Proc. R. Soc. A 467, 2131, 2004-2019 (2011).
- [7] R. Ferrando, A. Fortunelli, G. Rossi, Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 72, 085449(2005).
- [8] A. I. Mares, A. F. Otte, L. G. Soukiasian, R. H. M. Smit, and J. M. van Ruitenbeek, Phys. Rev. B 70, 073401 (2004).
- [9] P. K. Jain, Structural Chemistry 16, 4 (2005).
- [10] P. Hohenburg and W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 864 (1964).
- [11] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. 140, A 1133 - A 1138(1965).
- [12] W. Kohn, Rev. Mod. Phys. 71, 1253 (1999).
- [13] D. Singh, Plane waves, pseudopotentials and the LAPW method, Kluwer Academic (1994).
- [14] J. P. Perdew, Phys. Rev. Lett. 55, 1665(1985).
- [15] J. P. Perdew, Phys. Rev. Lett. 55, 2370 (1985).
- [16] D. M. Ceperley, B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).
- [17] J. P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B 45, 23 (1992).
- [18] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 38 (1996).
- [19] M. Filatov and W. Thiel., Phys. Rev. A 57, 189- 199(1998).
- [20] J.P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, and P. Blaha., Phys. Rev. Lett. 82, 2544-2547(1999).
- [21] S. Ryu, H. W. Lee, Y. K. Han, Bull. KoreanChem. Soc. 32,8 (2011).

CHAPITRE III :

Présentation des résultats et discussions

III. Introduction

L'objectif de ce travail est d'étudier les propriétés structurales (paramètres de réseau a , c), électroniques (structure de bande, densité d'états), élastiques et optiques des composés CdSiP_2 et CdSiAs_2 .

Pour mener cette recherche, nous avons employé le logiciel WIEN2K qui se fonde sur la technique FP-LAPW, basée sur la théorie des fonctionnelles de densité (DFT) et les ondes planes étendues linéarisées dans le potentiel total. Ici, Plusieurs approximations, notamment LDA et mBJ, ont permis de déterminer les potentiels d'échange et de corrélation.

Les configurations électroniques de ces éléments sont :

[Cd]: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2$.

[Si]: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$.

[As]: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$.

[P] : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$.

III.2. Structure cristalline des composés CdSiAs_2 et CdSiP_2

CdSiAs_2 et CdSiP_2 dispose d'une structure de type chalcopyrite se cristallise dans le système cristallin tétragonal, avec un groupe d'espace I-42d. Le motif de la structure est constitué d'un atome **Cd** et d'un atome de **Si** et d'un atome **P** et d'un atome **As** se trouve dans les positions suivantes qui représentent dans le (tab III.1).

Tableau (III.1) : Les positions atomiques des composés CdSiAs_2 et CdSiP_2 .

Composé	Position atomique	
	GGA	LDA
CdSiAs₂	Cd : (0, 0, 0)	Cd : (0, 0, 0)
	Si : (0, 0, 0.5)	Si : (0, 0, 0.5)
	As : (0.239, 0.25, 0.125)	As : (0.239, 0.25, 0.125)
CdSiP₂	Cd : (0, 0, 0)	Cd : (0, 0, 0)
	Si : (0, 0, 0)	Si : (0, 0, 0)
	P : (0.2950, 0.25, 0.125)	P : (0.2917, 0.25, 0.125)

Voici un schéma de cette structure :

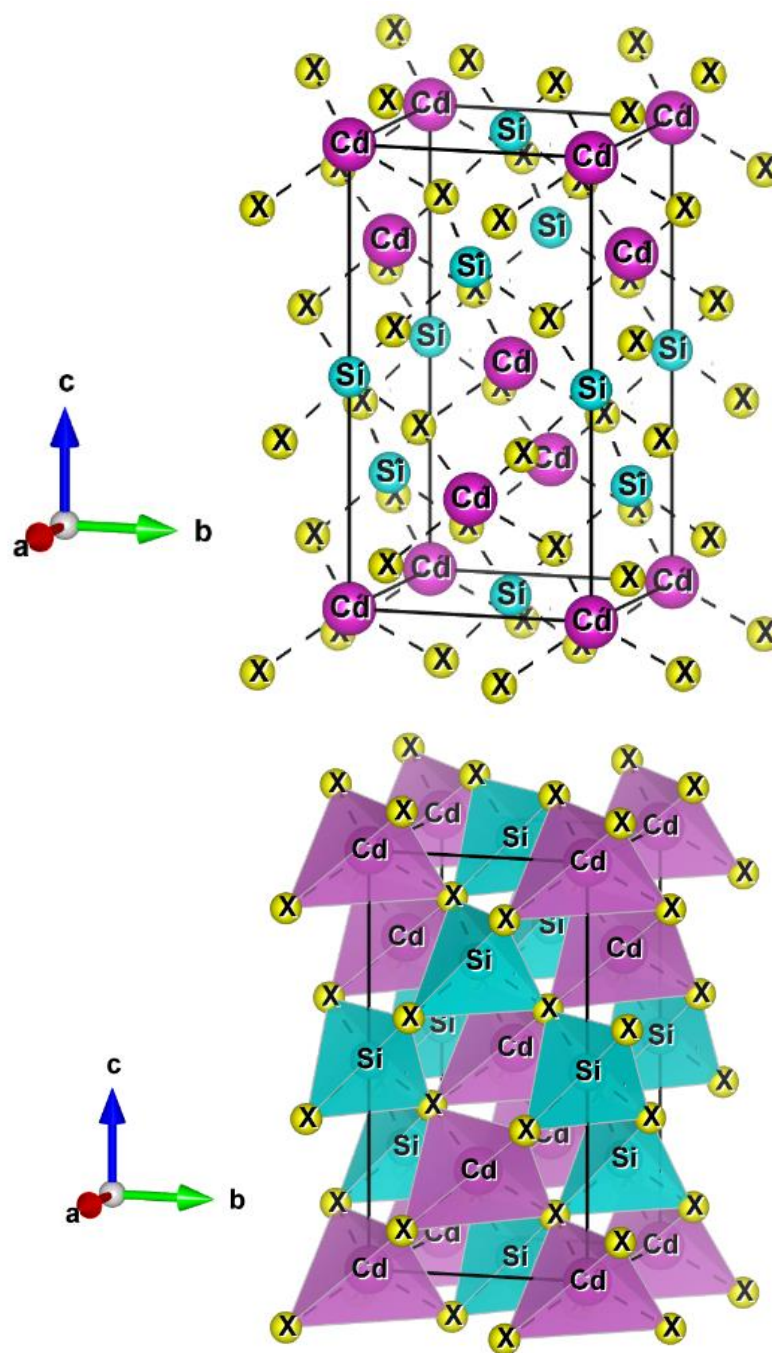


Figure (III-1) : Structure cristalline des composés CdSiAs_2 et CdSiP_2 .

III.3. Détails du calcul :

Le paragraphe indique que les calculs ont été réalisés en utilisant le code de calcul WIEN2K [1], qui est une implémentation de la méthode FP-LAPW (Linearized Extended Plane Wave Total Potential) basée sur la DFT.

Nous avons employé l'approximation de la densité locale (LDA) proposée par Perdew et Wang [2] pour représenter la possibilité d'échange-corrélation.

L'approximation du gradient généralisée (GGA : Generalized Gradient Approximation) paramétrisée par **perdew**, Burke et **Ernzerhof** [3].

- ✓ Approximation mBJ (modified **Becke-Johnson**) [4].

Suivant la méthode LAPW, la maille est constituée de deux régions :

- ✓ Sphères non superposées centrées sur chaque atome de Rmt.
- ✓ Zone intermédiaire (zone restante).

Les fonctions d'onde, les densités d'électrons et les potentiels évoluent en combinaisons d'harmoniques sphériques autour des sites atomiques. H. Série de Fourier dans la région interstitielle de l'atmosphère avec un moment cinétique $L_{\max}=10$. Cutoff (rayon de coupure) $R_{\text{MTmin}} \cdot K_{\max}$ (où R_{MTmin} est le rayon minimum de la sphère atomique et $K_{\max}$ est la coupure du vecteur d'onde d'onde plane).

La première étape dans l'exploration de diverses propriétés consiste à donner des valeurs optimales pour les paramètres importants.

- Le paragraphe explique que les rayons de Muffin-Tin (RMT) sont exprimés en unités atomiques (u.a.) et que les valeurs de RMT choisies pour les calculs de CdSiP_2 et CdSiAs_2 (indiquées dans le tableau III.2) sont appropriées. La décision repose sur deux facteurs : garantir l'inclusion de la plupart des électrons de cœur dans la sphère (appelée Muffin-Tin) et prévenir tout chevauchement entre les sphères.
- Le paramètre de coupure $R_{\text{MTmin}} \cdot K_{\max}$ et le nombre de points K. Les valeurs que nous avons utilisées pour CdSiAs_2 et CdSiP_2 (tableau III.2) représentent un bon choix pour notre calcul. Ce choix est basé sur la convergence d'énergie.

L'échantillonnage de la zone de Brillouin est Monkhorst et Rudel [5,6], car on sait que la convergence de E_{T} par cellule du cristal dépend du nombre de points K pris en compte dans le calcul.

Tableau (III.2) : Valeurs de $R_{MTmin} * K_{max}$, K_{points} , R_{MT} pour les composés $CdSiAs_2$ et $CdSiP_2$.

Le composé	L'approximation	$R_{MTmin} * K_{max}$	K_{points}	R_{MT} (Cd)	$R_{MT}(Si)$	$R_{MT}(As)$	$R_{MT}(P)$
$CdSiAs_2$	LDA	9	1000	2	1.99	1.99	
	GGA	9	1000	2	1.98	1.98	
$CdSiP_2$	LDA	9	1000	2	1.99		1.98
	GGA	9	1000	2	1.98		1.98

III.4. Caractéristiques structurales :

III.4.1. Détermination des paramètres structuraux

Certaines approximations comme la densité locale (LDA) et le gradient généralisé (GGA) ont permis de calculer assez précisément l'énergie totale des solides.

Nous avons utilisé le logiciel WIEN2K pour réaliser des calculs auto-cohérents de l'énergie totale pour plusieurs valeurs de réseau proches des valeurs expérimentales. Les valeurs énergétiques obtenues ont ensuite été analysées à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [7].

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

Le paragraphe décrit comment la constante du réseau a à l'état fondamental peut être déterminée en utilisant le module de compressibilité B et sa dérivée par rapport à la pression B' , ainsi que le volume V_0 de la maille primitive. Cette constante peut être obtenue en examinant le minimum de la courbe E_{tot} . Le module de compressibilité est calculé à l'aide d'une formule spécifique.

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (III.2)$$

B' : Dérivée de compressibilité:

$$B' = \frac{\partial B}{\partial P} \quad (III.3)$$

Les figures (III.2 et III.3) illustrent comment la quantité totale d'énergie change en fonction du volume pour les matériaux $CdSiAs_2$ et $CdSiP_2$. Les graphiques utilisent les approches d'approximation LDA et GGA.

Les constantes de réseau a et c , ainsi que la valeur du déplacement de l'anion u , sont les trois paramètres structuraux qui définissent le réseau de la chalcopyrite.

$$u = 0.25 + \left(d_{Cd-X}^2 - d_{Si-X}^2 \right), \quad X = P, As \quad (III.4)$$

Où d_{Cd-X} et d_{Si-X} représentent les longueurs de liaison entre les atomes du groupe concerné. $c/a = 2$ et $u = 0,25$ dans une structure idéale de chalcopyrite. Plus l'écart entre les valeurs idéales de c/a et u est important, plus le degré de distorsion tétragonale est élevé [8, 9].

Le paramètre u est optimisé en calculant les forces internes agissant sur les atomes à l'intérieur de la cellule unitaire jusqu'à ce qu'elles deviennent insignifiantes en utilisant le programme MINI inclus dans le package WIEN2K. Ainsi, les composés sont totalement relaxés pour tous les volumes dans cette étude en optimisant la force.

Le tableau (III.3) résume les paramètres structuraux d'équilibre calculés (a , c , et u) des composés $CdSiX_2$ ($X=P, As$), le module apparent B et sa dérivée sous pression B' , ainsi que les données théoriques et expérimentales pertinentes.

Les figures (III.2) et (III.3) présentées ci-dessous illustrent les changements d'énergie totale en fonction du volume V pour les composés ternaires de chalcopyrites $CdSiAs_2$ et $CdSiP_2$. Les approximations LDA et GGA ont été utilisées. Les résultats indiquent que les composés les plus stables sont ceux obtenus avec l'approximation LDA.

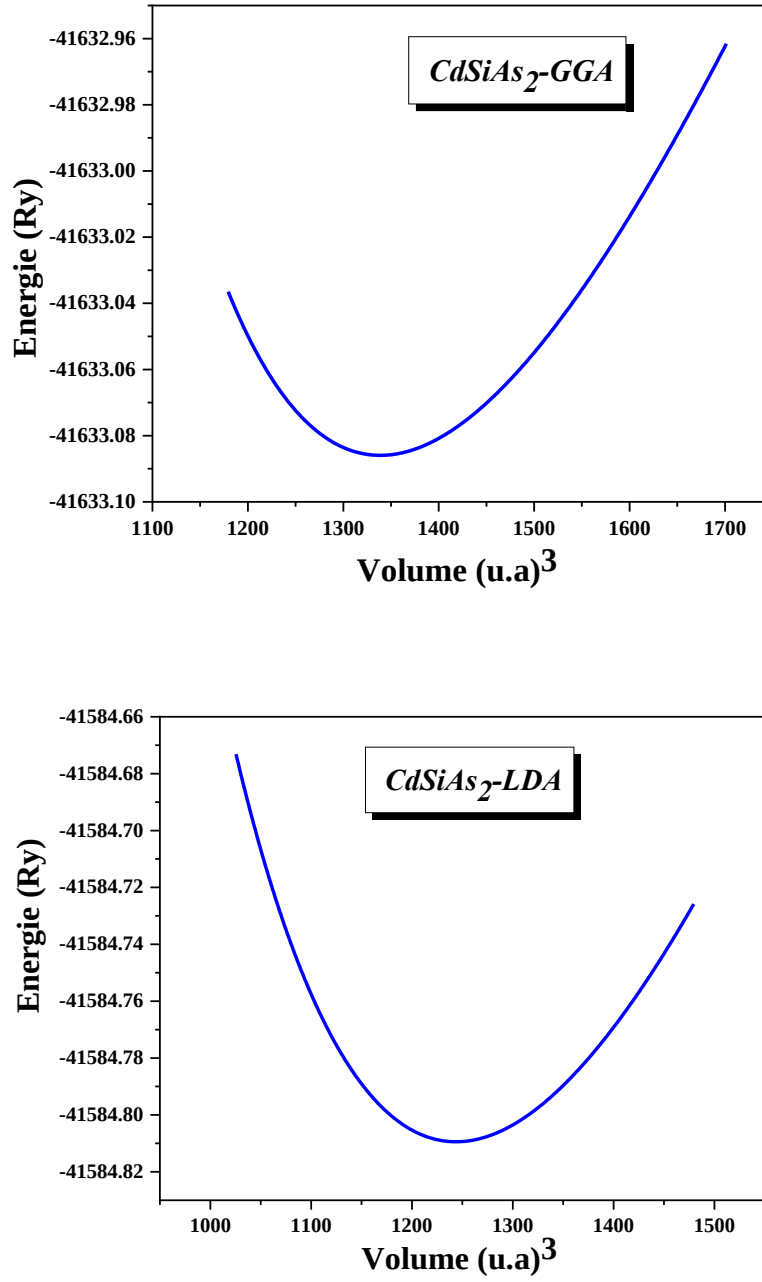


Figure (III.2) : Variation de l'énergie totale $E(\text{Ry})$ en fonction du volume pour le chalcopyrite ternaire CdSiAs_2 par les approximations LDA et GGA.

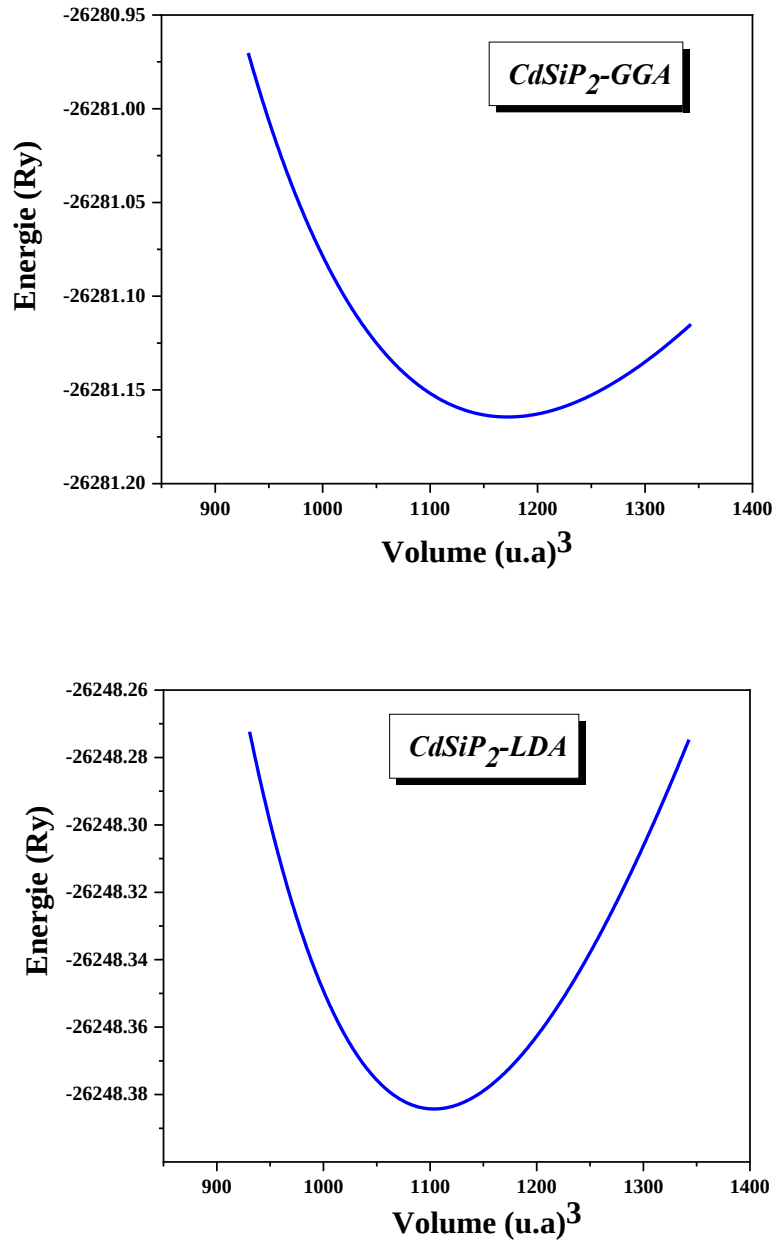


Figure (III.3) : Variation de l'énergie totale $E(\text{Ry})$ en fonction du volume pour le chalcopyrite ternaire CdSiP_2 par les approximations LDA et GGA.

Tableaux (III.3) : Valeurs du paramètre du réseau a (Å), module de compressibilité B (GPa), et sa dérivées B' , ainsi que l'énergie minimale E (Ry).

Composés	Approximations		Experimental [9]	DFT [40]
	GGA	LDA		
CdSiP₂	$a = 5.724 \text{ Å}$	$a = 5.592 \text{ Å}$	$a = 5.679 \text{ Å}$	$a = 5.731 \text{ Å}$
	$c = 10.613 \text{ Å}$	$c = 10.473 \text{ Å}$	$c = 10.431 \text{ Å}$	$c = 10.554 \text{ Å}$
	$c/a = 1.854$	$c/a = 1.873$	$c/a = 1.837$	$c/a = 1.842$
	$d_{\text{Cd-Si}} = 3.92044 \text{ Å}$	$d_{\text{Cd-Si}} = 3.83044 \text{ Å}$		$d_{\text{Cd-Si}} = 3.895 \text{ Å}$
	$d_{\text{Cd-P}} = 2.39040 \text{ Å}$	$d_{\text{Cd-P}} = 2.33541 \text{ Å}$		$d_{\text{Cd-P}} = 2.588 \text{ Å}$
	$d_{\text{Si-P}} = 2.46526 \text{ Å}$	$d_{\text{Si-P}} = 2.40792 \text{ Å}$		$d_{\text{Si-P}} = 2.268 \text{ Å}$
	$u = 0.2950$	$u = 0.2917$		$u = 0.297$
	$B = 74.3186 \text{ GPa}$	$B_0 = 87.8667 \text{ GPa}$		
	$B' = 4.4051$	$B' = 4.4896$		
	$\Delta a/a = +0.78 \%$	$\Delta a/a = -1.55 \%$		
	$\Delta c/c = +1.71 \%$	$\Delta c/c = +0.40 \%$		
	$V_0 (\text{Å})^3 = 173.8630$	$V_0 (\text{Å})^3 = 163.7477$		
	$E_{\min} (\text{Ry}) = -26281.1644$	$E_{\min} (\text{Ry}) = -26248.3842$		
CdSiAs₂	$a = 5.998 \text{ Å}$	$a = 5.816 \text{ Å}$	$a = 5.885 \text{ Å}$	$a = 5.977 \text{ Å}$
	$c = 11.009 \text{ Å}$	$c = 10.902 \text{ Å}$	$c = 10.881 \text{ Å}$	$c = 11.077 \text{ Å}$
	$c/a = 1.835$	$c/a = 1.875$	$c/a = 1.849$	$c/a = 1.853$
	$d_{\text{Cd-Si}} = 4.07049 \text{ Å}$	$d_{\text{Cd-Si}} = 3.98554 \text{ Å}$		$d_{\text{Cd-Si}} = 4.074 \text{ Å}$
	$d_{\text{Cd-As}} = 2.66247 \text{ Å}$	$d_{\text{Cd-As}} = 2.42966 \text{ Å}$		$d_{\text{Cd-As}} = 2.676 \text{ Å}$
	$d_{\text{Si-As}} = 2.40560 \text{ Å}$	$d_{\text{Si-As}} = 2.50506 \text{ Å}$		$d_{\text{Si-P}} = 2.391 \text{ Å}$
	$u = 0.2390$	$u = 0.2390$		$u = 0.290$
	$B = 58.8022 \text{ GPa}$	$B = 73.7783 \text{ GPa}$		
	$B' = 5.0749$	$B' = 4.2445$		
	$\Delta a/a = +1.88 \%$	$\Delta a/a = -1.18 \%$		
	$\Delta c/c = +1.16 \%$	$\Delta c/c = +0.19 \%$		
	$V_0 (\text{Å})^3 = 198.0299$	$V_0 (\text{Å})^3 = 184.3847$		
	$E_{\min} (\text{Ry}) = -41633.0859$	$E_{\min} (\text{Ry}) = -41584.8094$		

III.5. Propriétés électroniques des composés CdSiAs_2 et CdSiP_2

En analysant la structure électronique d'un composé, nous pouvons déterminer ses propriétés isolantes, conductrices et semi-conductrices. Cette analyse nous permet de bien comprendre les différentes caractéristiques des composés macroscopiquement. En fait, la compréhension de la structure électronique est liée à la compréhension des différentes caractéristiques physiques, et des outils complémentaires ont été investigués pour caractériser la structure électronique des solides, la densité d'états électroniques (DOS) et la structure de bande. Nous avons calculés les propriétés électroniques des composés CdSiAs_2 et CdSiP_2 . En utilisant les approximations LDA et mBJ-LDA. Ce dernier a pour objectif d'améliorer l'écart énergétique.

III.5.1. Structure de bande d'énergie

En physique du solide, la théorie des bandes est un modèle des valeurs d'énergie possibles des électrons dans les solides contenus à l'intérieur. En général, les électrons ne peuvent posséder que des quantités d'énergie se situant dans des plages spécifiques définies par des zones interdites d'énergie. Cette représentation est appelée structure de bandes ou bandes d'énergie. Une bande d'énergie indique l'énergie possible d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier seules les directions de symétrie supérieures de la première zone de Brillouin sont traitées. Dans les semi-conducteurs, le spectre est caractérisé par la présence de bandes de valence et de conduction, dont la plus haute et la plus basse sont séparées respectivement par une bande interdite ou un gap. On peut reformuler le paragraphe ainsi : La bande interdite correspond à la valeur obtenue en soustrayant le minimum de la bande de conduction du maximum de la bande de valence. Le calcul des structures de bande fournit des informations sur les caractéristiques électroniques des composés CdSiP_2 et CdSiAs_2 .

La structure de bande calculée du composé le long de la ligne de symétrie élevée de la première zone de Brillouin est illustrée à la Fig. III.4 en utilisant l'approche mBJ-LDA.

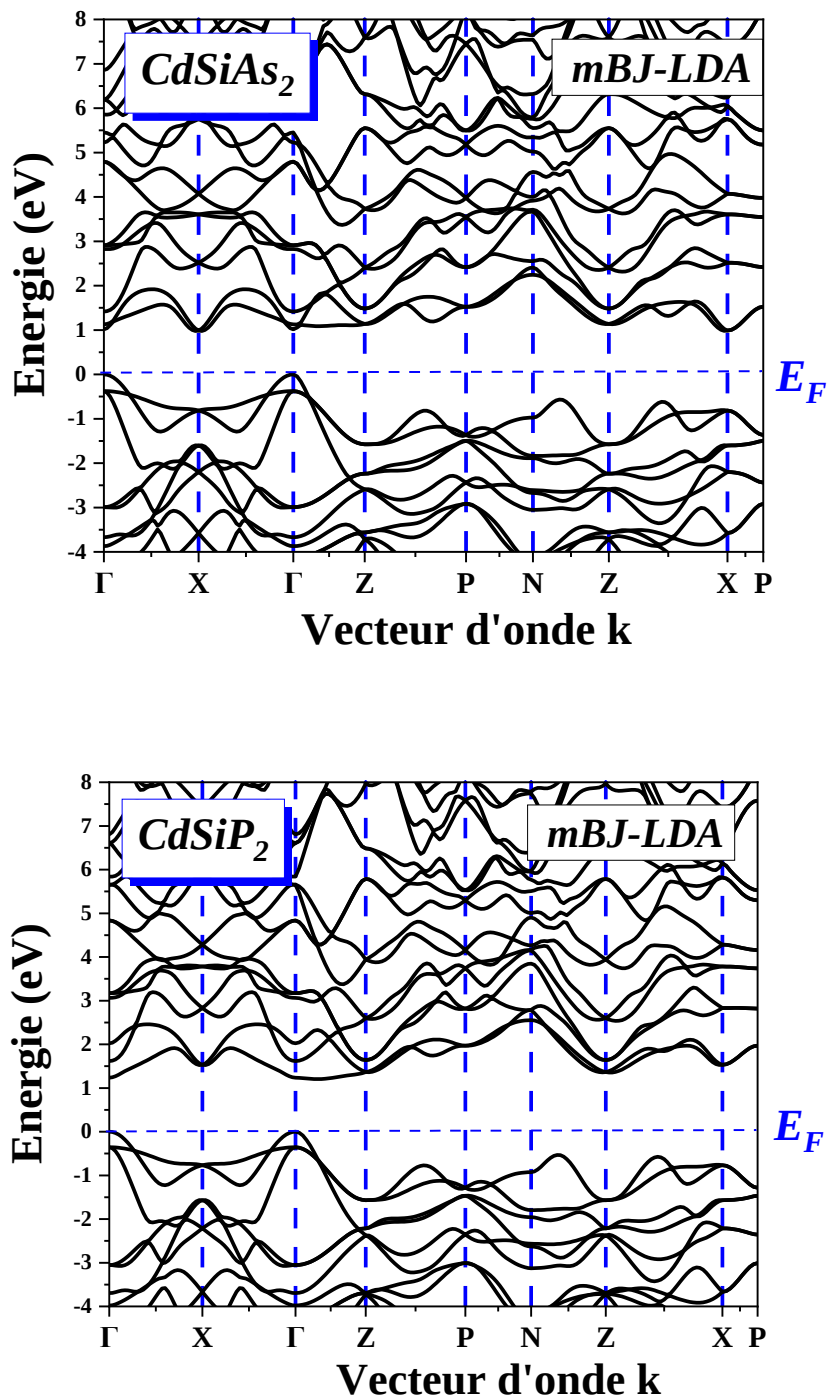


Figure (III.4) : Structure de bandes des composés ternaires CdSiAs_2 et CdSiP_2 par approximation mBJ- LDA

- ✓ Pour CdSiP_2 , la bande de valence la plus élevée et la bande de conduction la plus basse sont au point Γ .
- ✓ Pour CdSiAs_2 , le point le plus élevé de la bande de valence se trouve au point Γ et le point le plus bas de la bande de conduction se trouve au point X .
- ✓ L'approximation mBJ-LDA surpasse les autres approximations.

III.5.2. Gap énergétique

La bande interdite est la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction. Dans notre étude, nous avons trouvé que le maximum de la bande de valence se situe au point Γ , et le minimum de la bande de conduction se trouve ou même point Γ .

Comme le montre le tableau (III.4), l'approximation mBJ-LDA produit des résultats qui sont en bon accord avec les valeurs expérimentales.

Tableau (III.4) : Les valeurs des gaps énergétiques pour les composés CdSiAs_2 et CdSiP_2 calculées par les deux approximations LDA et mBJ-LDA.

Composés	Approximation		Autre Calculs	
	LDA	mBJ-LDA	GGA[40]	Experimental [9]
CdSiP_2	0.64	1.286	1.42	2.2–2.45
CdSiAs_2	0.49	1.166	0.38	1.55

La comparaison des bandes interdites théoriques des composés CdSiP_2 et CdSiAs_2 avec les données expérimentales existantes (voir tableau III.4) démontre que le potentiel d'échange-corrélation mBJ-LDA permet une prédiction beaucoup plus précise des valeurs de bande interdite que les calculs LDA traditionnels.

III.5.3. Densité d'états électronique

Pour avoir une idée générale sur l'origine de la structure électronique de bandes, nous avons calculé les densités (DOS) totales des composés CdSiP_2 et CdSiAs_2 en utilisant l'approximation mBJ-LDA.

Les spectres de bande électronique et le DOS total des composés ternaires iso-structuraux montrent qu'ils sont tous des semi-conducteurs. La (figure III-5) montre les spectres DOS projetés calculés par mBJ-LDA pour les composés étudiés afin de mieux comprendre la nature des interactions interatomiques.

- Les bandes de valence basses, qui se situent entre environ -6,0 et -9,0 eV, sont dominées par les états *d* localisés des atomes de *Cd*, les états *s* des atomes de *Si* et les états *s* et *p* des atomes de *X* (*X*=*P*, *As*).
- Les bandes de valence, qui s'étendent sur environ -6,0 eV jusqu'au niveau de *Fermi*, sont générées principalement par l'interaction des orbitales *p* de *Si* avec les orbitales *p* des atomes *X* (*X*=*P*, *As*), avec un certain mélange d'orbitales *p* de *Cd*.
- On peut reformuler le paragraphe ainsi : Les orbitales *p* d'atomes de *Si* et de *X* (*X*=*P*, *As*) qui interagissent fortement sont les principales composantes des bandes de conduction situées au niveau de *Fermi*.
- Par conséquent, les orbitales *d* des atomes du groupe II (si elles existent) n'ont aucun effet sur le caractère de la bande interdite des semi-conducteurs de type chalcopyrite $A^{II}B^{IV}X^V_2$ ($A^{II} = Cd, Zn, Hg$; $B^{IV} = Si, Ge, Sn$; and $X^V = P, As, Sb$), car ces orbitales sont fortement confinées et forment des bandes de valence bien en dessous du niveau de *Fermi* [10].

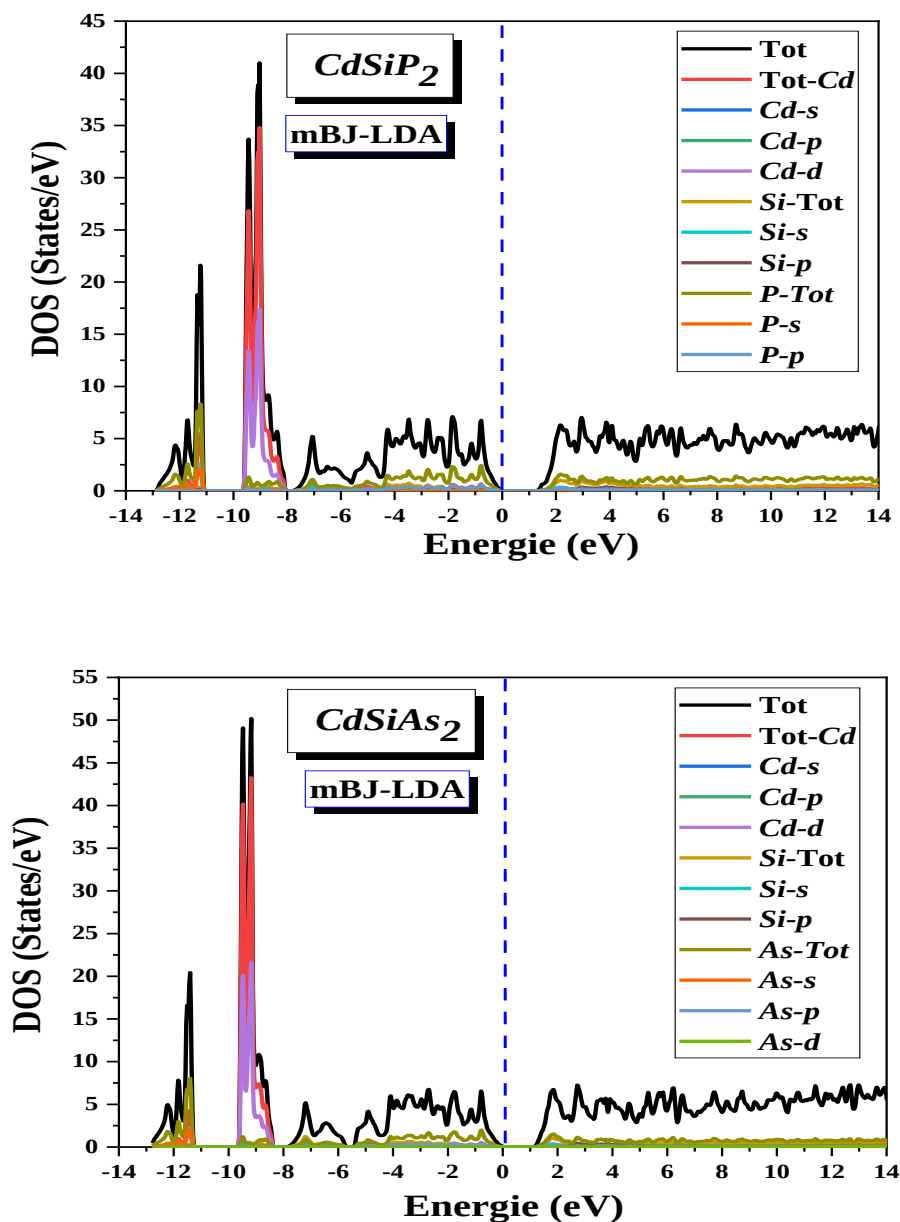


Figure (III.5) : Densité d'états électronique des composés CdSiAs_2 et CdSiP_2 calculée par l'approximation mBJ-LDA.

III-6. Propriétés optiques

Plusieurs domaines dans lesquels la lumière réagit avec la matière sont évidemment d'intérêt pratique. L'étude des propriétés optiques des solides (absorption, réflexion, transmission...) a été prouvée pour être un outil puissant pour la compréhension de la structure électronique et atomique des matériaux [11].

Pour la compréhension de l'interaction entre la matière et le rayonnement, en particulier en ce qui concerne le transfert d'énergie, il est plus approprié d'utiliser une représentation particulière du rayonnement, ce qui est le cas pour les dispositifs optoélectroniques. Selon Einstein, l'énergie du rayonnement n'est pas répartie uniformément dans l'espace, mais plutôt concentrée en zones spécifiques qui ressemblent à des particules qu'il a appelées photons. Les valeurs d'énergie des photons sont présentées dans la référence [12].

$$E = h\nu = \hbar\omega \quad (\text{III.4})$$

Les propriétés optiques des solides sont fréquemment caractérisées en termes de fonction diélectrique complexe :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (\text{III.5})$$

Qui est liée à l'interaction photon-électron. Dans la limite des grandes longueurs d'onde, la composante imaginaire de la fonction diélectrique $\varepsilon_2(\omega)$ a été déterminée directement à partir du calcul de la structure électronique en combinant la densité d'états et les éléments de la matrice optique.

On peut employer l'équation de Kramers-Kronig pour calculer la partie réelle d'une fonction diélectrique à partir de sa partie imaginaire. Cette relation, décrite dans les références [13, 14], permet d'obtenir les deux composantes de la fonction diélectrique.

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{(\omega'^2 - \omega^2)} d\omega' \quad (\text{III.6})$$

$$\varepsilon_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon_1(\omega') - 1}{(\omega'^2 - \omega^2)} d\omega' \quad (\text{III.7})$$

Où ω est la fréquence et P la partie principale de l'intégrale de Cauchy, définie par :

$$P = \lim_{a \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\omega-a} \frac{\alpha(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' + \int_{\omega+a}^{\infty} \frac{\alpha(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (\text{III.8})$$

Ces équations ne prennent pas en compte la variation spatiale (en fonction de k) car pour la plupart des phénomènes optiques, les dimensions du système sont petites par rapport à la longueur d'onde de la lumière. Cependant, il convient de noter que ces résultats ne sont

applicables que dans les situations où il n'y a pas de champ magnétique présent. Pour la structure chalcopirite, on a deux types de polarisation : polarisation extraordinaire (le champ suivant l'axe x ou y) et une polarisation ordinaire (si le champ est dirigé suivant z).

Lorsqu'une onde plane se déplace à travers deux substances avec des constantes diélectriques différentes, elle subit une séparation en deux parties distinctes : une partie qui est renvoyée en arrière en tant qu'onde réfléchie et une autre qui se propage à travers le second milieu en tant qu'onde réfractée. Le phénomène est décrit en utilisant la valeur de l'indice de réfraction complexe N , qui peut être formulé de la manière suivante :

$$N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) \quad (\text{III.9})$$

$n(\omega)$: Étant l'indice de réfraction réelle.

$k(\omega)$: EST l'indice d'atténuation appelé aussi coefficient d'extinction.

Elles sont définies par les relations suivantes [15, 16] :

$$n(\omega) = \left\{ \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III.12})$$

$$k(\omega) = \left\{ \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} - \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III.13})$$

Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ obtenu directement à partir de la relation [17, 18]:

$$I(\omega) = \frac{\sqrt{2}}{c} \omega \sqrt{-\varepsilon_1(\omega) + \sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2}} \quad (\text{III.14})$$

La réflectivité $R(\omega)$ est calculé à partir de la relation [19] :

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right|^2 \quad (\text{III.15})$$

III.6.1. Partie Imaginaire de la fonction diélectrique

La figure (III-6) montre comment la partie imaginaire de la fonction diélectrique varie en fonction de l'énergie des photons. Elle présente également les valeurs prévues de la composante réelle de la fonction diélectrique pour les composés de chalcopirite CdSiP_2 et CdSiAs_2 .

Pour les structures $CdSiP_2$ et $CdSiAs_2$ le bord d'absorption optique de $\varepsilon_{2zz}(\omega)$ est situé à environ 1,18 eV et 0,82 eV pour chacune.

- Les bandes de valence et de conduction se séparent à ce point Γ ($\Gamma_v \rightarrow \Gamma_c$), pour le $CdSiP_2$, qui est la limite de la transition optique directe entre les bandes maximale et minimale.
- Pour $CdSiAs_2$: la bande de valence et la bande de conduction se séparent au niveau de la direction ($\Gamma_v \rightarrow X_c$), qui est la limite de la transition optique indirecte entre les bandes maximale et minimale.

III.6.2. Coefficient d'extinction

L'évolution du coefficient d'extinction en fonction de l'énergie des composés étudiés est illustrée dans la figure (III-7) qui représente les spectres des coefficients d'extinction dépendant de l'énergie des photons parallèles (k_{zz}) et perpendiculaires (k_{xx}) pour les substances étudiées.

- Le coefficient d'extinction atteint sa valeur maximale aux énergies où la partie réelle de la fonction diélectrique est égale à 0. Le tableau (III-6) contient les valeurs statiques du coefficient d'extinction. Avec l'augmentation de l'énergie, le coefficient d'extinction diminue.
- Les semi-conducteurs à bande interdite directe sont nécessaires pour le photovoltaïque, tout comme les matériaux présentant une bande interdite importante (supérieure à 1,22 eV), une faible réflectance et des coefficients d'absorption élevés qui absorbent la majorité du spectre de la lumière visible [20].
- D'autre part, les composés ayant une bande interdite supérieure à 1,5 eV, peuvent absorber moins de lumière visible.

Dans le domaine infrarouge, la réflectivité du $CdSiP_2$ et du $CdSiAs_2$ commence à 26,9 et 30,08 %, respectivement.

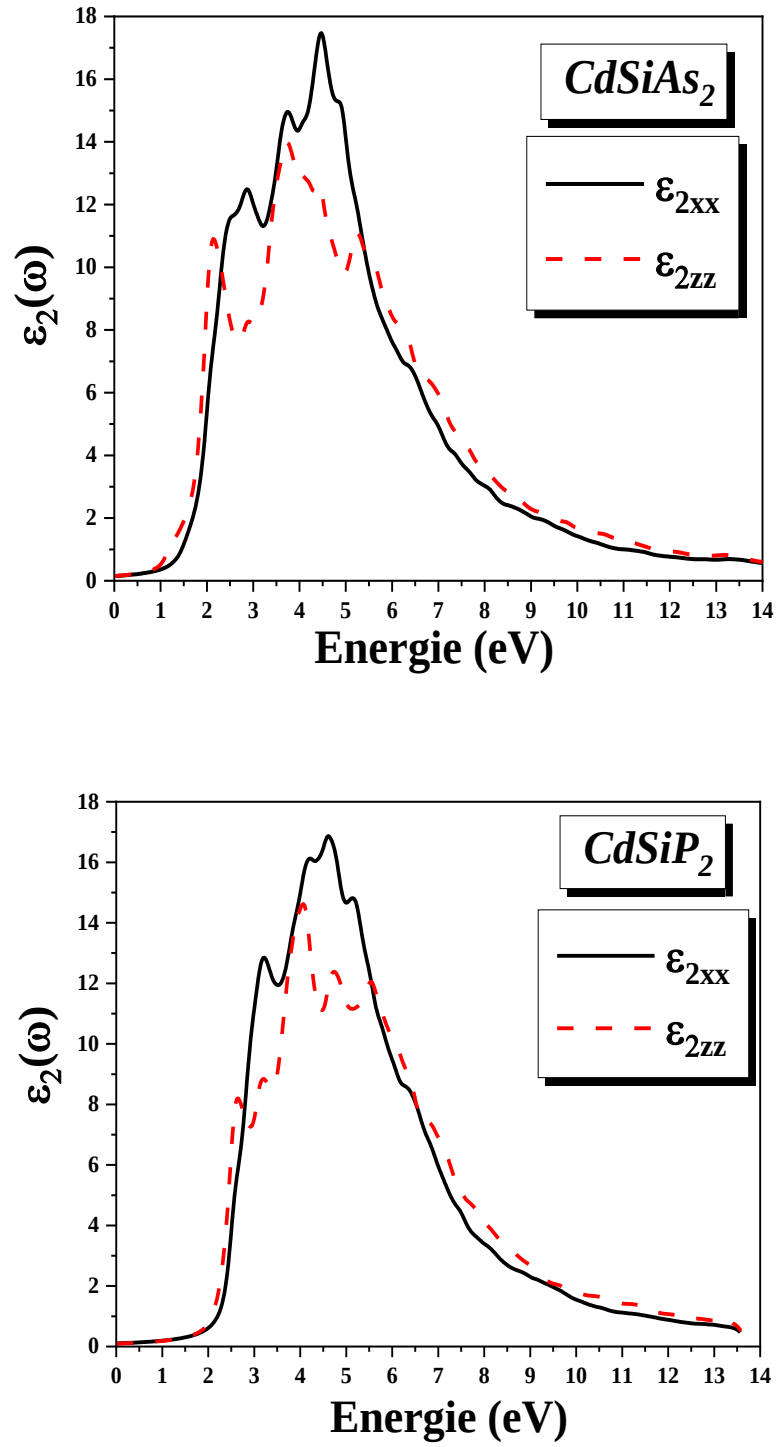


Figure (III.6) : Variation de la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la constante diélectrique en fonction de l'énergie pour les composés ternaires CdSiX_2 ($X = \text{P}, \text{As}$) par l'approximation mBJ-LDA.

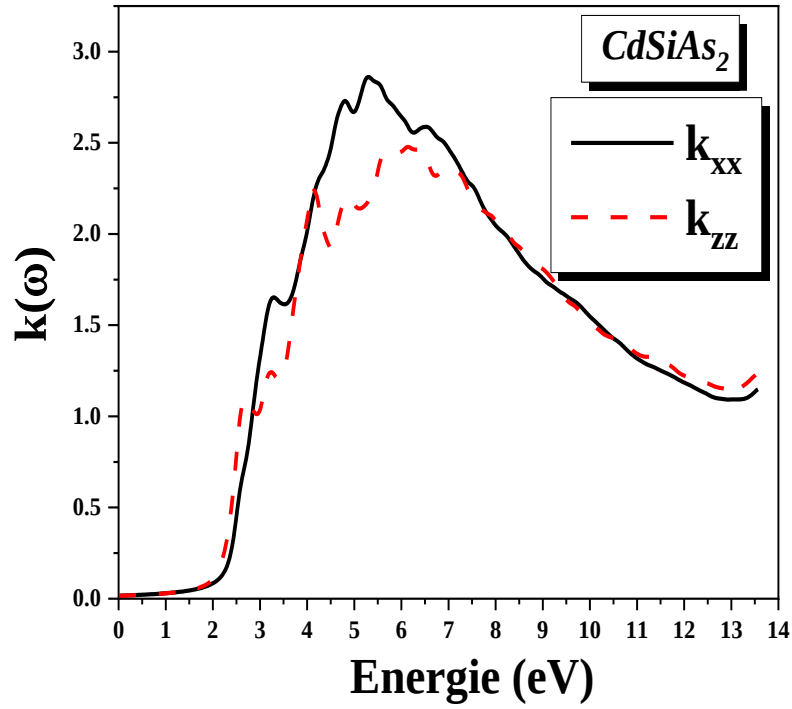
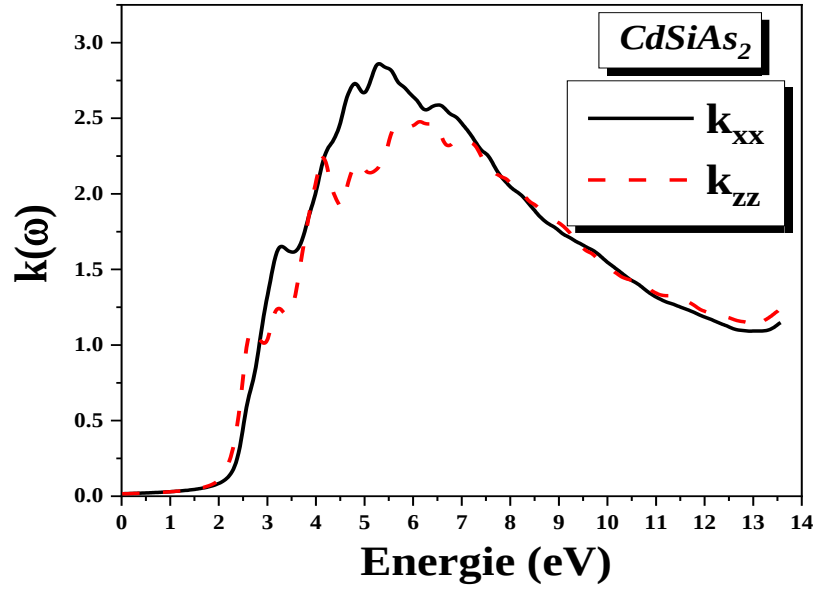


Figure (III.7) : Variation du coefficient d'extinction en fonction de l'énergie pour les composés ternaires CdSiX_2 ($X = \text{P}, \text{As}$) par l'approximation mBJ-LDA.

III.6.3. Partie réelle de la fonction diélectrique et l'indice de réfraction

On peut obtenir la composante réelle de la fonction diélectrique en appliquant les transformations de Kramers-Kronig [21] à sa composante imaginaire. Cette méthode est décrite dans la figure (III-8).

D'après la figure (III.8), $\varepsilon_1(\omega)$ augmente avec l'énergie pour les deux composés examinés et atteint une valeur maximale $\varepsilon_{1xx}(\omega)$ d'environ 2,78 eV pour $CdSiP_2$ et 2 eV pour $CdSiAs_2$.

- Après quoi elle descend à zéro à environ 5,07 eV pour $CdSiP_2$ et 4,69 eV pour $CdSiAs_2$, après quoi elle s'approche d'une valeur minimale négative.
- Les spectres optiques de $CdSiP_2$ et $CdSiAs_2$ présentent une anisotropie dans deux directions (le long du plan basal et de l'axe c) avec une très légère différence dans la limite statique dans l'approche mBJ-LDA (0,85 et 0,53 pour $CdSiP_2$ et $CdSiAs_2$, respectivement).

Le tableau (III-5) montre les composantes statiques parallèles et perpendiculaires estimées de la fonction diélectrique réelle. Nous voyons qu'un écart d'énergie plus étroit entraîne une valeur plus grande $\varepsilon_1(0)$. Ceci est explicable par la formule de Penn [22].

La figure (III-9) illustre l'indice de réfraction calculé. Les matériaux unis axiaux ont deux indices de réfraction distincts : extraordinaire (composante parallèle de l'indice de réfraction notée n_{zz}) et ordinaire (composante perpendiculaire de l'indice de réfraction notée n_{xx}). La différence ($\Delta n = n_{zz} - n_{xx}$) est appelée biréfringence du milieu.

- $CdSiP_2$ et $CdSiAs_2$ présentent des spectres d'indice de réfraction anisotropes (Δn (0 eV) = 0,11 et 0,13, respectivement, dans l'approche mBJ-LDA).

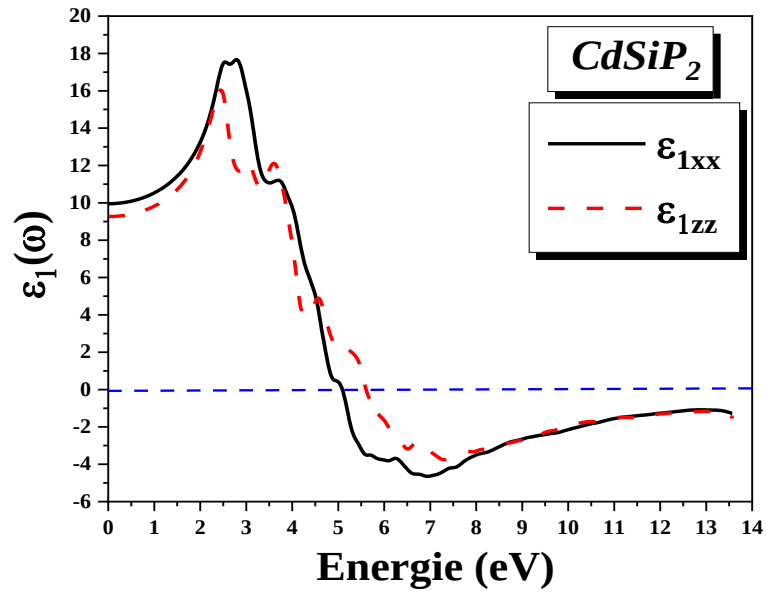
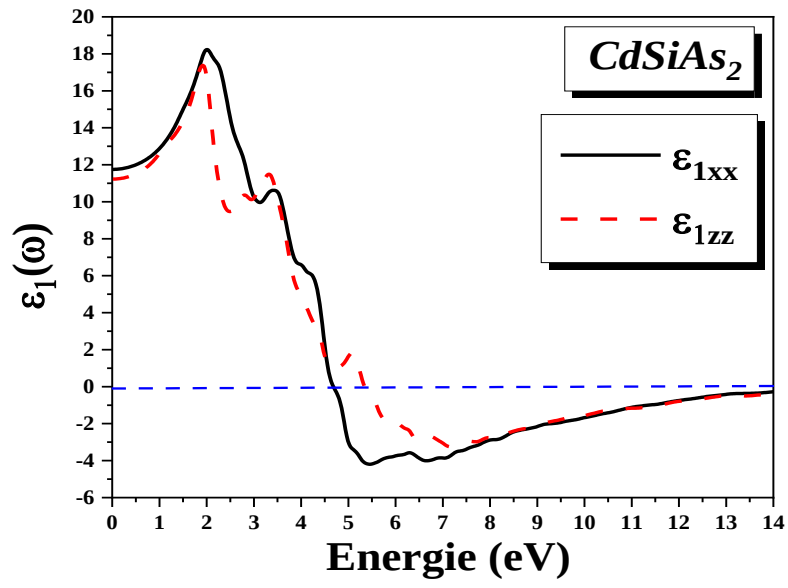


Figure (III-8) : Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les composés ternaires $CdSiX_2$ ($X= P, As$) par l'approximation mBJ-LDA.

Tableau (III.5) : $\varepsilon(0)$ calculé et $n(0)$ des composés CdSiAs_2 et CdSiP_2 par LDA et mBJ-LDA.

Composés	$\varepsilon_1(0)$			$n(0)$				$k(0)$		
		LDA	mBJ-LDA		LDA	mBJ-LDA	Experimental [9]		LDA	mBJ-LDA
CdSiP_2	ε_{1xx}	11.46	13.89	n_{xx}	3.72	3.15	3.10	k_{xx}	2.61	1.66
	ε_{1zz}	10.69	13.04	n_{zz}	3.61	3.04		k_{zz}	2.63	1.59
CdSiAs_2	ε_{1xx}	15.36	11.75	n_{xx}	3.91	3.42	3.10	k_{xx}	4.39	2.19
	ε_{1zz}	15.53	11.22	n_{zz}	3.94	3.55		k_{zz}	5.86	2.25

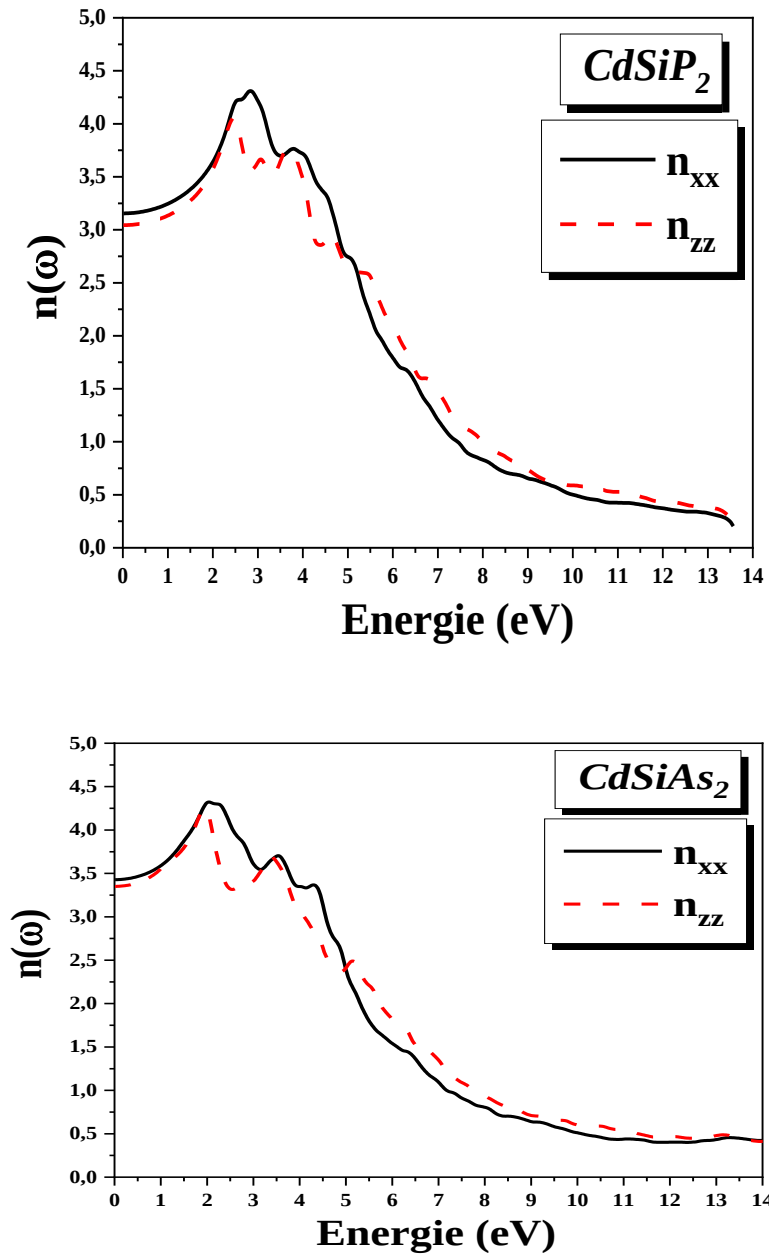


Figure (III.9) : Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour les composés ternaires CdSiX_2 ($X = \text{P}, \text{As}$) par l'approximation mBJ-LDA.

III.6.4. Spectre de réflectivité

La variation de la réflectivité est représentée dans la figure (III-10) en fonction de l'énergie pour les chalcopyrites ternaires CdSiX_2 ($X = \text{As}, \text{P}$) avec mBJ-LDA.

- Puis atteint un pic principal à 13,56 eV pour le CdSiP_2 et 7,17 eV pour le CdSiAs_2 , respectivement. Le composé CdSiP_2 présente la réflectivité maximale, suivi par le CdSiAs_2 .

III.6.5. Coefficient d'absorption

Une autre constante optique importante est le coefficient d'absorption, qui est la mesure de la quantité de lumière absorbée par un milieu donné. Les coefficients d'absorption de CdSiX_2 ($X = \text{As}, \text{P}$) sont illustrés dans la figure (III.11).

- Le CdSiP_2 présente un pic important à 6,97 eV, tandis que le CdSiAs_2 présente un pic à 6,56 eV.
- Le CdSiP_2 a un coefficient d'absorption plus important que le CdSiAs_2 . En raison de la large bande d'absorption et de la forte intensité d'absorption de ces matériaux, ils peuvent être intéressants pour l'optoélectronique.

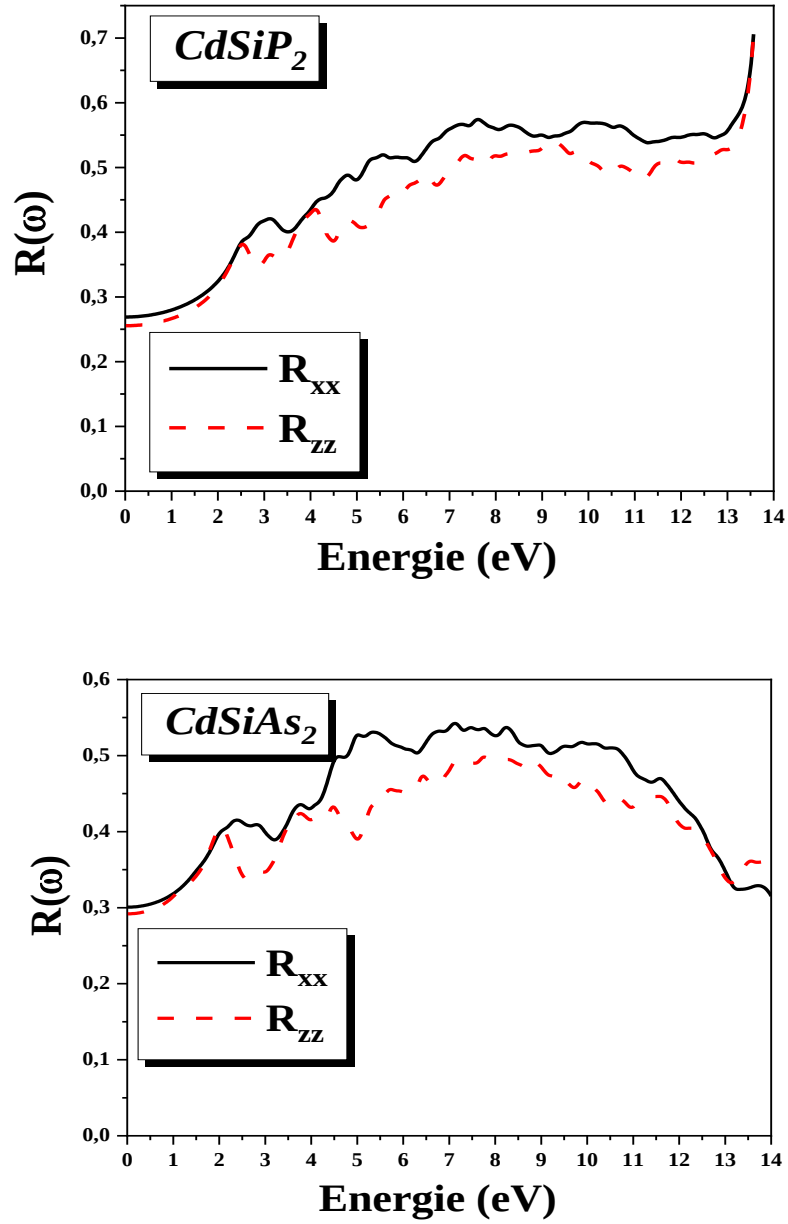


Figure (III.10) : Variation de la réflectivité en fonction de l'énergie pour les composés ternaires CdSiX_2 ($X = \text{P}, \text{As}$) par l'approximation mBJ-LDA.

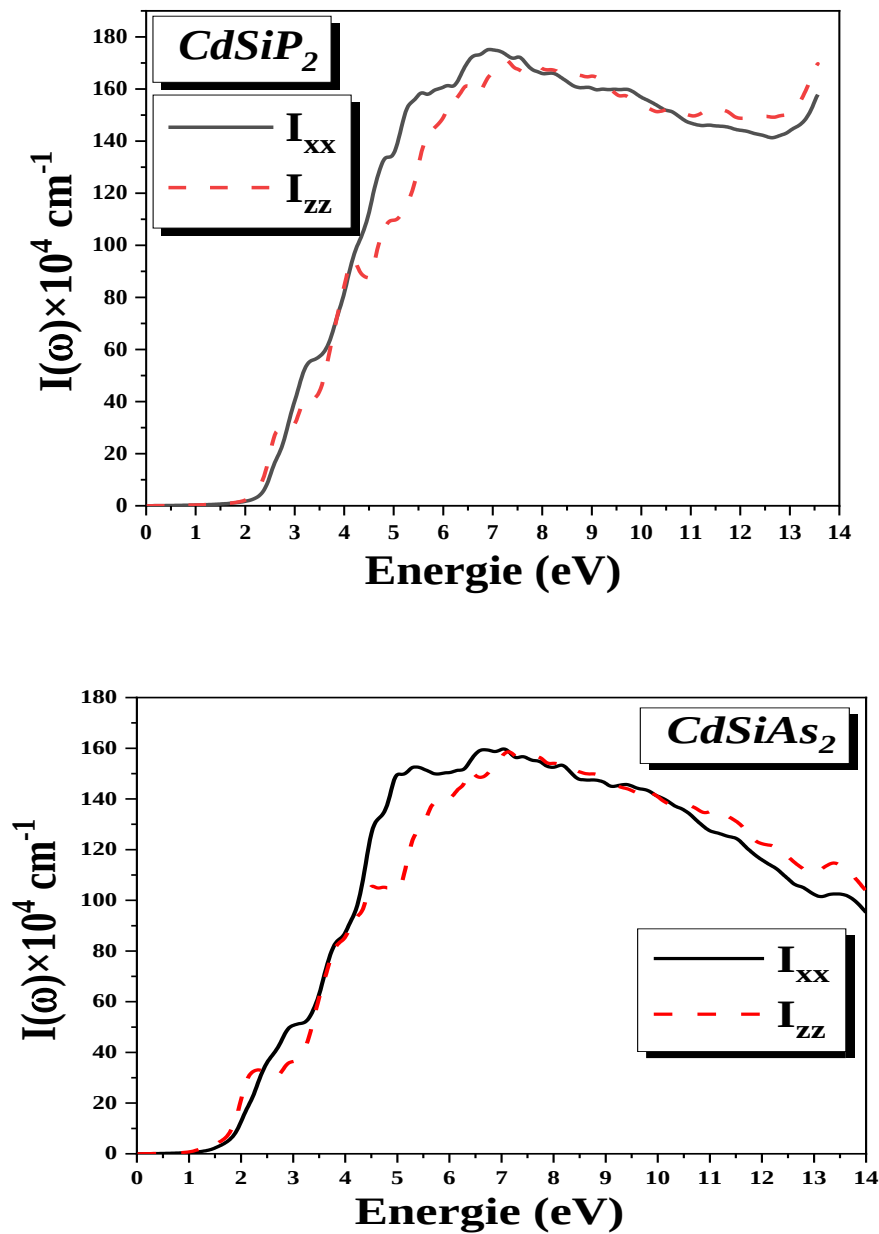


Figure (III.11) : Variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie pour les composés ternaires CdSiX_2 ($X = \text{P}, \text{As}$) par l'approximation mBJ-LDA.

III.6.6. Conductivité optique

La conductivité optique $\delta(\omega)$ relie le champ électrique oscillant $E(\omega)$ à la densité du courant $j(\omega)$ de la manière suivante [23] :

$$j(\omega) = E(\omega)\sigma(\omega) \quad (\text{III.16})$$

Et quand $\omega \rightarrow 0$, il se convertit en conductivité électrique. Il a une relation directe avec la partie imaginaire de la fonction diélectrique, et sa partie réelle peut être calculée par la relation suivante [24] :

$$\sigma(\omega) = \frac{\omega}{4\pi} \varepsilon_2 \quad (\text{III.17})$$

Plusieurs pics correspondant aux transitions entre les bandes sont présents dans le spectre de conductivité optique présenté dans la Figure (III.12).

- Ce spectre présente plusieurs pics qui correspondent à des transitions inter bandes. À 4,50 eV, le CdSiAs_2 présente des bords nets, tandis que le CdSiP_2 présente des bords nets à 4,96 eV (région UV).
- La conductivité optique du CdSiAs_2 est supérieure à celle du CdSiP_2 .

Enfin, la fonction diélectrique peut être utilisée pour calculer la fonction de perte d'énergie. Nous avons déjà utilisé l'expression pour la désigner [25-26].

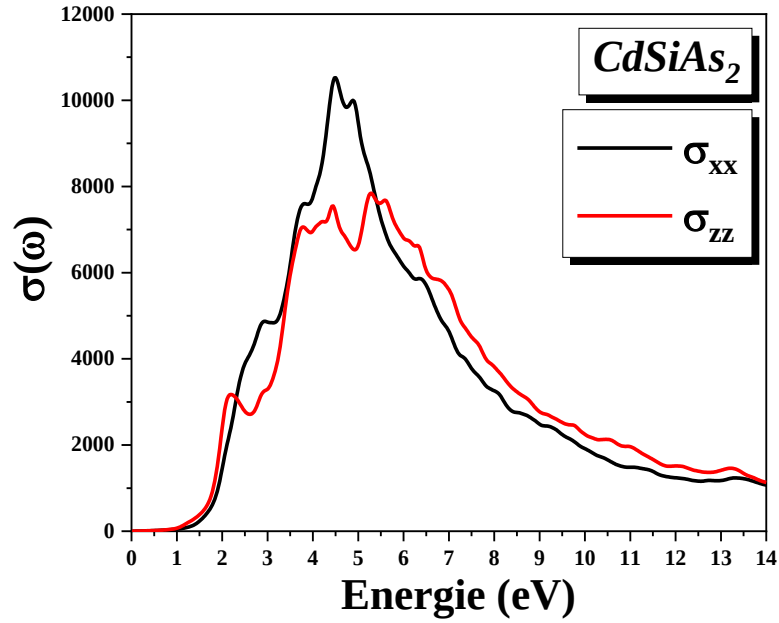
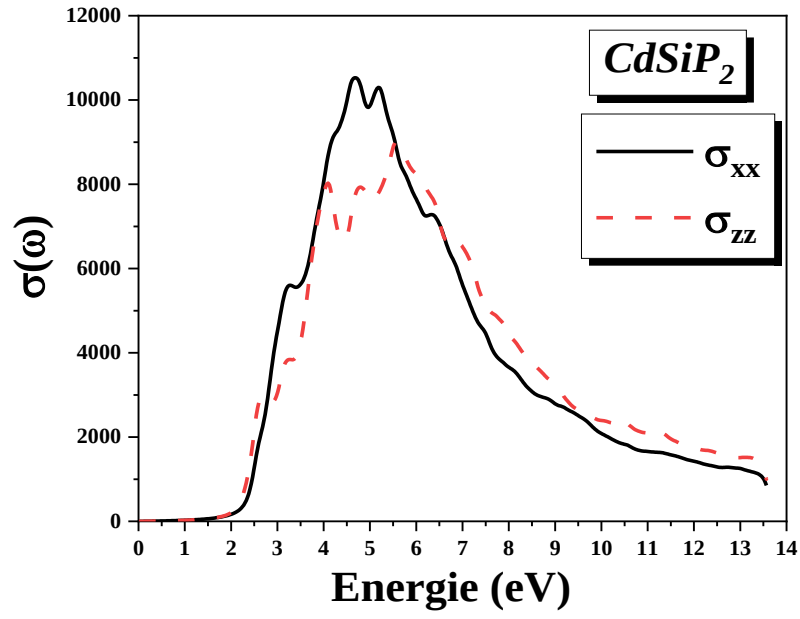


Figure (III.12) : Variation de la conductivité optique en fonction de l'énergie pour les composés ternaires CdSiX_2 ($X = \text{P}, \text{As}$) par l'approximation mBJ-LDA.

III.6.7. Fonction de perte d'énergie

La perte d'énergie des électrons en mouvement rapide dans un matériau est décrite par la fonction de perte d'énergie, qui est un facteur crucial. Cette fonction peut être dérivée à partir de la fonction diélectrique, et elle peut être exprimée à l'aide de l'équation suivante :

$$L(\omega) = \text{Im} \left(-\frac{1}{\varepsilon(\omega)} \right) \quad (\text{III. 18})$$

Cela peut aussi être écrit comme suit

$$L(\omega) = \left(\frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} \right) \quad (\text{III. 19})$$

La figure (III-13) illustre une grande perte d'énergie pour le CdSiP_2 (CdSiAs_2) dans la région 11-13 eV (15-19 eV).

- Le niveau d'énergie est d'environ 16,77 eV et 12,77 eV à son maximum pour le CdSiAs_2 et le CdSiP_2 respectivement.
- Le CdSiAs_2 perd le plus d'énergie, suivi du CdSiP_2 .

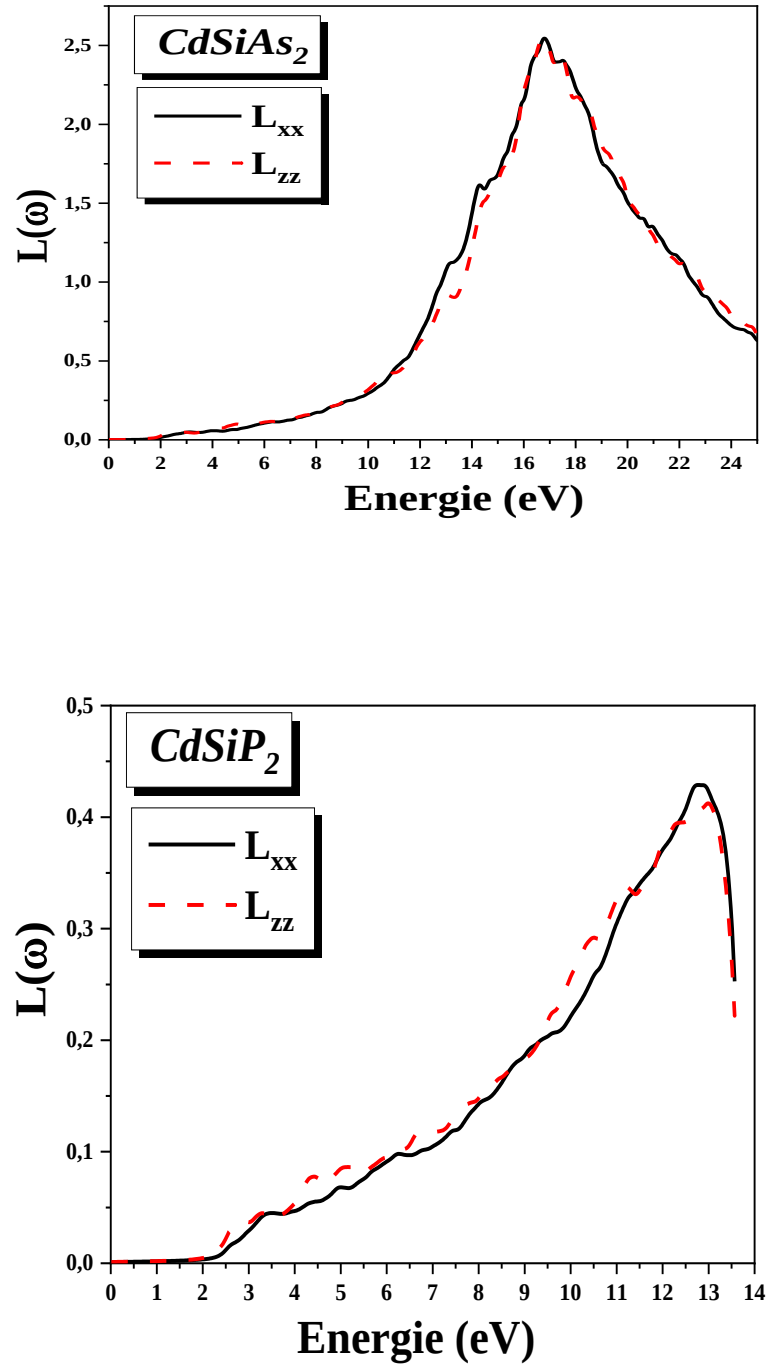


Figure (III.13) : Variation de la perte d'énergie en fonction de l'énergie pour les composés ternaires CdSiX_2 ($X = \text{P}, \text{As}$) par l'approximation mBJ-LDA.

III-7. Propriétés élastiques

Les constantes élastiques C_{ij} contrôlent l'élasticité du cristal et la façon dont il réagit aux forces appliquées de l'extérieur. Les caractéristiques fondamentales telles que les liaisons interatomiques, les équations d'état, les spectres de phonons, etc. peuvent toutes être prédites à partir des calculs de l'énergie totale de l'état fondamental de premier principe, et elles sont toutes fortement liées les unes aux autres. Six constantes élastiques distinctes ($M = 6$) existent pour les systèmes tétragonaux : C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} et C_{66} . Nous devons savoir comment l'énergie change en fonction de la déformation pour des déformations spécifiques afin d'obtenir une estimation précise des constantes élastiques. Les déformations sont choisies pour maximiser la symétrie des systèmes sous contrainte [24]. L'optimisation de la géométrie interne de la cellule en fonction de la force est l'une des caractéristiques du package WIEN2K qui facilite ce processus.

Dans le tableau III-6, nous avons présenté les valeurs des constantes élastiques indépendantes C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} , C_{66} pour les deux composés CdSiAs_2 et CdSiP_2 calculées à pression nulle en utilisant l'approximation LDA. Ces deux composés, comme nous pouvons le voir sur ce tableau. Les valeurs des constantes élastiques augmentent dans l'ordre suivant : $C_{ij}(\text{CdSiP}_2) > C_{ij}(\text{CdSiAs}_2)$ sauf pour la valeur de C_{44} . Comme la taille de l'atome d'anion diminue de P à As , ces valeurs diminuent également. Pour chaque composé, l'axe c est plus compressible que l'axe a , ce qui se voit par le fait que C_{11} est supérieur à C_{33} . De plus, C_{44} est inférieur à C_{66} , ce qui signifie que le cisaillement dans le plan (001) est plus facile que le cisaillement dans le plan (100).

Tableau (III.6) : Les constantes élastiques calculées pour les composés ternaires CdSiAs₂ et CdSiP₂ en utilisant l'approximation LDA.

Compounds	CdSiP ₂	CdSiAs ₂
C_{11}	129.5773	69.6868
C_{12}	60.3614	24.2744
C_{13}	62.5168	18.7430
C_{33}	108.4459	63.2671
C_{44}	6.0025	40.3942
C_{66}	91.3056	43.4681
A_1	0.212497	1.81817
A_2	2.63828	1.78225

A partir des constants élastiques anisotropes on peut évaluer les compressibilités linéaires d'un monocristal suivant les axes principaux a, b et c (β_a , β_b , β_c , respectivement).

Pour les systèmes qui possèdent la structure tétragonale ces trois paramètres sont définis par les relations suivantes [25] :

$$\beta_a = \beta_b = C_{33} - C_{13} / C_{33} (C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}^2 \quad (\text{III.20})$$

$$\beta_c = C_{11} + C_{12} - 2C_{13} / C_{33} (C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}^2 \quad (\text{III.21})$$

III-7.1. Stabilité mécanique

Pour qu'un système tétragonale soit mécaniquement stable, il faut que les six constantes élastiques anisotropes obéissent aux critères de stabilité de Born [26] donnés comme suit:

$$\begin{cases} C_{11} > 0, C_{33} > 0, C_{44} > 0, C_{66} > 0, C_{11} > |C_{12}|, \\ C_{11}C_{33} > C_{13}^2 \\ (C_{11} + C_{12})C_{33} > 2C_{13}^2 \end{cases} \quad (\text{III.22})$$

Les valeurs des six constantes élastiques de CdSiAs₂ et CdSiP₂, calculées à pression nulle, vérifient les conditions de stabilité mécanique (III.21), ce qui indique conséquent qu'ils sont mécaniquement stables dans la structure tétragonale.

III-7.2. Etude en état poly cristallin

III-7.2.1. Modules élastiques isotropes

Afin de déterminer les modules d'élasticité isotropes tels que le module de compressibilité β , le module G, le module de Young E et le rapport de Poisson σ pour les matériaux CdSiAs₂ et CdSiP₂, nous avons appliqué la méthode d'homogénéisation de Voigt-Reuss-Hill [27-28]. Cette méthode utilise des expressions qui reposent sur les constantes élastiques anisotropes pour définir le module de compressibilité et le module de cisaillement dans les systèmes avec une structure tétragonale.

$$B_V = (2C_{11} + 2C_{12} + 4C_{13} + C_{33})/9 \quad (\text{III.23})$$

$$B_R = (C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2 / (C_{11} + C_{12} - 4C_{13} + 2C_{33}) \quad (\text{III.24})$$

$$G_V = (4C_{11} + 2C_{33} - 4C_{13} - 2C_{12} + 12C_{44} + 6C_{66})/30 \quad (\text{III.25})$$

$$G_R = 15[18\beta_V / (C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2 + 6/(C_{11} - C_{12}) + 6/C_{44} + 3/C_{66}]^{-1} \quad (\text{III.26})$$

$$B_H = (\beta_R + \beta_V) / 2 \quad (\text{III.27})$$

$$G_H = (G_R + G_V) / 2 \quad (\text{III.28})$$

Les résultats de nos calculs sur les paramètres B_V , B_R , B_H , G_V , G_R , G_H , E et σ sont montrés dans le tableau (III-7).

Tableau (III.7) : Modules d'élastique pour les composés ternaires CdSiAs₂ et CdSiP₂ en utilisant l'approximation LDA.

Compounds	CdSiP ₂	CdSiAs ₂
B_V	82.043	36.329
B_R	81.532	36.116
B_H	81.787	36.222
G_V	32.809	34.816
G_R	12.149	31.940
G_H	22.479	33.378
E_V	86.849	79.160
E_R	34.722	74.004
E_H	61.777	76.604
σ_V	0.323	0.136
σ_R	0.429	0.158
σ_H	0.374	0.147
B_H/G_H	3.63841	1.0813
A_B	0.312056	0.301828
A_G	45.9541	4.27635
A''	8.50906	0.452794

Le module apparent quantifie la résistance d'un solide au changement de volume lorsque sa forme reste constante [29]. Le module apparent augmente dans l'ordre suivant pour ces composés: B_H (CdSiP₂) $> B_H$ (CdSiAs₂). Nous constatons que le module apparent calculé à partir des constantes élastiques dans le cadre de l'approximation de Voigt-Reuss-Hill [26-30] correspond aux calculs de minimisation de l'énergie totale pour chaque composé (tableau III-3).

Le module de cisaillement, une propriété des matériaux qui indique leur résistance aux changements de forme, est plus pertinente pour la dureté [29], et un module de cisaillement élevé est principalement dû à la présence d'un plus grand C_{44} .

Les qualités mécaniques d'un matériau sont souvent divisées en deux catégories en fonction de leur rapport B/G , fragile et ductile [31].

Si ce rapport est inférieur à 1,75, le matériau est fragile. En revanche, s'il est supérieur à 1,75, comme dans ces composés, le matériau est ductile. Comme le montre le tableau (III-7),

le rapport B/G obtenu pour le $CdSiP_2$ était supérieur à 1,75, indiquant qu'il est ductile, mais le rapport B/G calculé pour le $CdSiAs_2$ était inférieur à 1,75, indiquant qu'il est fragile.

Le coefficient de Poisson (σ) en dit plus sur les propriétés des forces de liaison que toute autre constante élastique. Pour les forces centrales dans les solides, les limites inférieure et supérieure du coefficient de Poisson σ sont respectivement de 0,25 et 0,50 [32]. Il convient de noter que les valeurs obtenues de σ pour $CdSiP_2$ sont comprises entre 0,323 et 0,429, ce qui indique que les forces interatomiques jouent un rôle important dans ce composé. Le coefficient de σ est inférieur à 0,25 pour $CdSiAs_2$, ce qui indique que les forces ne sont pas complètement centrales, ou que les liaisons chimiques sont un mélange d'ioniques et de covalentes.

III-7.2.2. Anisotropie élastique

L'anisotropie élastique en cisaillement fournit des informations sur le degré d'anisotropie entre les liaisons atomiques dans les différents plans cristallographiques. Pour un système qui possède une structure cristalline tétragonale. De plus, l'anisotropie de cisaillement est intéressante, car c'est une caractéristique importante qui indique le degré d'anisotropie élastique présent dans un solide. Le tableau (III-6) résume nos résultats calculés. Les facteurs d'anisotropie de cisaillement A_1 dans le plan $\{100\}$ et A_2 dans le plan $\{001\}$ pour la structure tétragonale sont obtenus par les équations suivantes [33, 32-34].

$$A_1 = 4C_{44} / (C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) \quad (\text{III.29})$$

$$A_2 = 2C_{66} / (C_{11} - C_{12}) \quad (\text{III.30})$$

D'après les facteurs d'anisotropie calculés dans le tableau (III-6), ces composés présentent une anisotropie dans les plans 100 et 001 de cette structure cristalline. De plus, il est démontré que le facteur d'anisotropie en cisaillement de l'axe c pour $CdSiAs_2$ est inférieur au facteur d'anisotropie en cisaillement de l'axe a . Alors que l'anisotropie de cisaillement du composé $CdSiP_2$ est significativement plus importante le long de l'axe c que le long de l'axe a .

L'anisotropie élastique en compression et en cisaillement dans les matériaux polycristallin (quasi-isotropes) peut être quantifiée en se basant sur les limites de Voigt et Reuss, et en calculant les deux facteurs A_B (qui détermine en compression) et A_G (qui mesure l'anisotropie élastique en cisaillement) définis par les expressions suivantes :

$$A_B = (B_V - B_R) / (B_V + B_R) \times 100 \quad (\text{III.31})$$

$$A_G = (G_V - G_R) / (G_V + G_R) \times 100 \quad (\text{III.32})$$

Le tableau (III-7) illustre les valeurs calculées pour A_B (en pourcentage) et A_G (en pourcentage). Lorsque l'atome X passe de P à As , les valeurs obtenues de A_B (en pourcentage) et A_G (en pourcentage) diminuent. De plus, les valeurs de A_B pour les composés $CdSiP_2$ et $CdSiAs_2$ sont approximativement de 0,30 à 0,31, ce qui montre que ces composés sont légèrement isotropes en compressibilité, car une valeur de 0 % indique une isotropie élastique et 100 % indique la plus grande anisotropie élastique.

L'indice d'anisotropie universel (A^U) est un autre facteur d'anisotropie élastique important [35], qui est calculé à l'aide de l'équation

$$A^U = 5 \frac{G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6 \quad (III.33)$$

Lorsque l'indice A^U est égal à zéro, il y a isotropie élastique ; lorsque l'indice A^U s'écarte de zéro, il y a anisotropie élastique. Nos résultats indiquent que ces composés présentent une anisotropie élastique pour toutes les fonctionnalités testées.

La compressibilité linéaire et la réciproque du module de Young avec différentes orientations doivent être utilisées en pratique lors de la réalisation de structures de surface.

Les systèmes tétraonaux ont la compressibilité linéaire suivante :

$$\beta = (S_{11} + S_{12} + S_{13}) - n^2 (S_{11} + S_{12} - S_{13} - S_{33}) \quad (III.34)$$

Où n désigne la direction du vecteur unitaire ($n^2 = 0$ pour $n \perp c$ et $n^2 = 1$ pour $n \parallel c$). Par conséquent, la compressibilité linéaire est symétrique en rotation autour de l'axe unique de c dans les matériaux unis axiaux. L'inverse du module d'Young E dans la direction du vecteur unitaire n_i s'écrit [36] dans le système tétraonal :

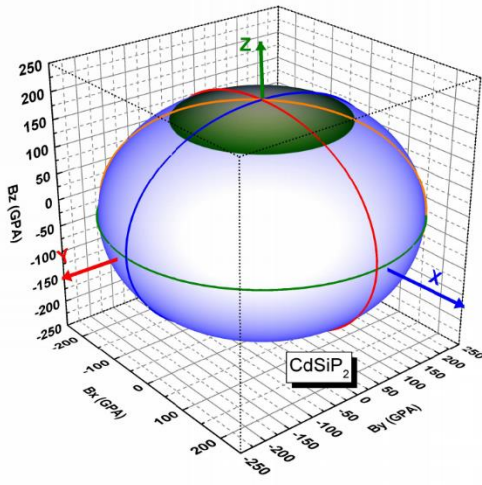
$$E = \frac{1}{S_{11} - (S_{11} - S_{33})n_3^4 - 2(S_{11} - S_{13})(n_1^2 n_3^2 + n_2^2 n_3^2) - (2S_{11} - 2S_{12} - S_{66})n_1^2 n_2^2} \quad (III. 35)$$

La compressibilité linéaire du $CdSiP_2$ et du $CdSiAs_2$ est évaluée à l'aide des constants élastiques théoriques présentés dans la Figure (III-14).

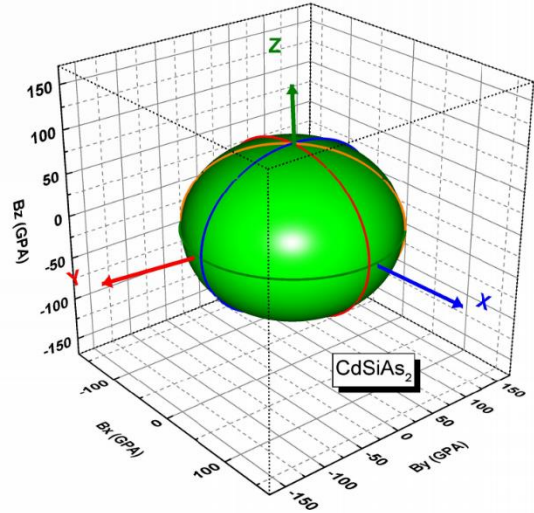
L'équation (III-33) définit une surface tridimensionnelle, et la distance entre l'origine des coordonnées et la surface est égale à la compressibilité linéaire dans une direction spécifique. Comme la compressibilité linéaire du système cubique est isotrope, elle a une forme sphérique.

La forme sphérique de la figure (III-14) démontre la nature isotrope de la compressibilité linéaire. Pour $CdSiP_2$ et $CdSiAs_2$, l'anisotropie élastique dans le plan (XY) est plus grande que celle dans le plan (X=Y), ce qui suggère que le plan (XY) est supérieur, alors que la compressibilité linéaire est isotrope dans les plans (XZ) et (YZ).

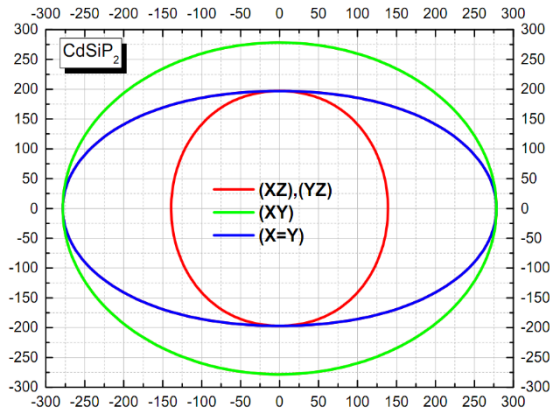
La figure (III.15) illustre le module de Young anticipé en fonction de l'orientation pour le CdSiP_2 et le CdSiAs_2 en utilisant les constantes de conformité élastique.



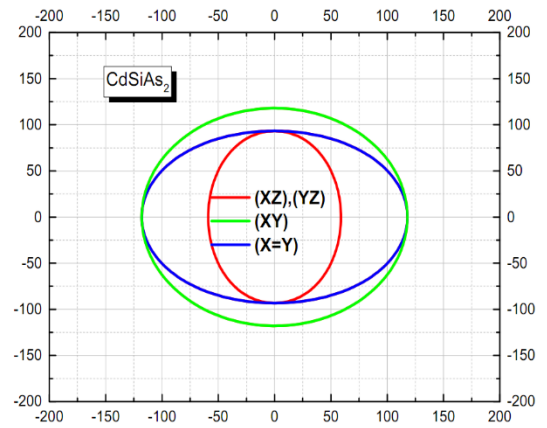
(a)



(b)

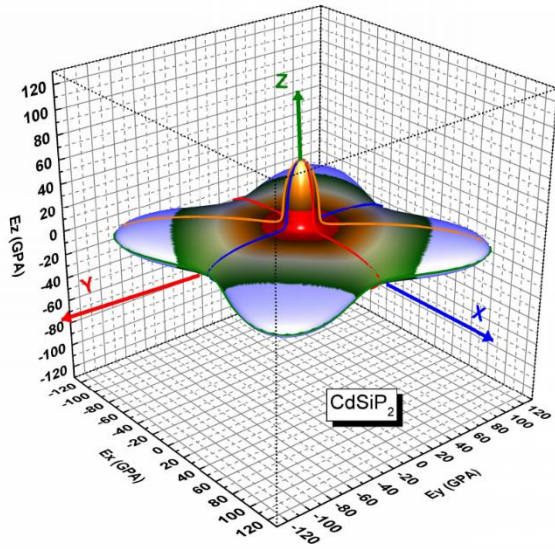


(c)

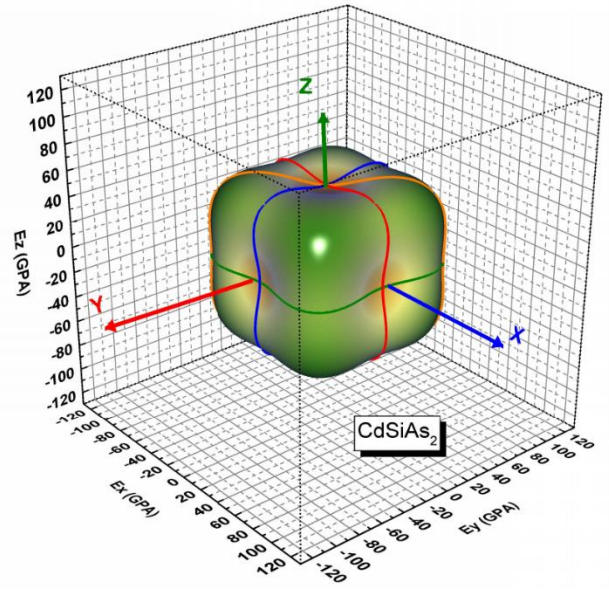


(d)

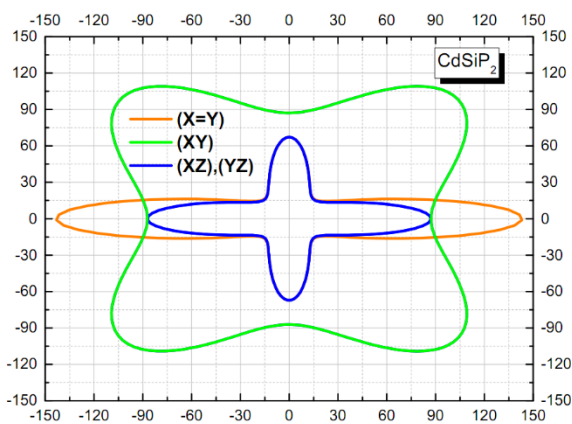
Figure (III.14) : (a) et (b) représentent la compressibilité linéaire en fonction de l'orientation du CdSiP_2 et du CdSiAs_2 respectivement. (c) et (d) représentent les projections de compressibilité linéaire dans différents plans pour CdSiP_2 et CdSiAs_2 respectivement.



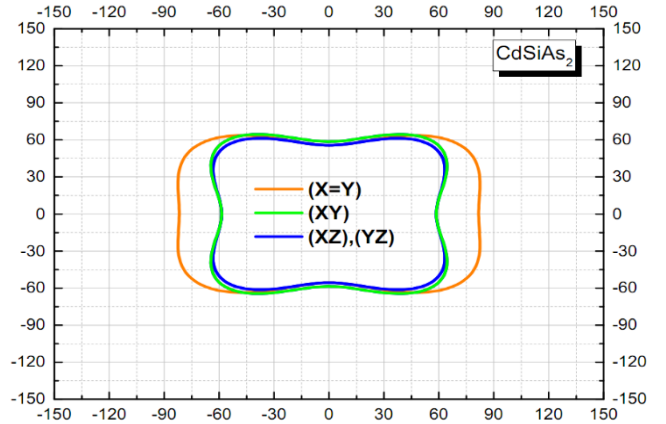
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure (III.15) : (a) et (b) représentent la surface 3D du module d'Young pour (a) CdSiP_2 et (b) CdSiAs_2 , (c) et (d) leurs sections transversales dans différents plans respectivement.

L'équation (III-34) définit une surface fermée tridimensionnelle dont la distance entre l'origine des coordonnées et la surface est égale au module d'Young dans la direction choisie. Si cette surface était parfaitement isotrope, elle aurait une forme sphérique. Ou, ce n'est pas le cas. Les surfaces de module de Young pour $CdSiP_2$ et $CdSiAs_2$ ne sont catégoriquement pas sphériques. En raison des propriétés de liaison distinctes entre les plans atomiques adjacents, ces deux composés présentent un degré élevé d'anisotropie. Pour le composé $CdSiP_2$, l'anisotropie élastique dans les plans (XZ), (YZ) et (X=Y) est supérieure à celle dans le plan (XY), et le composé est moins anisotrope dans le plan (XY), alors que pour le composé $CdSiAs_2$, l'anisotropie élastique dans le plan (X=Y) est supérieure à l'anisotropie élastique dans les plans (XZ), (YZ) et (XY). L'anisotropie élastique dans les plans (XZ), (YZ) est presque similaire à celle du plan (XY). On a une légère supériorité sur le plan (XY).

III-7.2.3. Vitesse d'onde acoustique isotropes et température de Debye

Les valeurs des vitesses acoustiques isotropes (longitudinales v_l , transversale v_t , et moyenne v_m) et la température de (θ_D) , calculer pour les composés $CdSiAs_2$ et $CdSiP_2$ à partir de leurs modules d'élasticité.

Les excitations vibrationnelles se produisent uniquement à la suite de vibrations acoustiques à basse température. Ainsi, il est possible de déterminer la température de (θ_D) en se basant sur les constantes élastiques plutôt que de la mesurer à l'aide de la chaleur spécifique à basse température.

La température de (θ_D) peut être calculée à l'aide de la V_m :

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left(\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_a \rho}{M} \right) \right)^{\frac{1}{3}} v_m \quad (III.36)$$

Où h, k_B, N_a, ρ désignent respectivement la constante de Planck, la constante de Boltzmann, le nombre d'Avogadro et la densité des molécules. La masse moléculaire d'une molécule est désignée par M , tandis que le nombre d'atomes dans la molécule est désigné par n .

Dans les matériaux poly cristallins, la vitesse moyenne est approximativement donnée par :

$$v_m = \left(\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right)^{-\frac{1}{3}} \quad (III.37)$$

où V_l et V_t sont les vitesses élastiques longitudinale et transversale, respectivement, qui peuvent être calculées en utilisant l'équation de Navier :

$$v_l = \left(\frac{3B_H + 4G_H}{3\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III.38})$$

$$v_t = \left(\frac{G_H}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III.39})$$

Les valeurs de ρ , v_l , v_t , v_m et sont fournies dans le tableau (III-8) pour CdSiX_2 ($X=\text{P}$, As) déterminées à pression nulle en utilisant l'approximation LDA.

Tableau (III.8) : Valeurs de la vitesse du son longitudinale, transversale et moyenne (v_t , v_l , v_m , en m/s) et température de Debye (θ_D en K) pour les composés ternaires de CdSiP_2 et CdSiAs_2 en utilisant l'approximation LDA.

Composés	v_t	v_l	v_m	θ_D
CdSiP_2	2351.22	5242.6	2652.19	287.726
CdSiAs_2	2716.14	4224.05	2982.5	297.311

D'après ce tableau, il semble que les ondes longitudinales, qui sont des ondes élastiques de compression, se déplacent à une vitesse supérieure à celle des ondes transversales, qui sont des ondes élastiques de cisaillement. Il n'y a pas de données disponibles dans la littérature pour comparer nos résultats.

- [1] Blaha P., Schwarz K., Madsen G., Kvasnicka D., Luitz J., Wien2K, An Augmented Plan Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Techn (2001).
- [2] J. P. Perdew, Y. Wang, "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy", *Phys. Rev. B* 45, 13244-13249 (1992).
- [3] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made Simple", *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865-3868 (1996).
- [4] Beck. D. A. and E. R. Johson, *J. chem. Phys.* 124. 221101 (2006).
- [5] D. J. Pack and J. H. Monkhorst, *Phys. Rev, B* 16, 1748 (1977).
- [6] J. H. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev, B* 13, 5188 (1976).
- [7] Murnaghan.F. D *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 30, 244 (1944).
- [8] T. Ghellab, H. Baaziz, Z. Charifi, K. Bouferrache, M. A. Saeed and A. Telfah, *Mater. Res. Express* 6 (7) (2019) 075906.
- [9] T. Ghellab, H. Baaziz, Z. Charifi, K. Bouferrache, Ş. Uğur, G. Uğur and H. Ünver, *International Journal of Modern Physics B* 33 (21) (2019) 1950234.
- [10] V. L. Shaposhnikov, A. V. Krivosheeva, and V. E. Borisenko, *Physical Review B* 85 (2012) 205201.
- [11] S. Adachi, *J. Appl. Phys.* 61 (1987) 4869.
- [12] H. Mathieu, 4 *Ed. Masson* 21-30 (1998) 419-420.
- [13] Draxl, R. Abt, C. A, *ICTP lecture notes, unpublished*, (1998).
- [14] P. Y. Yu, M. Cardona, *Berlin: Springer-Verlag*, (1999) 233.
- [15] A. Delin, A. O. Eriksson, R. Ahuja, B. Johansson, M. S. Brooks, T. Gasche, et al. *Phys. Rev. B* 54 (1996) 1673.
- [16] M. Dressel, G. Gruner, *Cambridge University Press*. (2002).
- [17] B. Amin, G. Murtaza. S. Arif, M. Maqbool, I. Ahmad, A. Afaq, S. Nazir, M. Imran, et M. Haneef, *Computational Materials Science*. 71,58 (2012).
- [18] L. J. Erskine et E. A. Stern, *Phys. Rev. B* 12 5016 (1975).
- [19] Hartree. R. D. *Proc.Camb. Philos. Soc.* 24, 89 (1928).
- [20] R. H. Bube, *Photovoltaic Materials (Imperial College Press, London)*, 1–33 (1998).
- [21] W. Shan, W. Warkiewicz, J.W. Ager III, E.E. Haller, J.F. Geisz, D.J. Friedman, J.M.
- [22] D. R. Penn, *Phys. Rev.* 128 (1962) 2093.
- [23] J.M. Khoshman, P. Jakkala, D.C. Ingram, M.E. Kordesch: *J. NonCryst. Solids* 31(2016) 440.
- [24] C Ambrosch-Draxl, J.O. Sofo: *Computer Physics Communications* 1 (2006) 175.

- [25] A.R. Oganov, J.P. Brodholt, G.D. Price, Ab-initio theory of thermo-elasticity and phase transitions in minerals, *Energy Modelling in Minerals*, EMU Notes in Mineralogy, vol. 4, Chap.5. 2002. P. 83.
- [26] W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik*, Teubner, 1928.
- [27] F. Birch. *J. Geophys. Res.* 57 (1952) 227.
- [28] F. Birch. *J. Geophys. Res.* 83 (1978) 1257.
- [29] J. B. Levine, S.H. Tolbert, and R.B. Kaner, *Adv. Funct. Mater.* 19(2009) 3519.
- [30] R. Hill, *Proc. R. Soc. Lond. Ser. A* 65(1952)349.
- [31] S.F. Pugh, *Philos. Mag.* 45 (1954) 823.
- [32] H. Fu, D. Li, F. Peng, T. Gao, and X. Cheng, *J. Alloys Compd.* 473(2009) 255.
- [33] L Shi, J Hu, Y Qin, Y Duan, LWu, X Yang and G Tang, *J. Alloys Compounds* 611(2014)210.
- [34] Ravindran. P, L. Fast, P.A. Korzhavyi, and B. Johansson, *J. Appl. Phys.* 4891 84(1998).
- [35] S.I. Ranganathan and M. Ostoja-Starzewski, *Phys. Rev.Lett.* 101, 055504 (2008).
- [36] A. Cazzani, M. Rovati, *Inter J. of Solid and Struc.* 42 (2005) 5057-5096.

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

Nous avons examiné les paramètres structuraux, électroniques, optiques et élastiques du $CdSiP_2$ et du $CdSiAs_2$ de la chalcopyrite en utilisant l'approche FP-LAPW basée sur la DFT. Ce qui suit est un résumé des résultats acquis :

Les paramètres structuraux d'équilibre calculés (a , c et u) des composés $CdSiX_2$ ($X=P, As$), le module apparent B et sa dérivée sous pression B' , s'avèrent conformes aux valeurs théoriques et expérimentales publiées précédemment. En passant de P à As , les constantes de réseau augmentent, tandis que c/a , u et B diminuent.

Les spectres de bande électronique et le DOS total des composés ternaires isostructuraux montrent qu'ils sont tous des semi-conducteurs avec une bande interdite directe au point Γ , ce qui les rend appropriés pour les dispositifs optoélectroniques. Lorsque P est échangé contre As , la bande interdite se rétrécit.

Les spectres optiques $\varepsilon_1(\omega)$ de $CdSiP_2$ et $CdSiAs_2$ présentent une anisotropie dans deux directions, avec une très légère différence dans la limite statique dans l'approche mBJ.

Les pics diminuent en énergie lorsqu'on passe de P à As . Le bord d'absorption optique de $\varepsilon_{2zz}(\omega)$ est situé entre 1,18 eV et 0,82 eV pour chacun. $CdSiP_2$ et $CdSiAs_2$ présentent des spectres d'indice de réfraction anisotropes.

Le composé $CdSiP_2$ a une réflectivité plus importante, un coefficient d'absorption suivi par le $CdSiAs_2$, tandis que la conductivité optique du $CdSiAs_2$ est supérieure à celle du $CdSiP_2$. Le $CdSiAs_2$ perd le plus d'énergie que le $CdSiP_2$.

Lorsque la taille de l'atome de l'anion diminue de P à As , les valeurs de la constante élastique diminuent également. Le module apparent augmente dans l'ordre suivant pour ces composés : $B_H(CdSiP_2) > B_H(CdSiAs_2)$.

Le rapport B/G obtenu pour le $CdSiP_2$ était supérieur à 1,75, indiquant qu'il est ductile, mais le rapport B/G calculé pour le $CdSiAs_2$ était inférieur à 1,75, indiquant qu'il est fragile. Pour le $CdSiP_2$, les forces interatomiques jouent un rôle important dans ce composé, alors que pour le $CdSiAs_2$, les forces ne sont pas complètement centrales.

Le facteur d'anisotropie de cisaillement sur l'axe c pour le $CdSiAs_2$ est inférieur au facteur d'anisotropie de cisaillement sur l'axe a . Alors que l'anisotropie de cisaillement du composé $CdSiP_2$ est significativement plus grande le long de l'axe c que le long de l'axe a . Lorsque l'atome X passe de P à As , les valeurs obtenues de A_B (en pourcentage) et A_G (en pourcentage) diminuent. $CdSiP_2$ et $CdSiAs_2$ sont isotropes en masse et anisotropes en module de Young.

Abstract

We use density functional theory to study the structural, electronic, optical, and mechanical aspects of chalcopyrite's CdSiP_2 and CdSiAs_2 , using both general gradient approximations and local density approximations. Replacing As with P significantly changed the lattice constant, elastic constant and dielectric properties. Our theoretical calculations are in good agreement with experimental data and other theoretical calculations. The electronic band structure analysis results indicate that all investigated compounds are semiconductors with energy bands directly at the Γ point. CdSiP_2 has the highest elastic constant and bulk modulus, and CdSiAs_2 has the highest shear modulus and elastic modulus values. In addition, special attention was paid to determining the direction-dependent linear compressibility and modulus of elasticity. In addition, special attention was paid to determining the direction-dependent linear compressibility and modulus of elasticity. In general, CdSiP_2 and CdSiAs_2 are isotropic, although their Young's modulus is anisotropic. In general, CdSiP_2 and CdSiAs_2 are isotropic, but their Young's modulus is anisotropic. Furthermore, the optical response of the compounds in the energy range from 0 eV to 14 eV was also investigated in terms of dielectric function, optical reflectance, refractive index, extinction coefficient, photoconductivity and electronic energy loss. Calculated optical results show that all compounds exhibit optical polarization anisotropy and are suitable for optoelectronic devices.

Keywords: Structural; Optical and elastic properties, Anisotropy, Mechanical stability.

Resumé

Nous étudions les aspects structurels, électroniques, optiques et mécaniques de la chalcopyrite CdSiP_2 et CdSiAs_2 en utilisant la théorie fonctionnelle de la densité, en utilisant des approximations générales de gradient et des approximations de densité locale. Le remplacement d'As par P modifie considérablement les constantes de réseau, les constantes élastiques et les propriétés diélectriques. Nos calculs théoriques concordent bien avec les données expérimentales et d'autres calculs théoriques. Les résultats de l'analyse de la structure des bandes électroniques montrent que tous les composés étudiés sont des semi-conducteurs avec des bandes d'énergie directement situées au point Γ . CdSiP_2 a la constante élastique et le module de masse les plus élevés, et CdSiAs_2 a les valeurs de module de cisaillement et de module élastique les plus élevées. De plus, une attention particulière a été portée à la détermination de la compressibilité linéaire et du module d'élasticité par rapport à la direction.

De plus, une attention particulière a été accordée à la détermination de la compressibilité linéaire dépendante de la direction et du module d'élasticité. En général, CdSiP_2 et CdSiAs_2 sont isotropes, bien que leur module de Young soit anisotrope. Généralement, CdSiP_2 et

CdSiAs₂ sont isotropes, mais leur module de Young est anisotrope. De plus, la réponse optique des composés dans la gamme d'énergie de 0 eV à 14 eV a été étudiée, y compris la fonction diélectrique, la réflectivité optique, l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction, la photoconductivité et la perte d'énergie électronique. Les résultats des calculs optiques montrent que tous les composés présentent une anisotropie de polarisation optique, adaptée aux dispositifs optoélectroniques.

Mots-clés : structurel ; Propriétés optiques et élastiques, Anisotropie, Stabilité mécanique.

ملخص

في عملنا هذا قمنا بدراسة الخصائص البنيوية الإلكترونية للمركبات CdSiP₂ و CdSiAs₂ باستعمال دالة الكثافة و ذلك باستعمال تقريبات دالة الموضع (LDA) و كذا التدرج المعمم (GGA). تأثير تعويض الذرة As ب P كان واضحا علي ثابت الشبكة و كذا الخصائص المرئية و الضوئية نتائجها متوافقة مع النتائج النظرية و التجريبية المتوفرة النتائج المتحصل عليها لعصابات الطاقة بينت ان المركبات المدروسة هي انصاف نواقل ذات مائع طاقي مباشر في النقطة Γ . بالنسبة للخصائص المرونة قيم ثوابت المرونة للمركب CdSiP₂ اكبر من CdSiAs₂ من جهة اخري وجدنا ان الانضغاطية متعلقة بثوابت المرونة و بصفة عامة المركبات CdSiP₂ و CdSiAs₂ هي متماثلة المناحي و ذلك بحساب معامل يونغ. من جهة اخري الاستجابة الضوئية لهذه المركبات تكون في المجال 0 eV الي 14 eV. النتائج المتحصل عليها بالنسبة للخصائص الضوئية بينت ان المركبات المدروسة متماثلة المناحي في الاستقطاب الضوئي وكذا للاستعمال في المركبات الكهروضوئية. نحن نستخدم نظرية الكثافة الوظيفية لدراسة الجوانب الهيكلية والإلكترونية والبصرية والميكانيكية لـ CdSiP₂ و CdSiAs₂ من chalcopyrite ، باستخدام كل من تقريب التدرج العام وتقريب الكثافة المحلية. استبدال As ب P أدى إلى تغيير كبير في خصائص ثابت شبكي وثابت مرن وعازل. تتوافق حساباتنا النظرية جيدًا مع البيانات التجريبية والحسابات النظرية الأخرى. تشير نتائج تحليل بنية النطاق الإلكتروني إلى أن جميع المركبات التي تم فحصها هي أشباه موصلات ذات نطاقات طاقة مباشرة عند النقطة. يحتوي CdSiP₂ على أعلى معامل مرونة ثابت ومعامل كتلة، ويحتوي CdSiAs₂ على أعلى قيم معامل القص ومعامل المرونة. بالإضافة إلى ذلك، تم إيلاء اهتمام خاص لتحديد الانضغاط الخطي المعتمد على الاتجاه ومعامل المرونة. بالإضافة إلى ذلك، تم إيلاء اهتمام خاص لتحديد الانضغاط الخطي المعتمد على الاتجاه ومعامل المرونة.

- **الكلمات المفتاحية:** الهيكلية؛ الخصائص البصرية والمرنة، تباين الخواص، الاستقرار الميكانيك