

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

**TIOURI 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 :

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

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

<b>Figure (III.9)</b>	Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour les composés ternaires CdSiX <sub>2</sub> (X= P, As) par l'approximation mBJ-LDA.	<b>49</b>
<b>Figure (III.10)</b>	Variation de la réflectivité en fonction de l'énergie pour les composés ternaires CdSiX <sub>2</sub> (X= P, As) par l'approximation mBJ-LDA.	<b>51</b>
<b>Figure (III.11)</b>	Variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie pour les composés ternaires CdSiX <sub>2</sub> (X= P, As) par l'approximation mBJ-LDA.	<b>52</b>
<b>Figure (III.12)</b>	Variation de la conductivité optique en fonction de l'énergie pour les composés ternaires CdSiX <sub>2</sub> (X= P, As) par l'approximation mBJ-LDA.	<b>54</b>
<b>Figure (III.13)</b>	Variation de la perte d'énergie en fonction de l'énergie pour les composés ternaires CdSiX <sub>2</sub> (X= P, As) par l'approximation mBJ-LDA.	<b>56</b>
<b>Figure (III.14)</b>	(a) et (b) représentent la compressibilité linéaire en fonction de l'orientation du CdSiP <sub>2</sub> et du CdSiAs <sub>2</sub> respectivement. (c) et (d) représentent les projections de compressibilité linéaire dans différents plans pour CdSiP <sub>2</sub> et CdSiAs <sub>2</sub> respectivement.	<b>64</b>
<b>Figure (III.15)</b>	(a) et (b) représentent la surface 3D du module d'Young pour (a) CdSiP <sub>2</sub> et (b) CdSiAs <sub>2</sub> , (c) et (d) leurs sections transversales dans différents plans respectivement.	<b>65</b>

## Liste des Tableaux

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

# *Sommaire*

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

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

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

*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-VI<sub>2</sub>, sont les matériaux les plus fréquemment utilisés pour les applications photovoltaïques [1]. Ces derniers semi-conducteurs ont été largement explorés, en particulier CuInSe<sub>2</sub> (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 CuGaSe<sub>2</sub> (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-V<sub>2</sub>, 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 CuInSe<sub>2</sub>. 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-VI<sub>2</sub>, 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-V<sub>2</sub>, 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-V<sub>2</sub> 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 *MgSiP<sub>2</sub>* qui a été étudié), et il n'existe aucune preuve expérimentale pour les complexes *Be-IV-V<sub>2</sub>*, 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 :  $A^{II}B^{IV}X^{V}_2$  ( $A^{II} = Cd, Zn, Hg$ ;  $B^{IV} = Si, Ge, Sn$ ; et  $X^V = P, As, Sb$ ) et  $A^I B^{III} X^{VI}_2$  ( $A^I = Cu, Ag$ ;  $B^{III} = Fe, Al, Ga, In, Ti$ ; 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 structurelles 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  $A^I B^{III} X^{VI}_2$  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. 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  $\text{CuFeS}_2$ , 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-VI<sub>2</sub>) ou des éléments des groupes II, IV et V (II-IV-V<sub>2</sub>) 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  $\text{CuInSe}_2$  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  $\text{CuInSe}_2$  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) Se<sub>2</sub> [9].

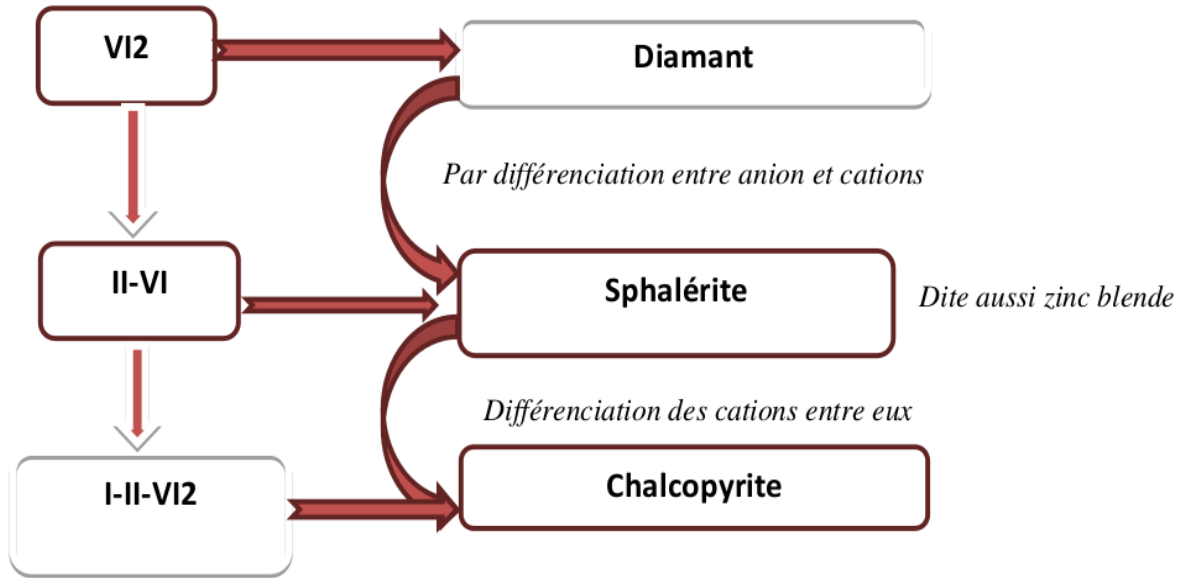
Au cours des 30 dernières années, les matériaux et les cellules solaires à base de chalcopyrite ont été étudiés par de nombreux groupes dans le monde entier. Nous tenterons de donner une vue d'ensemble des résultats les plus marquants et des leçons apprises concernant ces types de cellules solaires. L'industrie a également été impliquée dans la recherche et la commercialisation de cellules solaires en chalcopyrite 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 chalcopyrite ont été construites et sont montées en puissance avec une capacité actuelle estimée à près de 1 GW par an<sup>-1</sup>. Bien que les modules de taille m<sup>2</sup> 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 chalcopyrite connaissances actuelles et les défis pertinents pour la commercialisation en ce qui concerne les cellules solaires de type chalcopyrite. Nous aimerions mentionner qu'un certain nombre d'excellentes revues sur les matériaux et les cellules solaires de type chalcopyrite 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 chalcopyrites**

Les composés ABX<sub>2</sub> de type I-III-VI<sub>2</sub>, qui contiennent les éléments Cu, Ag, Au (I), In, Ga, Al (III) et Se, S, Te (VI) se cristallisent dans la phase chalcopyrite à température ambiante. Les matériaux de chalcopyrite les plus courants sont CuInSe<sub>2</sub>, CuInS<sub>2</sub>, CuInTe<sub>2</sub>, CuGaSe<sub>2</sub>, CuGaS<sub>2</sub>, CuGaTe<sub>2</sub>, CuAlS<sub>2</sub>, CuAlSe<sub>2</sub>, CuAlTe<sub>2</sub>, AgInS<sub>2</sub>, AgInSe<sub>2</sub>, AgInTe<sub>2</sub>, AgGaS<sub>2</sub>, AgGaSe<sub>2</sub>, AgGaTe<sub>2</sub>, AgAlS<sub>2</sub>, AgAlTe<sub>2</sub> et AgAlT<sub>2</sub>. Pour les applications photovoltaïques, les composés de chalcopyrite les plus importants sont :

CuInSe<sub>2</sub>, CuInS<sub>2</sub> et CuGaSe<sub>2</sub>, CuGaS<sub>2</sub>, ces composites offrent des coefficients d'absorption très élevés de l'ordre de 10<sup>5</sup> cm<sup>-1</sup>. 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

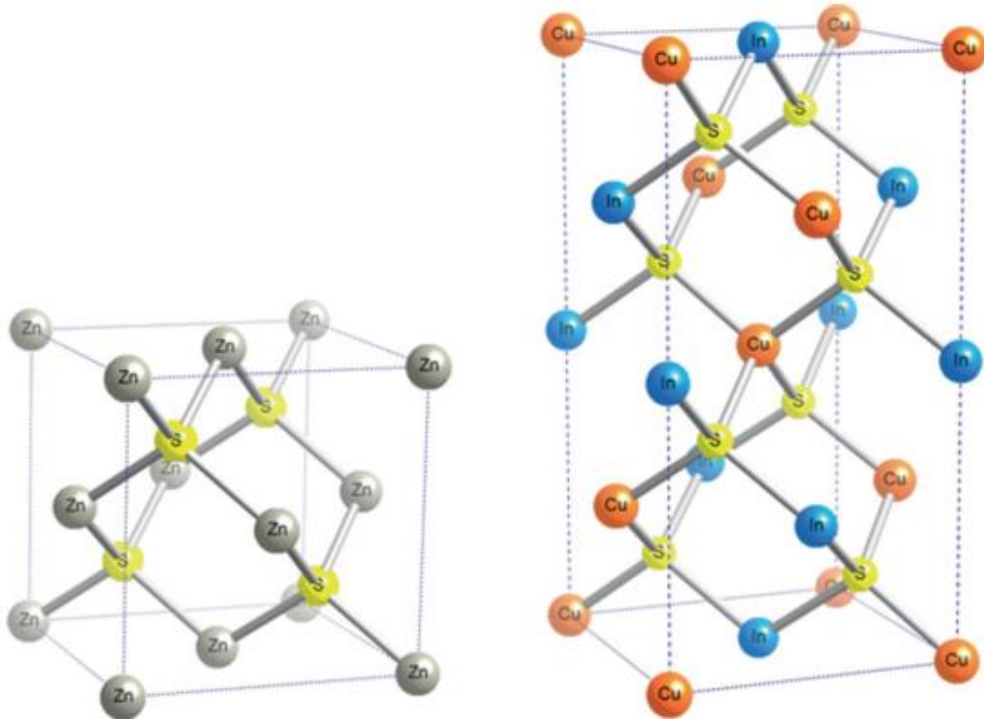
rangée qui sont une structure de cristal de diamant, la chalcopyrite et la sphalérite sont des variations de cette structure avec une différenciation atomique, ce qui est démontré dans le diagramme ci-dessus.



**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 (CuInS<sub>2</sub>). 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-VI<sub>2</sub> 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  $\text{CuInSe}_2$  et les alliages du système  $\text{CuInS}_2$ ,  $\text{CuGaS}_2$  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  $\text{Cu-III-VI}_2$  (III=Al, Ga et VI=S, Se) de la chalcopyrite<sup>1</sup> 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  $\text{CuGaS}_2$  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 CuInSe<sub>2</sub>. *Applied Physics Letters* 24: 227.
- [4] Wagner S, Shay JL, Migliorato P, and Kasper HM (1974) CuInSe<sub>2</sub>/CdS heterojunction photovoltaic detectors. *Applied Physics Letters* 25: 434.
- [5] Shay J (1975) Efficient CuInSe<sub>2</sub>/CdS solar cells. *Applied Physics Letters* 27(2): 89.
- [6] Kazmerski L (1976) Thin-film CuInSe<sub>2</sub>/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)Se<sub>2</sub> 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 Birnbaum RW (1991) CuInSe<sub>2</sub> 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. Müller, *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.11<sup>th</sup>Euro, 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.Anspaugh. *17<sup>th</sup> I EEE PgotovSpec.Conf.*(1984)151.
- [23] A. BOURAIOU, «laboration et Caractérisation des Couches Minces CuInSe<sub>2</sub> par électrodéposition» ;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-*ab initio*. 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  $\psi$  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 :

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

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,

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

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  $\Psi$  peut être écrite sous la forme d'un seul déterminant de Slater :

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

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  $n(r)$ .

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

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,  $V_{\text{ext}}$  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  $E_{\text{xc}}$  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  $V_{\text{ext}}$  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  $\psi_i$  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  $V_{\text{eff}}$  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  $V_{\text{eff}}$  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 :

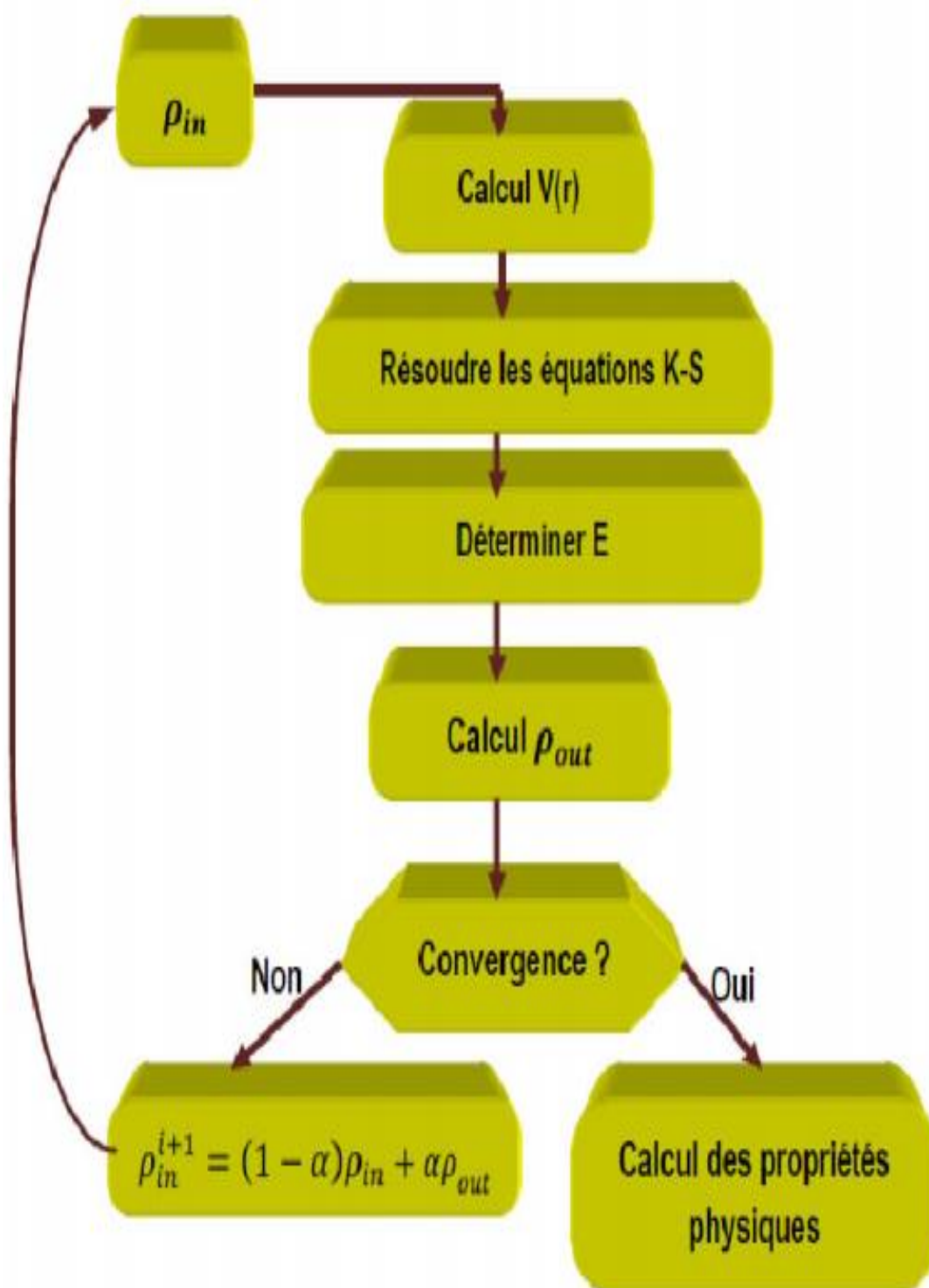
$$\Psi_{i,k}(r) = \sum_G c_{i,k}(G) e^{i(k+G)r} \quad (\text{II.12})$$

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  $n$ ,  $\nabla n$ , 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. Soukiassian, 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<sub>2</sub> et CdSiAs<sub>2</sub>.

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<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 3d<sup>10</sup> 4s<sup>2</sup> 4p<sup>6</sup> 4d<sup>10</sup> 5s<sup>2</sup>.

[Si]: 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>2</sup>.

[As]: 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 3d<sup>10</sup> 4s<sup>2</sup> 4p<sup>3</sup>.

[P] : 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>3</sup>.

**III.2. Structure cristalline des composés CdSiAs<sub>2</sub> et CdSiP<sub>2</sub>**

CdSiAs<sub>2</sub> et CdSiP<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> et CdSiP<sub>2</sub>.

Composé	Position atomique	
	GGA	LDA
CdSiAs <sub>2</sub>	<p><b>Cd : (0, 0, 0)</b></p> <p><b>Si : (0, 0, 0.5)</b></p> <p><b>As : (0.239, 0.25, 0.125)</b></p>	<p><b>Cd : (0, 0, 0)</b></p> <p><b>Si : (0, 0, 0.5)</b></p> <p><b>As : (0.239, 0.25, 0.125)</b></p>
CdSiP <sub>2</sub>	<p><b>Cd : (0, 0, 0)</b></p> <p><b>Si : (0, 0, 0)</b></p> <p><b>P : (0.2950, 0.25, 0.125)</b></p>	<p><b>Cd : (0, 0, 0)</b></p> <p><b>Si : (0, 0, 0)</b></p> <p><b>P : (0.2917, 0.25, 0.125)</b></p>

Voici un schéma de cette structure :

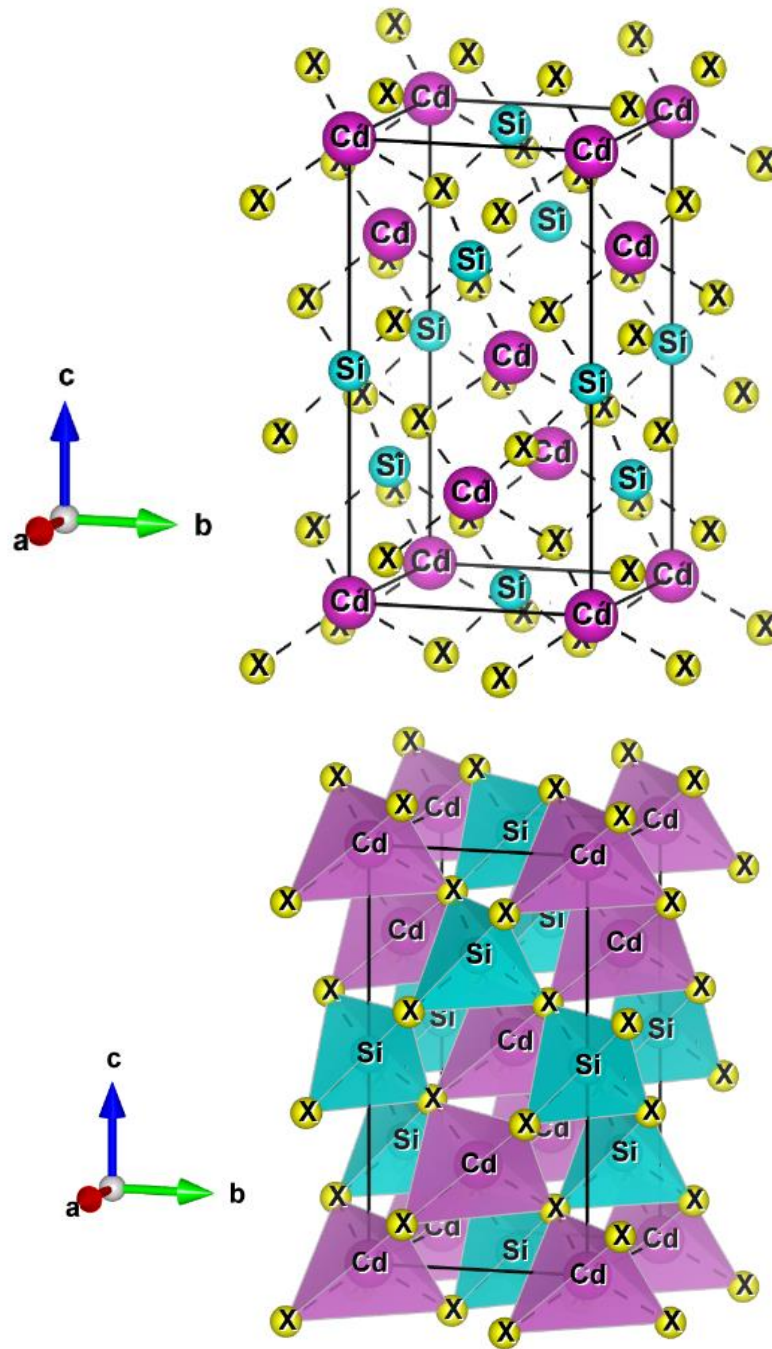


Figure (III-1) : Structure cristalline des composés CdSiAs<sub>2</sub> et CdSiP<sub>2</sub>.

### 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)  $R_{\text{MTmin}} * K_{\max}$  (où  $R_{\text{MTmin}}$  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  $\text{CdSiP}_2$  et  $\text{CdSiAs}_2$  (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  $R_{\text{MTmin}} * K_{\max}$  et le nombre de points K. Les valeurs que nous avons utilisées pour  $\text{CdSiAs}_2$  et  $\text{CdSiP}_2$  (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.

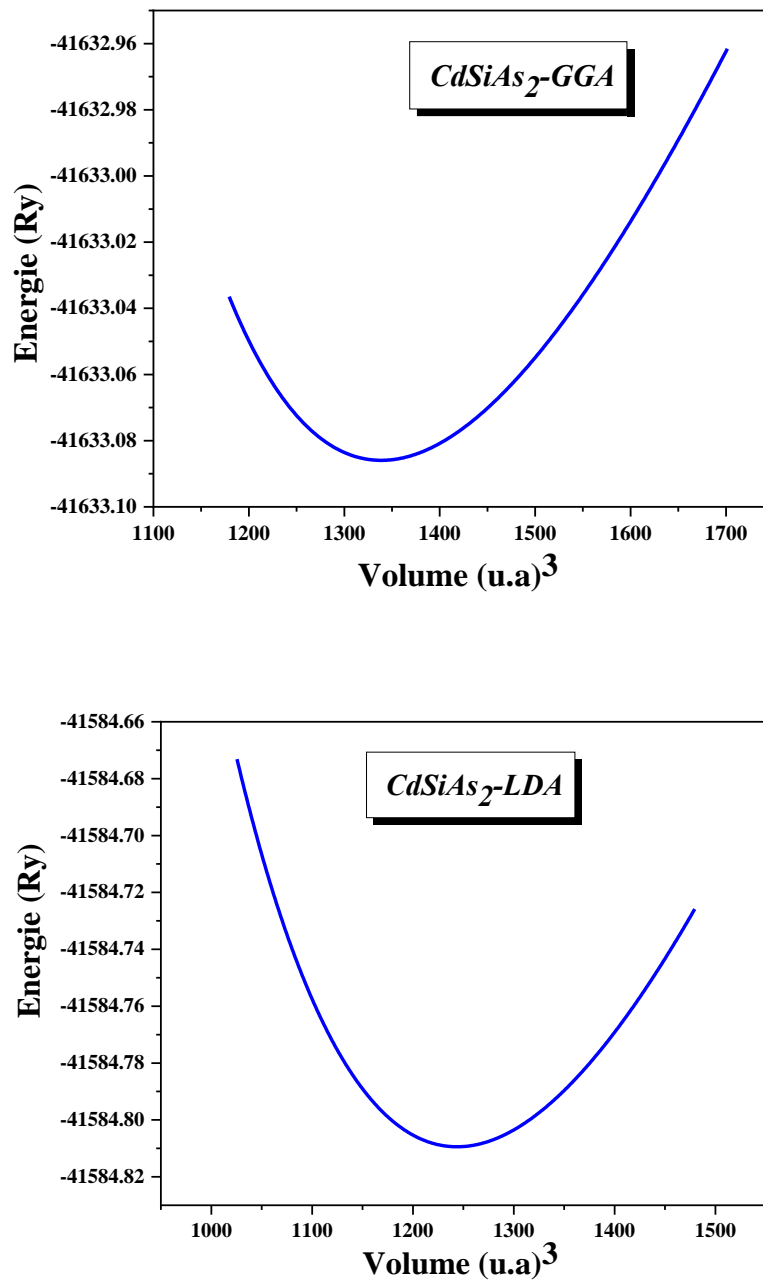
$$u = 0.25 + (d_{Cd-X}^2 - d_{Si-X}^2), \quad X = P, As \quad (\text{III.4})$$

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].

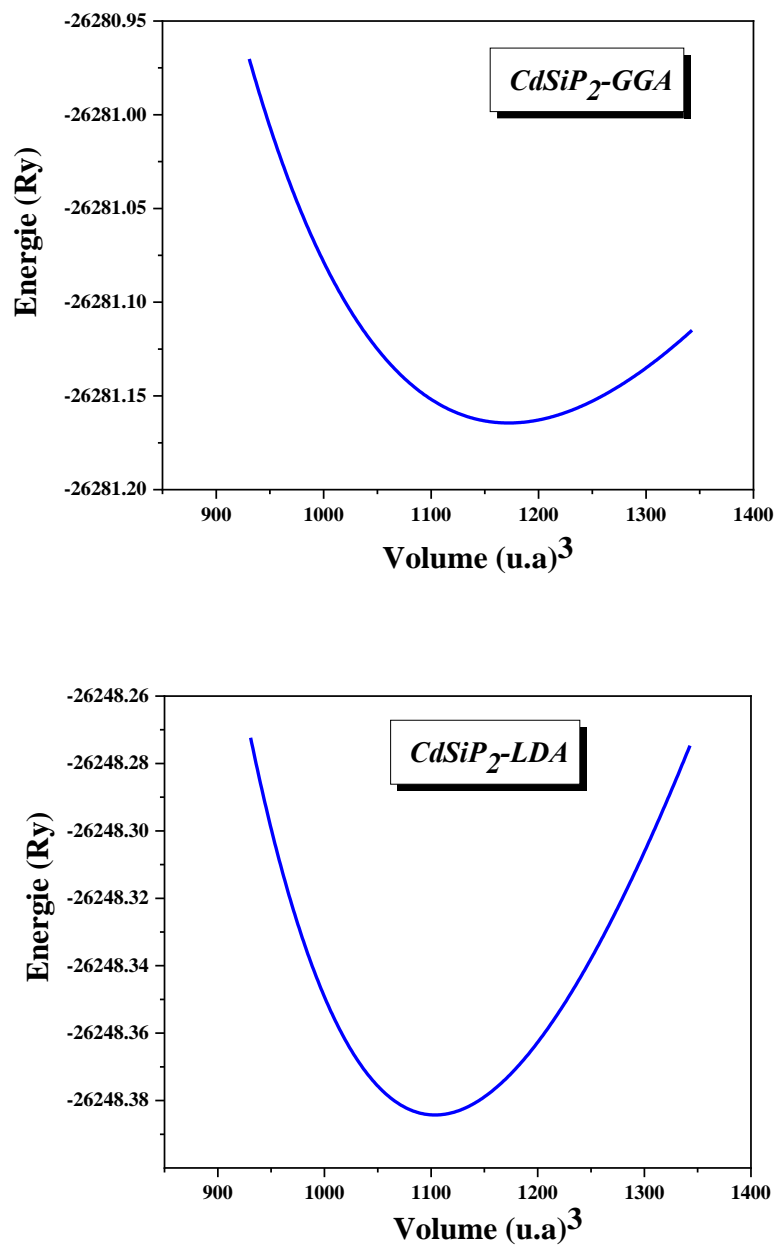
Le paramètre  $u$  est optimisé en calculant les forces internes agissant sur les atomes à l'intérieur de la cellule unitaire jusqu'à ce qu'elles deviennent insignifiantes en utilisant le programme MINI inclus dans le package WIEN2K. Ainsi, les composés sont totalement relaxés pour tous les volumes dans 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) présentés 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  $\text{CdSiAs}_2$  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  $\text{CdSiP}_2$  par les approximations LDA et GGA.

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

Composés	Approximations		Experimental [9]	DFT [40]
	GGA	LDA		
<b><math>CdSiP_2</math></b>	$a = 5.724 \text{ Å}$	$a = 5.592 \text{ Å}$	$a = 5.679 \text{ Å}$	$a = 5.731 \text{ Å}$
	$c = 10.613 \text{ Å}$	$c = 10.473 \text{ Å}$	$c = 10.431 \text{ Å}$	$c = 10.554 \text{ Å}$
	$c/a=1.854$	$c/a=1.873$	$c/a= 1.837$	$c/a= 1.842$
	$d_{Cd-Si}=3.92044 \text{ Å}$	$d_{Cd-Si}= 3.83044 \text{ Å}$		$d_{Cd-Si}=3.895 \text{ Å}$
	$d_{Cd-P}= 2.39040 \text{ Å}$	$d_{Cd-P}= 2.33541 \text{ Å}$		$d_{Cd-P}=2.588 \text{ Å}$
	$d_{Si-P}=2.46526 \text{ Å}$	$d_{Si-P}=2.40792 \text{ Å}$		$d_{Si-P}=2.268 \text{ Å}$
	$u = 0.2950$	$u=0.2917$		$u=0.297$
	$B=74.3186 \text{ GPA}$	$B_0= 87.8667 \text{ GPA}$		
	$B' = 4.4051$	$B' = 4.4896$		
	$\Delta a/a = +0.78 \%$	$\Delta a/a = - 1.55 \%$		
	$\Delta c/c = +1.71 \%$	$\Delta c/c = +0.40 \%$		
	$V_0(\text{Å})^3=173.8630$	$V_0(\text{Å})^3=163.7477$		
	$E_{min}(\text{Ry})= -26281.1644$	$E_{min}(\text{Ry})= -26248.3842$		
<b><math>CdSiAs_2</math></b>	$a = 5.998 \text{ Å}$	$a = 5.816 \text{ Å}$	$a = 5.885 \text{ Å}$	$a = 5.977 \text{ Å}$
	$c = 11.009 \text{ Å}$	$c = 10.902 \text{ Å}$	$c = 10.881 \text{ Å}$	$c = 11.077 \text{ Å}$
	$c/a = 1.835$	$c/a=1.875$	$c/a=1.849$	$c/a=1.853$
	$d_{Cd-Si}=4.07049 \text{ Å}$	$d_{Cd-Si}=3.98554 \text{ Å}$		$d_{Cd-Si}=4.074 \text{ Å}$
	$d_{Cd-As}= 2.66247 \text{ Å}$	$d_{Cd-As}=2.42966 \text{ Å}$		$d_{Cd-As}=2.676 \text{ Å}$
	$d_{Si-As}=2.40560 \text{ Å}$	$d_{Si-As}=2.50506 \text{ Å}$		$d_{Si-P}=2.391 \text{ Å}$
	$u = 0.2390$	$u = 0.2390$		$u = 0.290$
	$B = 58.8022 \text{ GPA}$	$B = 73.7783 \text{ GPA}$		
	$B' = 5.0749$	$B' = 4.2445$		
	$\Delta a/a = + 1.88\%$	$\Delta a/a = -1.18\%$		
	$\Delta c/c = + 1.16\%$	$\Delta c/c = +0.19\%$		
	$V_0(\text{Å})^3=198.0299$	$V_0(\text{Å})^3=184.3847$		
	$E_{min}(\text{Ry})= -41633.0859$	$E_{min}(\text{Ry})= -41584.8094$		

### III.5. Propriétés électroniques des composés CdSiAs<sub>2</sub> et CdSiP<sub>2</sub>

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<sub>2</sub> et CdSiP<sub>2</sub>. 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<sub>2</sub> et CdSiAs<sub>2</sub>.

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.

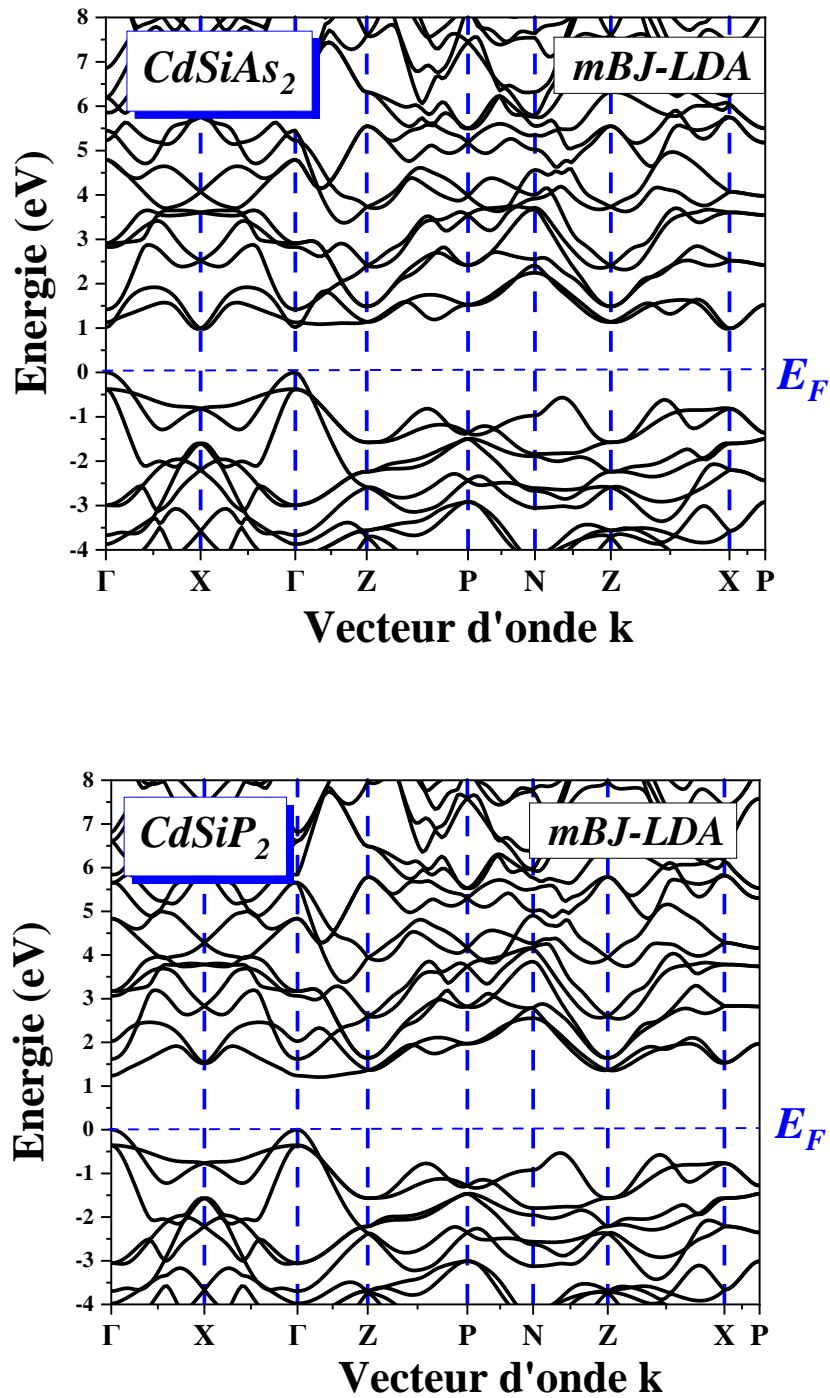


Figure (III.4) : Structure de bandes des composés ternaires  $CdSiAs_2$  et  $CdSiP_2$  par approximation mBJ- LDA

- ✓ Pour  $CdSiP_2$ , la bande de valence la plus élevée et la bande de conduction la plus basse sont au point  $\Gamma$ .
- ✓ Pour  $CdSiAs_2$ , le point le plus élevé de la bande de valence se trouve au point  $\Gamma$  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  $\Gamma$ , et le minimum de la bande de conduction se trouve ou même point  $\Gamma$ .

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

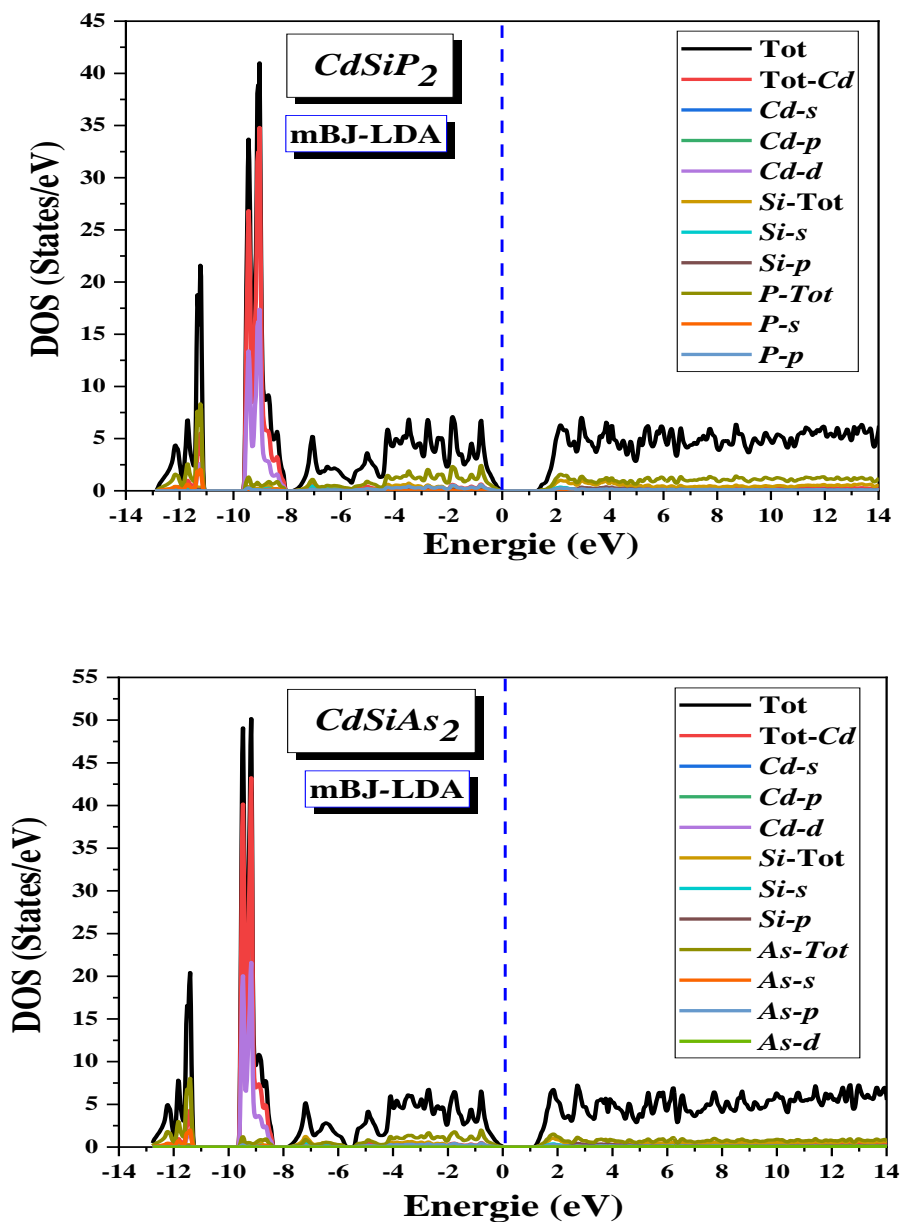
La comparaison des bandes interdites théoriques des composés  $CdSiP_2$  et  $CdSiAs_2$  avec les données expérimentales existantes (voir tableau III.4) démontre que le potentiel d'échange-corrélation mBJ-LDA permet une prédiction beaucoup plus précise des valeurs de bande interdite que les calculs LDA 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  $\text{CdSiAs}_2$  et  $\text{CdSiP}_2$  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].

$$E = h\nu = \hbar\omega \tag{III.4}$$

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

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

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.

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

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

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

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

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 chalcopyrite, 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 chalcopyrite  $\text{CdSiP}_2$  et  $\text{CdSiAs}_2$ .

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.

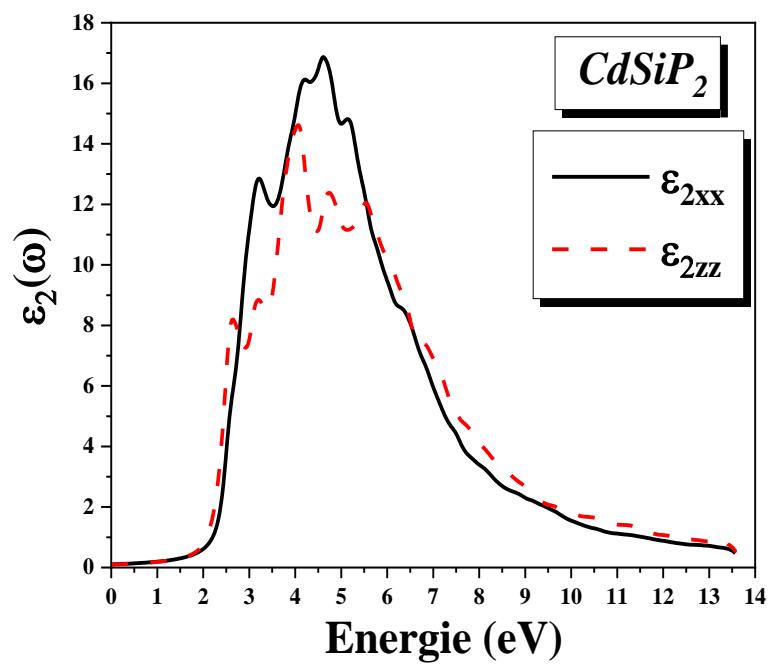
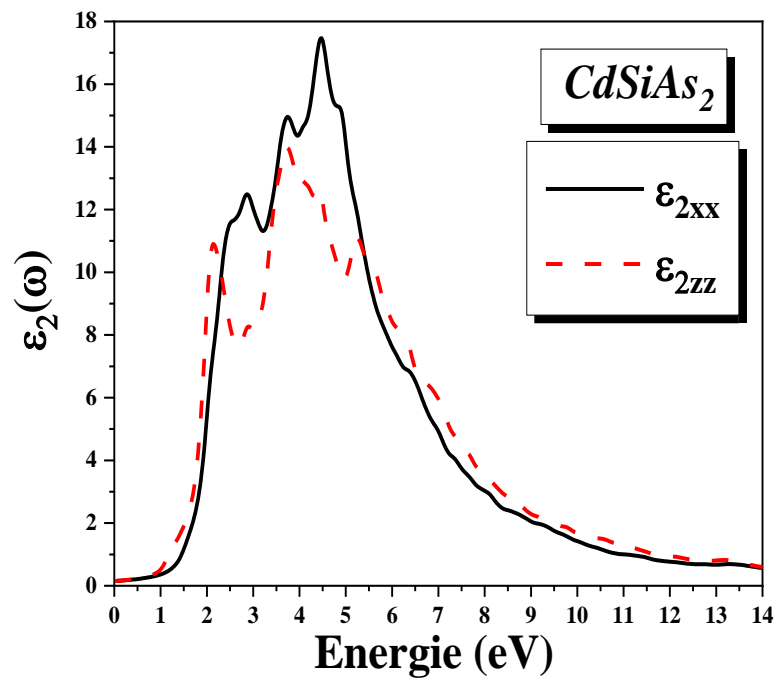
- Les bandes de valence et de conduction se séparent à ce point  $\Gamma$  ( $\Gamma_v \rightarrow \Gamma_c$ ), pour le  $CdSiP_2$ , qui est la limite de la transition optique directe entre les bandes maximale et minimale.
- Pour  $CdSiAs_2$  : la bande de valence et la bande de conduction se séparent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

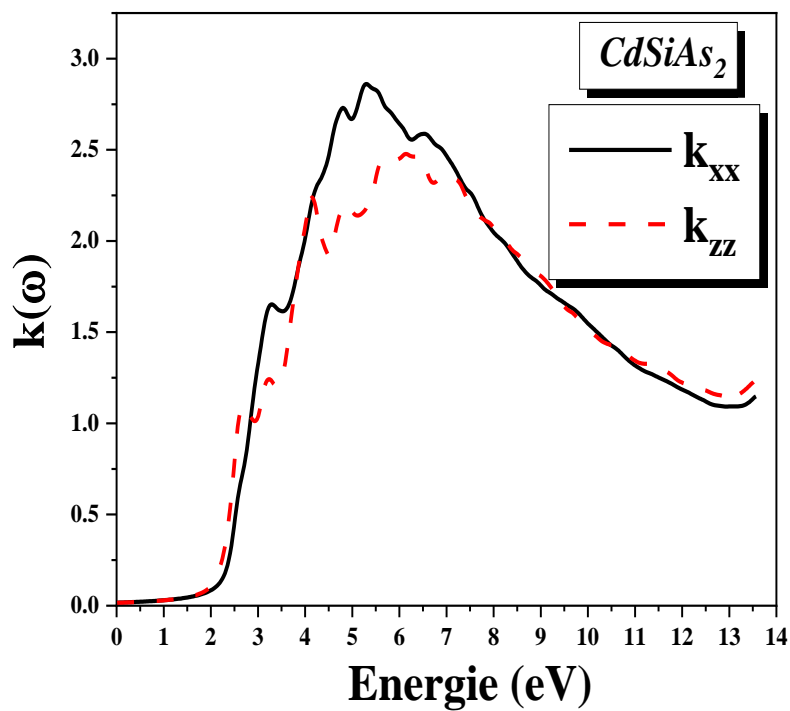
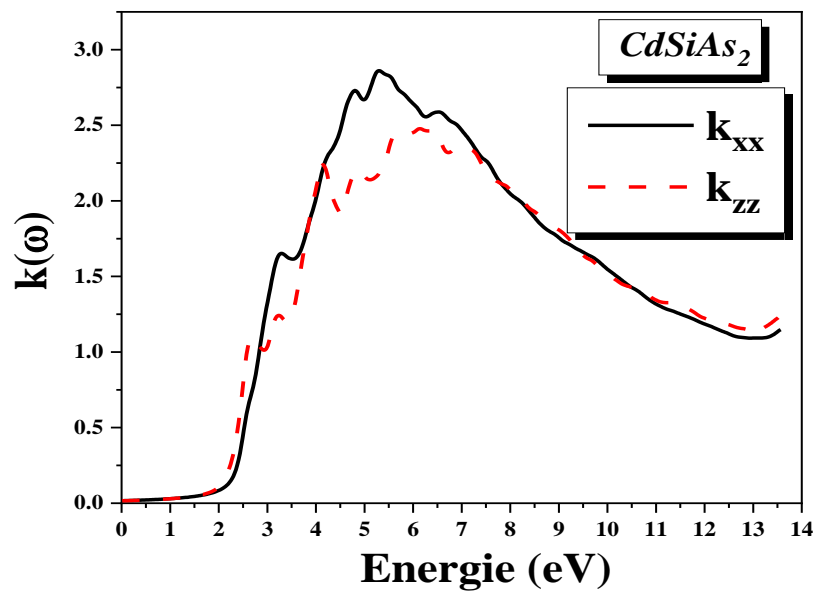
L'évolution du coefficient d'extinction en fonction de l'énergie des composés étudiés est illustrée dans la figure (III-7) qui représente les spectres des coefficients d'extinction dépendant de l'énergie des photons parallèles ( $k_{zz}$ ) et perpendiculaires ( $k_{xx}$ ) pour les substances étudiées.

- 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  $CdSiX_2$  ( $X= P, As$ ) par l'approximation mBJ-LDA.



**Figure (III.7)** : Variation du coefficient d'extinction en fonction de l'énergie pour les composés ternaires  $\text{CdSiX}_2$  ( $X = \text{P}, \text{As}$ ) 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).

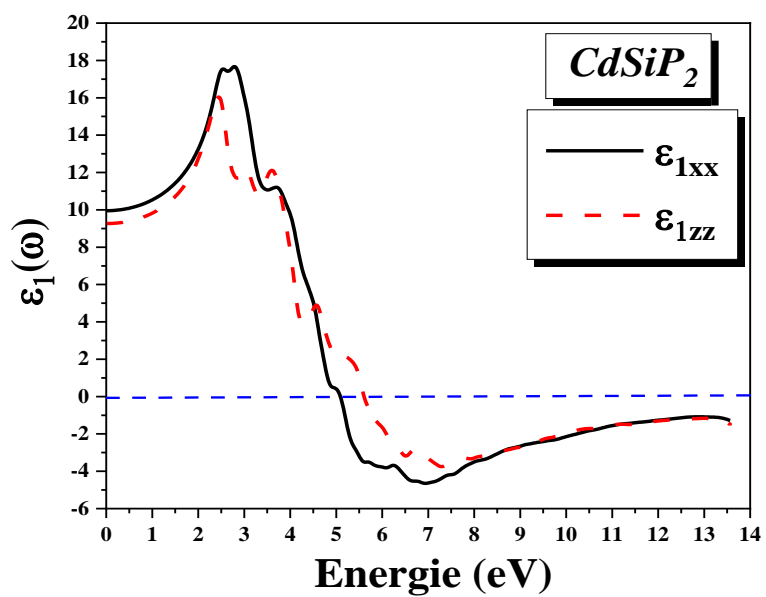
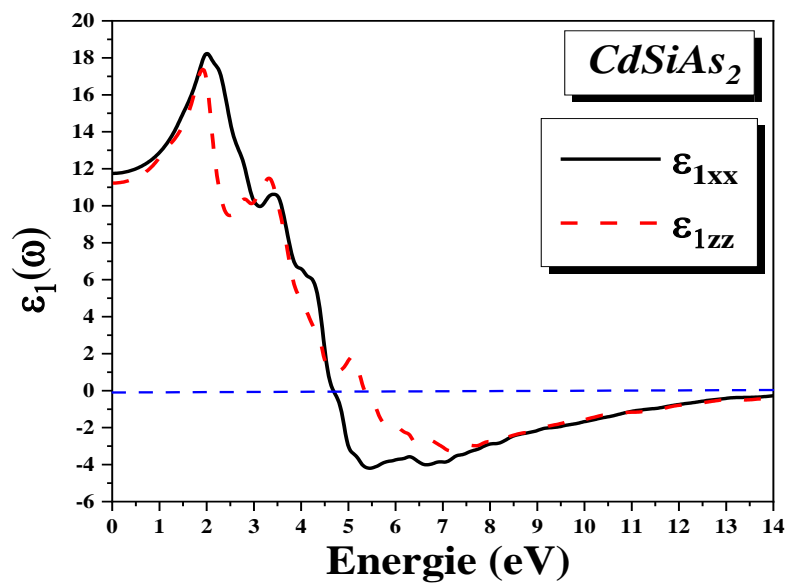
D'après la figure (III.8),  $\varepsilon_1(\omega)$  augmente avec l'énergie pour les deux composés examinés et atteint une valeur maximale  $\varepsilon_{1xx}(\omega)$  d'environ 2,78 eV pour  $CdSiP_2$  et 2 eV pour  $CdSiAs_2$ .

- 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.

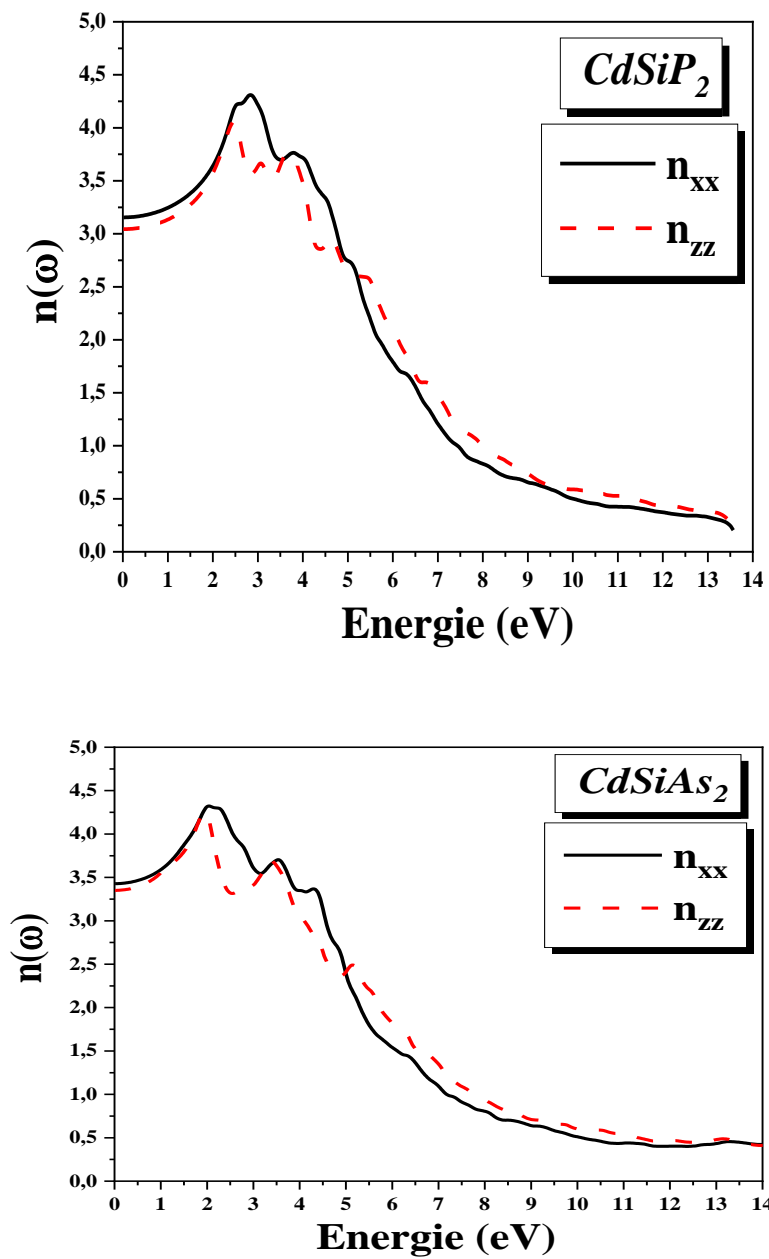
- $CdSiP_2$  et  $CdSiAs_2$  présentent des spectres d'indice de réfraction anisotropes ( $\Delta n$  (0 eV) = 0,11 et 0,13, respectivement, dans l'approche mBJ-LDA).



**Figure (III-8)** : Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les composés ternaires CdSiX<sub>2</sub> (X= P, As) par l'approximation mBJ-LDA.

**Tableau (III.5) :**  $\epsilon(0)$  calculé et  $n(0)$  des composés  $\text{CdSiAs}_2$  et  $\text{CdSiP}_2$  par LDA et mBJ-LDA.

Composés	$\epsilon_l(0)$			$n(0)$			$k(0)$			
		LDA	mBJ-LDA		LDA	mBJ-LDA	Experimental [9]	LDA	mBJ-LDA	
$\text{CdSiP}_2$	$\epsilon_{lxx}$	<b>11.46</b>	<b>13.89</b>	$n_{xx}$	<b>3.72</b>	<b>3.15</b>	<b>3.10</b>	$k_{xx}$	<b>2.61</b>	<b>1.66</b>
	$\epsilon_{lzz}$	<b>10.69</b>	<b>13.04</b>	$n_{zz}$	<b>3.61</b>	<b>3.04</b>		$k_{zz}$	<b>2.63</b>	<b>1.59</b>
$\text{CdSiAs}_2$	$\epsilon_{lxx}$	<b>15.36</b>	<b>11.75</b>	$n_{xx}$	<b>3.91</b>	<b>3.42</b>	<b>3.10</b>	$k_{xx}$	<b>4.39</b>	<b>2.19</b>
	$\epsilon_{lzz}$	<b>15.53</b>	<b>11.22</b>	$n_{zz}$	<b>3.94</b>	<b>3.55</b>		$k_{zz}$	<b>5.86</b>	<b>2.25</b>



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

#### III.6.4. Spectre de réflectivité

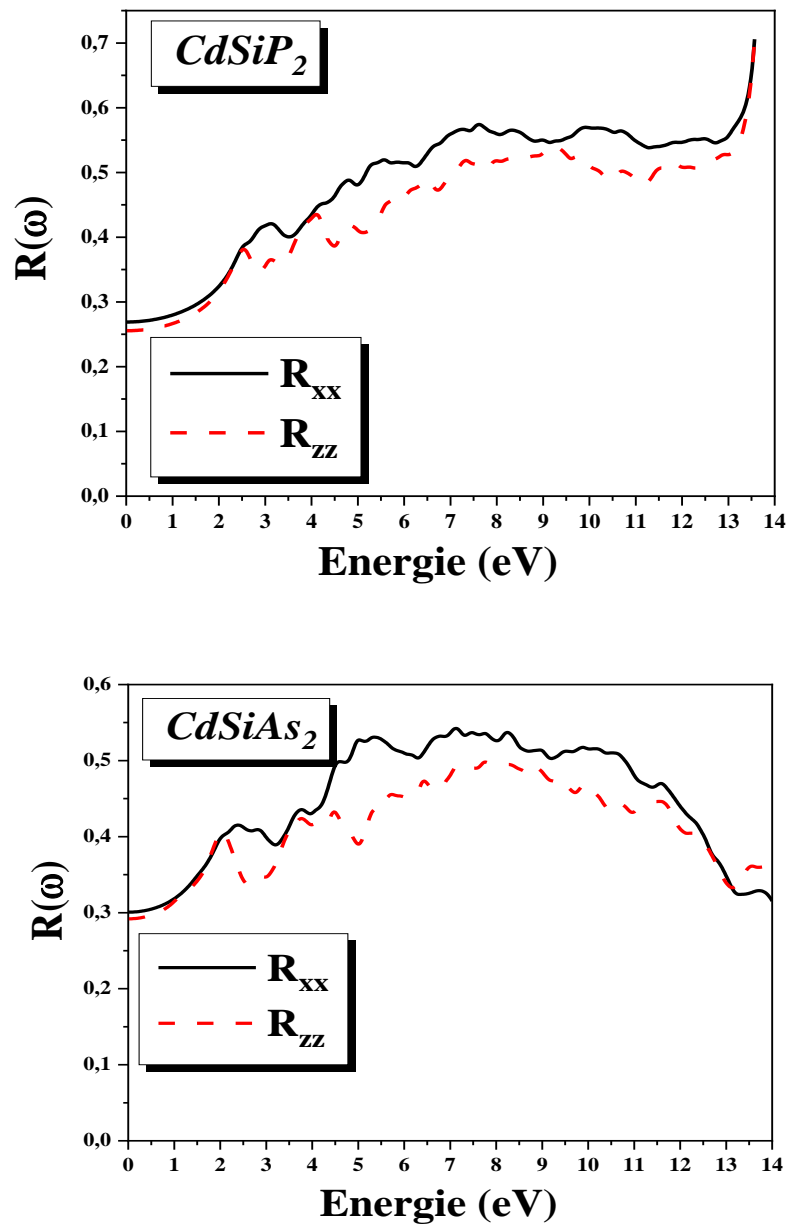
La variation de la réflectivité est représentée dans la figure (III-10) en fonction de l'énergie pour les chalcopyrites ternaires  $CdSiX_2$  ( $X=As, P$ ) avec mBJ-LDA.

- 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  $CdSiAs_2$ .

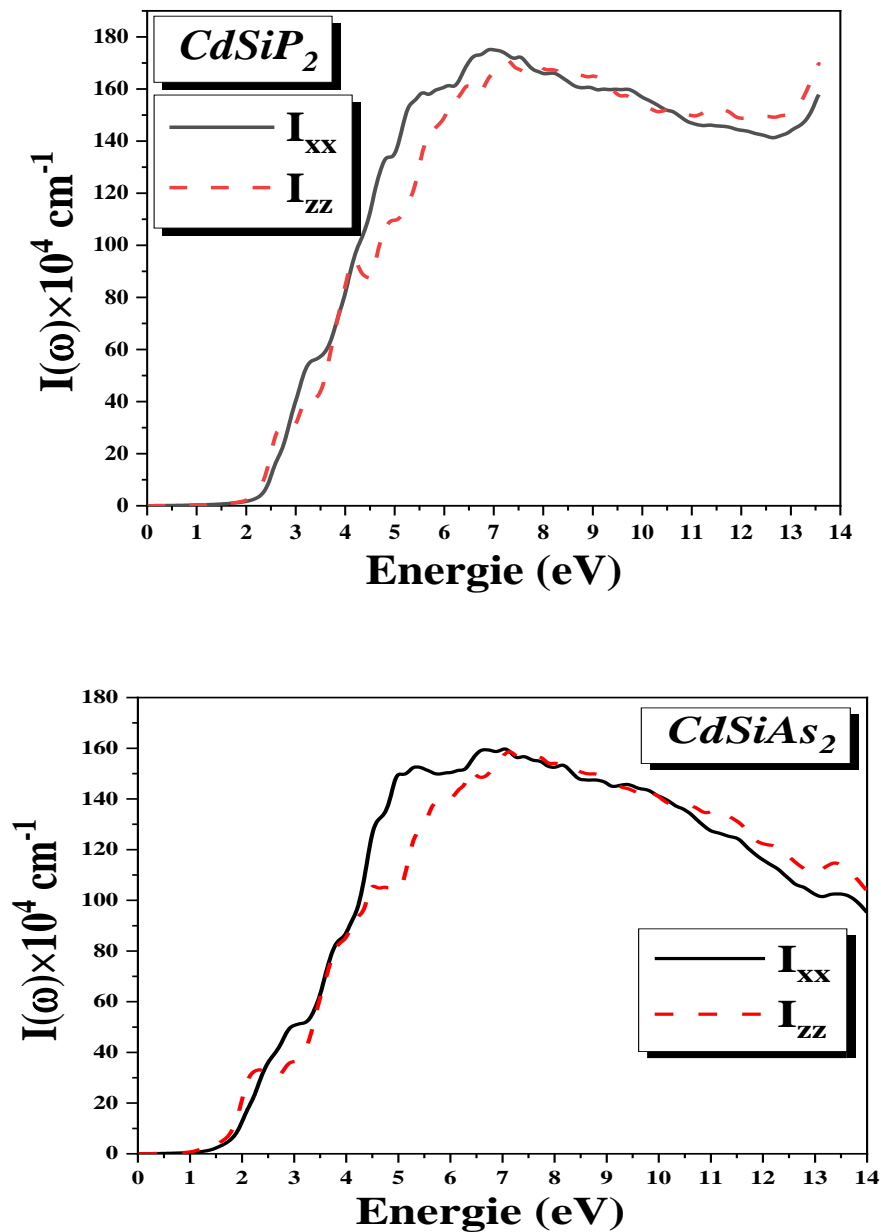
#### III.6.5. Coefficient d'absorption

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  $CdSiX_2$  ( $X=As, P$ ) 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  $CdSiX_2$  ( $X= P, As$ ) par l'approximation mBJ-LDA.



**Figure (III.11)** : Variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie pour les composés ternaires  $CdSiX_2$  ( $X= P, As$ ) 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] :

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

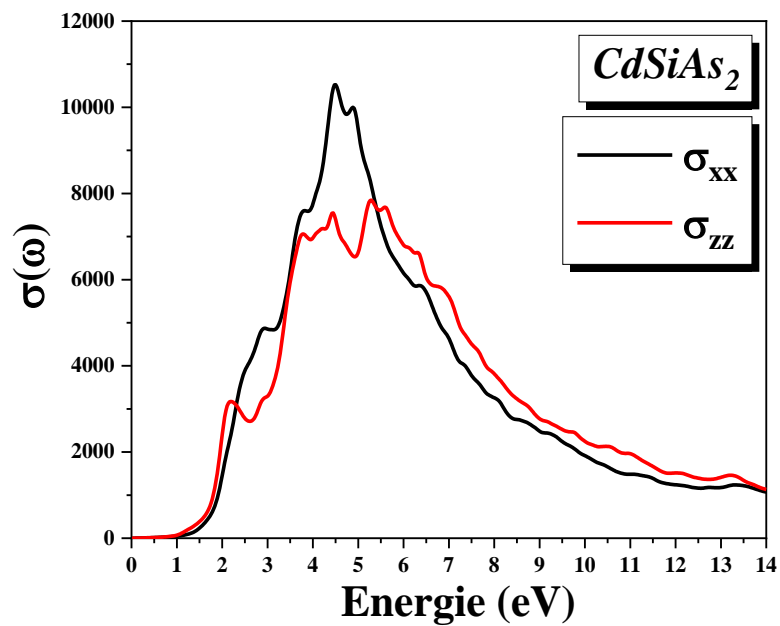
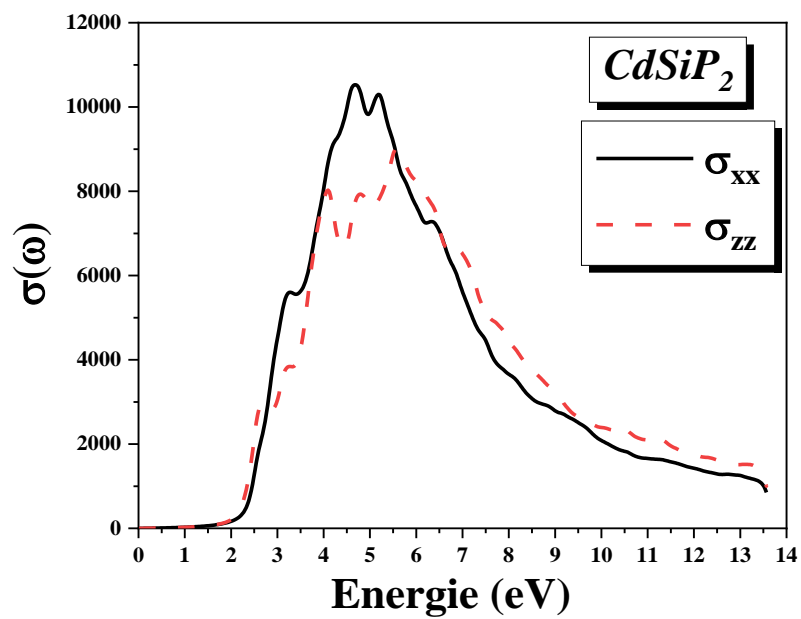
Et quand  $\omega \rightarrow 0$ , il se convertit en conductivité électrique. Il a une relation directe avec la partie imaginaire de la fonction diélectrique, et sa partie réelle peut être calculée par la relation suivante [24] :

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

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  $\text{CdSiX}_2$  (X= P, 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 :

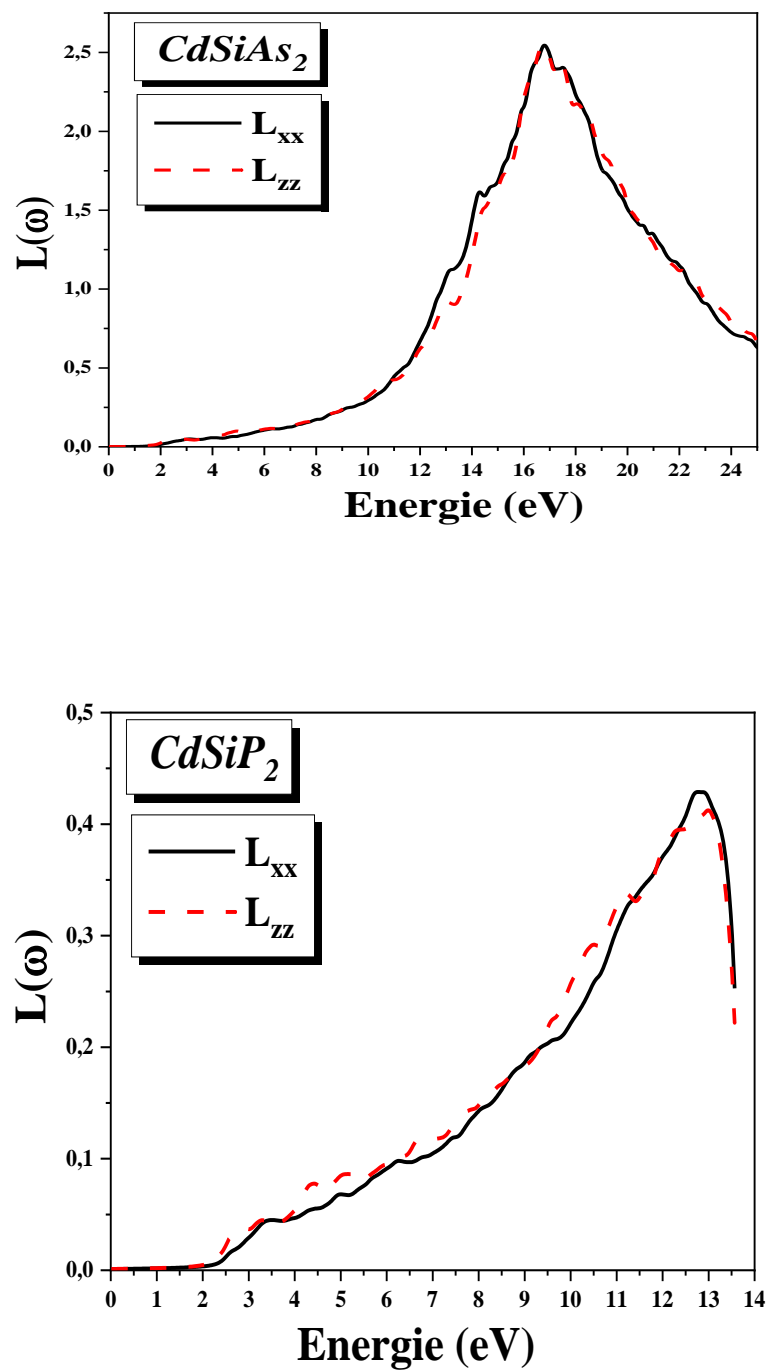
$$L(\omega) = \text{Im} \left( -\frac{1}{\varepsilon(\omega)} \right) \quad (\text{III. 18})$$

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  $CdSiX_2$  ( $X= P, As$ ) 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 tétraonaux :  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{44}$  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  $\text{CdSiAs}_2$  et  $\text{CdSiP}_2$  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 CdSiAs<sub>2</sub> et CdSiP<sub>2</sub> en utilisant l'approximation LDA.

<b>Compounds</b>	<b>CdSiP<sub>2</sub></b>	<b>CdSiAs<sub>2</sub></b>
<b>C<sub>11</sub></b>	<b>129.5773</b>	<b>69.6868</b>
<b>C<sub>12</sub></b>	<b>60.3614</b>	<b>24.2744</b>
<b>C<sub>13</sub></b>	<b>62.5168</b>	<b>18.7430</b>
<b>C<sub>33</sub></b>	<b>108.4459</b>	<b>63.2671</b>
<b>C<sub>44</sub></b>	<b>6.0025</b>	<b>40.3942</b>
<b>C<sub>66</sub></b>	<b>91.3056</b>	<b>43.4681</b>
<b>A<sub>1</sub></b>	<b>0.212497</b>	<b>1.81817</b>
<b>A<sub>2</sub></b>	<b>2.63828</b>	<b>1.78225</b>

A partir des constants élastiques anisotropes on peut évaluer les compressibilités linéaires d'un monocristal suivant les axes principaux a, b et c ( $\beta_a, \beta_b, \beta_c$ , respectivement).

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

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

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

### 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 CdSiAs<sub>2</sub> et CdSiP<sub>2</sub>, 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  $\beta$ , le module G, le module de Young E et le rapport de Poisson  $\sigma$  pour les matériaux CdSiAs<sub>2</sub> et CdSiP<sub>2</sub>, 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  $\sigma$  sont montrés dans le tableau (III-7).

**Tableau (III.7) :** Modules d'élastique pour les composés ternaires CdSiAs<sub>2</sub> et CdSiP<sub>2</sub> en utilisant l'approximation LDA.

<b>Compounds</b>	<b>CdSiP<sub>2</sub></b>	<b>CdSiAs<sub>2</sub></b>
<b><i>B<sub>V</sub></i></b>	<b>82.043</b>	<b>36.329</b>
<b><i>B<sub>R</sub></i></b>	<b>81.532</b>	<b>36.116</b>
<b><i>B<sub>H</sub></i></b>	<b>81.787</b>	<b>36.222</b>
<b><i>G<sub>V</sub></i></b>	<b>32.809</b>	<b>34.816</b>
<b><i>G<sub>R</sub></i></b>	<b>12.149</b>	<b>31.940</b>
<b><i>G<sub>H</sub></i></b>	<b>22.479</b>	<b>33.378</b>
<b><i>E<sub>V</sub></i></b>	<b>86.849</b>	<b>79.160</b>
<b><i>E<sub>R</sub></i></b>	<b>34.722</b>	<b>74.004</b>
<b><i>E<sub>H</sub></i></b>	<b>61.777</b>	<b>76.604</b>
<b><i>σ<sub>V</sub></i></b>	<b>0.323</b>	<b>0.136</b>
<b><i>σ<sub>R</sub></i></b>	<b>0.429</b>	<b>0.158</b>
<b><i>σ<sub>H</sub></i></b>	<b>0.374</b>	<b>0.147</b>
<b><i>B<sub>H</sub>/G<sub>H</sub></i></b>	<b>3.63841</b>	<b>1.0813</b>
<b><i>A<sub>B</sub></i></b>	<b>0.312056</b>	<b>0.301828</b>
<b><i>A<sub>G</sub></i></b>	<b>45.9541</b>	<b>4.27635</b>
<b><i>A''</i></b>	<b>8.50906</b>	<b>0.452794</b>

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:  $B_H (CdSiP_2) > B_H(CdSiAs_2)$ . 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 ( $\sigma$ ) 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  $\sigma$  sont respectivement de 0,25 et 0,50 [32]. Il convient de noter que les valeurs obtenues de  $\sigma$  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  $\sigma$  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].

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

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

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 :

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

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

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 tétragonaux 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  $n // c$ ). 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 tétragonal :

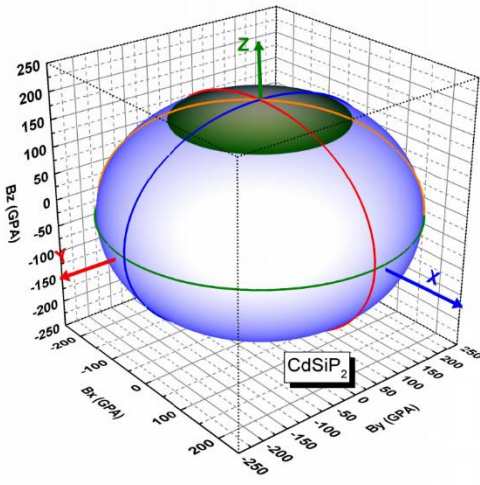
$$E = \frac{1}{S_{11} - (S_{11} - S_{33})n_3^4 - 2(S_{11} - S_{13})(n_1^2 n_3^2 + n_2^2 n_3^2) - (2S_{11} - 2S_{12} - S_{66})n_1^2 n_2^2} \quad (III. 35)$$

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).

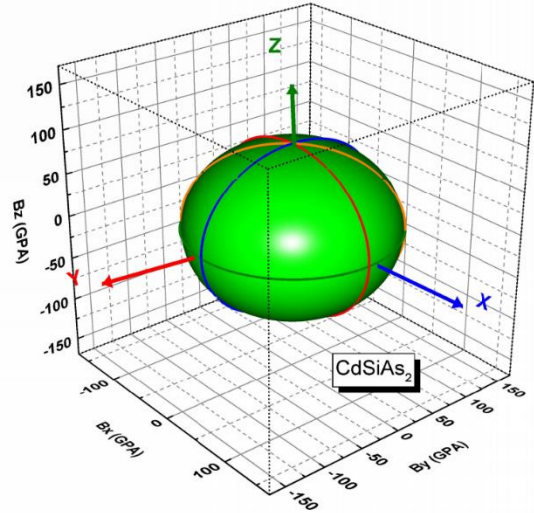
L'équation (III-33) définit une surface tridimensionnelle, et la distance entre l'origine des coordonnées et la surface est égale à la compressibilité linéaire dans une direction spécifique. Comme la compressibilité linéaire du système cubique est isotrope, elle a une forme sphérique.

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).

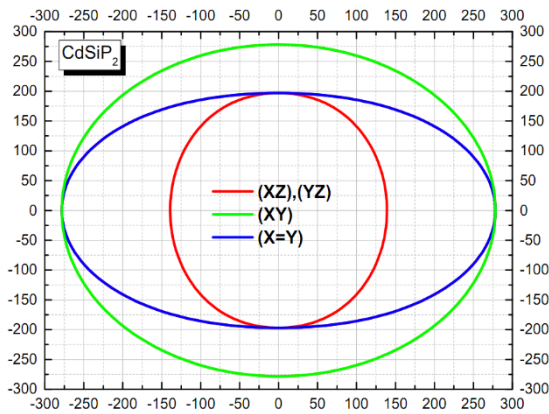
La figure (III.15) illustre le module de Young anticipé en fonction de l'orientation pour le  $CdSiP_2$  et le  $CdSiAs_2$  en utilisant les constantes de conformité élastique.



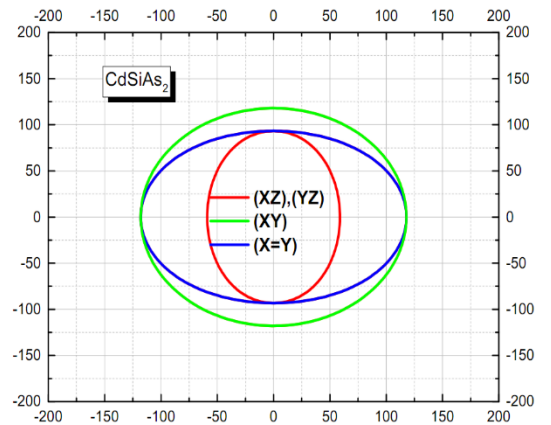
(a)



(b)

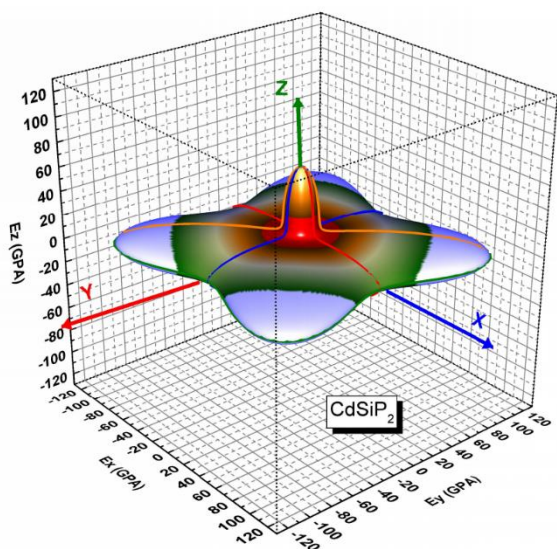


(c)

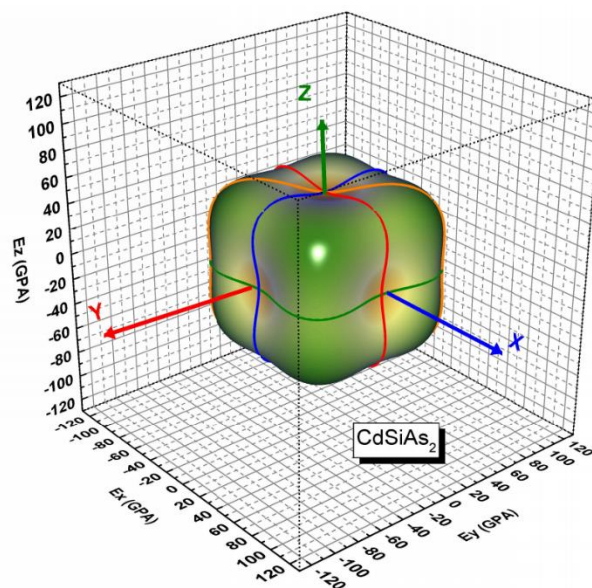


(d)

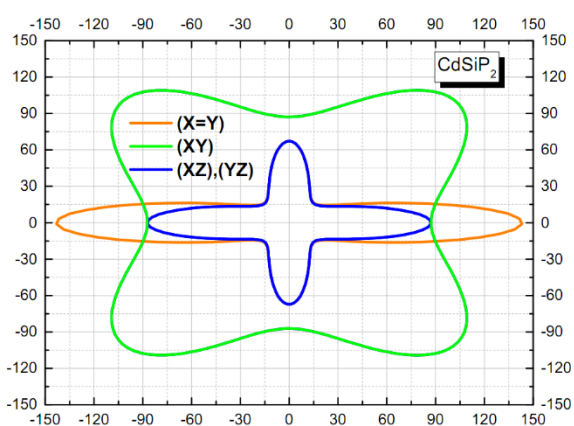
**Figure (III.14) :** (a) et (b) représentent la compressibilité linéaire en fonction de l'orientation du  $CdSiP_2$  et du  $CdSiAs_2$  respectivement. (c) et (d) représentent les projections de compressibilité linéaire dans différents plans pour  $CdSiP_2$  et  $CdSiAs_2$  respectivement.



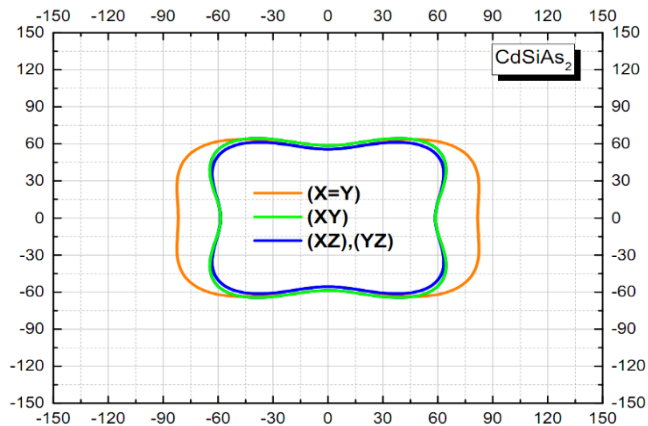
(a)



(b)



(c)



(d)

**Figure (III.15) :** (a) et (b) représentent la surface 3D du module d'Young pour (a)  $\text{CdSiP}_2$  et (b)  $\text{CdSiAs}_2$ , (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 ( $\theta_D$ ), calculer pour les composer  $CdSiAs_2$  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 ( $\theta_D$ ) 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 ( $\theta_D$ ) peut être calculée à l'aide de la  $v_m$  :

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

Où  $h, k_B, N_a, \rho$  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  $\underline{M}$ , 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 :

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

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

**Tableau (III.8) :** Valeurs de la vitesse du son longitudinale, transversale et moyenne ( $V_l$ ,  $V_t$ ,  $V_m$ , en m/s) et température de Debye ( $\theta_D$  en K) pour les composés ternaires de  $CdSiP_2$  et  $CdSiAs_2$  en utilisant l'approximation LDA.

Composés	$V_t$	$V_l$	$V_m$	$\theta_D$
$CdSiP_2$	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 Plane 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. Wahkiewicz, 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 structurels 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  $\Gamma$ , 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  $\text{CdSiP}_2$  and  $\text{CdSiAs}_2$ , 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  $\Gamma$  point.  $\text{CdSiP}_2$  has the highest elastic constant and bulk modulus, and  $\text{CdSiAs}_2$  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,  $\text{CdSiP}_2$  and  $\text{CdSiAs}_2$  are isotropic, although their Young's modulus is anisotropic. In general,  $\text{CdSiP}_2$  and  $\text{CdSiAs}_2$  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  $\text{CdSiP}_2$  et  $\text{CdSiAs}_2$  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  $\Gamma$ .  $\text{CdSiP}_2$  a la constante élastique et le module de masse les plus élevés, et  $\text{CdSiAs}_2$  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,  $\text{CdSiP}_2$  et  $\text{CdSiAs}_2$  sont isotropes, bien que leur module de Young soit anisotrope. Généralement,  $\text{CdSiP}_2$  et

CdSiAs<sub>2</sub> 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 CdSiAs<sub>2</sub> و CdSiP<sub>2</sub> باستعمال دالة الكثافة و ذلك باستعمال تقريبات دالة الموضع (LDA) و كذا التدرج المعمم (GGA). تأثير تعويض الذرة As ب P كان واضحاً على 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  $\Gamma$ . بالنسبة للخصائص المرنة قيم ثوابت المرونة للمركب CdSiP<sub>2</sub> اكبر من CdSiAs<sub>2</sub> من جهة اخري وجدنا ان الانضغاطية متعلقة بثوابت المرونة و بصفة عامة المركبات CdSiAs<sub>2</sub> و CdSiP<sub>2</sub> 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 المناخي في الاستقطاب الضوئي وكذا للاستعمال في المركبات الكهروضوئية. نحن نستخدم نظرية الكثافة الوظيفية لدراسة الجوانب الهيكلية والإلكترونية والبصرية والميكانيكية لـ CdSiAs<sub>2</sub> و CdSiP<sub>2</sub> 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 جيداً 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 CdSiP<sub>2</sub> على أعلى معامل مرونة ثابت ومعامل كتلة، ويحتوي CdSiAs<sub>2</sub> 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

**Calculations of the structural, electronic, optical, and elastic parameters of  
 $CdSiX_2$  ( $X= P, As$ ) compounds based on first-principles theory**

**H. Tiouiri<sup>1,2</sup>, H. Baaziz\*<sup>1,2</sup>, T. Ghellab<sup>1,2</sup> and Z. Charifi<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup> *Department of Physics, Faculty of Science, University of M'sila, 28000 M'sila, Algeria*

<sup>2</sup> *Laboratory of Physics and Chemistry of Materials, University of M'sila, Algeria*

**Abstract**

We used density functional theory to investigate the structural, electronic, optical, and mechanical aspects of the chalcopyrites  $CdSiP_2$  and  $CdSiAs_2$  using both the generalized gradient approximation and the local density approximation. The substitution of  $As$  for  $P$  altered the lattice constants, elastic constants, and dielectric characteristics considerably. Our theoretical calculations correspond reasonably well with experimental data and other theoretical computations. The results of the electronic band structure analysis indicate that all of the compounds investigated are semiconductors with direct bands located at the  $\Gamma$  point.  $CdSiP_2$  possesses the highest elastic constants and bulk modulus, whereas  $CdSiAs_2$  has the highest values of shear modulus and Young's modulus. Moreover, specific focus is also given to obtaining the orientation-dependent linear compressibility and Young's modulus. In bulk,  $CdSiP_2$  and  $CdSiAs_2$  are isotropic, although their Young's modulus is anisotropic. Additionally, the optical response of the compounds was examined in the energy range of 0 eV to 14 eV in terms of dielectric functions, optical reflectivity, refractive index, extinction coefficient, optical conductivity, and electron energy loss. The computed optical results indicate that all compounds exhibit optical polarization anisotropy, making them suitable for optoelectronic devices.

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

Corresponding author: e-mail baaziz\_hakim@yahoo.fr

## 1. Introduction

There are two primary considerations when selecting a material for optoelectronics: light emission and photovoltaic or photoelectric effect [1]. A direct-gap semiconductor should be used in a light source with a higher oscillator strength in the first direct transition. The bandgap energy of the substances used to build the  $p$ - $n$  junction dictates the spectrum of light and thus its color. When  $GaAs$  is utilized in electronic devices, for example, those that function in both the red and infrared wavelengths [1]. Because of the fullness of the sun and its reliability as an energy source [2], at the moment, photovoltaic solar energy converters are garnering a lot of attention. To absorb visible light, photovoltaics requires a substance that absorbs light well, and, as a result, a large direct gap (about 1.4 eV)[3].

It has been difficult for solar cells to be widely used in everyday life because of their high cost and low efficiency. Nevertheless, research has been focused on developing novel photovoltaic materials and production techniques. Amorphous or crystalline silicon and cadmium telluride ( $CdTe$ ), as well as I-III-VI<sub>2</sub> chalcogenides, are the most frequently utilized materials for photovoltaic applications[1]. The latter semiconductors have been extensively explored in recent years, with particular emphasis on  $CuInSe_2$  (band gap approximately 1.0 eV), which is already being employed in high-efficiency solar cells due to its high absorption capacity[4]. For the production of thin-film solar cells with a maximum efficiency of 20%, it is used in solutions based on  $CuGaSe_2$  crystals (it has an approximate band gap of 1.7 eV). This material is easily produced via electrochemical deposition[5].

Meanwhile, it's intriguing to discover additional materials with comparable qualities that also have an ideal band gap for increased device efficacy. One such option is II-IV-V<sub>2</sub> compounds, which are ternary analogs of III-V binaries in which elements from groups II and IV are substituted for those from group III. In the majority of III-V semiconductors, such substitution results in a distorted  $1 \times 1 \times 2$  supercell of the sphalerite structure, referred to as a chalcopyrite structure, similar to that of  $CuInSe_2$ . Due to the decrease in symmetry and the different arrangements of cations in these configurations, the ratio  $c/a$  typically differs from 2, and  $u$  deviates from the optimal value of  $1/4$ , which might also result in novel essential electronic, transport, and optical properties of the materials[6]. When the II, IV, and V elements are considered, the II-IV-V<sub>2</sub> class of semiconductors is quite diverse. Nonetheless, when selecting compounds that are suited for specific applications, it is possible to limit the range of materials to a few. We are searching for stable materials with a formation enthalpy of less than -1 eV for solar cells, which eliminates a huge number of  $N$ - or  $C$ -based compounds[7,

8]. The most thoroughly researched materials are those with  $Zn$  or  $Cd$  in the II type atom site, both of which are theoretically and empirically possible [9, 10]. In contrast to them, only a small amount of research has been conducted on chalcopyrites containing magnesium. (with the exception of  $MgSiP_2$  being studied), and there is no experimental evidence for  $Be-IV-V_2$  complexes, despite the fact that theoretical simulations indicate they are of interest for spintronics because of their magnetic characteristics, which were achieved via doping with 3d transition metals [11, 12].

The compounds of chalcopyrite and related solid solutions have sparked great attention. as a result of their prospective technical applications, which include solar photovoltaic cells [13], optical devices that are nonlinear [14], and others. Chalcopyrites are tetragonal semiconductors that are not centrosymmetric (space group  $I\bar{4}2d$ ) with ternary diamond-like crystal structures. Chalcopyrite semiconductors are classified into two types:  $A^{II}B^{IV}X^{VI}_2$  ( $A^{II} = Cd, Zn, Hg$ ;  $B^{IV} = Si, Ge, Sn$ ; and  $X^{VI} = P, As, Sb$ ) and  $A^IB^{III}X^{VI}_2$  ( $A^I = Cu, Ag$ ;  $B^{III} = Fe, Al, Ga, In, Ti$ ; and  $X^{VI} = S, Se, Te$ ), [15]. Chalcopyrite is structurally related to zinc blende, which is well-known [16]. The cation that is divalent in the  $A^{II}X^{VI}$  zinc blende is replaced alternatively by cations that are monovalent and trivalent, forming chalcopyrite's crystal structure. As a result, each anion is coordinated tetrahedrally by two  $A^I$  and two  $B^{III}$  cations, while each cation is coordinated tetrahedrally by four anions. The existence of two different cations, on the other hand, results in two unequal bond distances,  $R_{A-X}$  and  $R_{B-X}$ , it leads in the addition of two structural properties above zinc blende's: (1) the chalcopyrite lattice is deformed tetragonally by a distortion value of  $\eta = c/2a$  that can differ from the one in zinc blende, and (2) the anions are shifted from their ideal position in the tetrahedron by a factor of  $|u-1/4|$ , where  $u$  denotes the anion's x coordinate. Although the structural changes are minor in comparison to the zinc blende, they have a significant effect on the band structure and, consequently, the physical features. For instance, hybridization between  $d$  and  $p$  ions and anion displacement in the  $Cu$ -based  $A^IB^{III}X^{VI}_2$  chalcopyrite's band gaps are smaller than those of the binary zinc blende analogs [17, 19]. Even though some constituents of the chalcopyrite class and their analogues have previously been shown to have unusual physical features [13, 14], research on these substances is continuing to uncover further valuable qualities [20, 21].

One of the most promising ideas in the hunt for new thermoelectric materials is the phonon-glass, electron-crystal notion [13, 14], which envisages materials having the electron conductivity and mobility of crystalline materials but the thermal conductivity and mobility of a glass or amorphous solid. At increased temperatures, the finding of a significant figure of merit  $ZT$  for skutterudites and clathrates that are filled corroborated this theory [23, 24]. By

and large, these well-characterized thermoelectric materials exhibit small band gaps and a greater degree of mobility[23, 25-28].As a consequence, narrow-bandgap semiconductors have lower Seebeck coefficients ( $S$ )than wide-bandgap semiconductors. The quest for thermoelectric materials is redirected in this work to  $Cd$ -based chalcopyrites with relatively small band gaps.

Our research focuses on  $A^{II}B^{IV}X^{V}_2$  ( $A^{II} = Cd$ ;  $B^{IV} = Si$ ; and  $X^V = P, As$ ) compounds and presents the findings of *ab initio*computations of their structural, electronic, mechanical, and opticalproperties.

## 2. Calculation details

The computations provided in this section were conducted using the full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method [29] in principles of density functional theory (DFT) [30,31], according to the implementation in the WIEN2K source code [32].Due to the FP-LAPW method, Kohn–Sham orbitals can therefore incorporate atomic-like orbitals inside muffin-tin (MT) atomic spheres, as well as plane waves within interstitial zones. The Kohn–Sham equations were calculated for the exchange-correlation (XC) potential using the local density approximation, LDA [33], and the Perdew, Burke, and Ernzerhof generalized gradient approximation (GGA) [34].In addition, to compute electronic and optical properties, the modified Becke–Johnson potential (mBJ) [35] is used in conjunction with GGA.In the atomic spheres, the valence wave functions were expanded to  $l= 10$  partial waves.

There was a plan-wave expansion with  $R.M.T \times K_{max} = 9$  utilized for all systems studied in the interstitial zones, where R.M.T is the smallest *Muffin-Tin* sphere radius and  $K_{max}$  is the largest plane-wave expansion  $K$  vector magnitude.The potential and charge density have been Fourier expanded up to  $G_{max} = 12(\text{Ryd})^{1/2}$ , and the R.M.T (*Muffin-Tin* radii) for  $Cd$ ,  $Si$ ,  $P$ , and  $As$  are assumed to be 2, 1.99, 1.98, and 1.99 a.u.The modified tetrahedron approach [36] was used to integrate within the Brillouin zone (BZ) using a dense mesh of 1000 equally distributed  $k$ -points in which the total energy converges to less than  $10^{-4}$  Ry.While the denser 20,000  $k$  points were constructed to calculate the optical and thermoelectric properties.To facilitate comparison, among the most researched III–V semiconductors, the electronic and optical characteristics ( $GaAs$  and  $GaP$ ) were estimated using the same computational approach as those of some  $A^I B^{III} X^{VI}_2$ chalcopyrites.

### 3. Results and discussions

#### 3.1. Description of the Structure

According to experimental results, we consider the ternary compounds  $A^{II}B^{IV}X^V_2$  ( $A^{II} = Cd$ ;  $B^{IV} = Si$ ; and  $X^V = P, As$ ) in the tetragonal chalcopyrite lattice with a body-centered symmetry (space group  $I\bar{4}2d$ ) with a unit cell composed of eight atoms, the lattice constant  $a$ , which is identical to the cubic zinc blende structure's lattice constant, the  $c/a$  ratio, and the internal displacement parameter  $u$  which indicates how the anion sub-lattice is distorted as a result of its surroundings. Wyckoff positions  $4a$  (0.0.0.0),  $4c$  (0.0.0.5), and  $8d$  ( $u, 0.25.0.25$ ) are occupied by  $A^{II}$ ,  $B^{IV}$ , and  $X^V$  atoms, respectively. According to figure 1, there are four  $X^V$  anions surrounding each  $A^{II}$  and  $B^{IV}$  cation and two  $A^{II}$  and two  $B^{IV}$  cations surrounding each  $X^V$  anion. The lattice constants  $a$  and  $c$ , and also the value of the anion displacement  $u$ , are the three structural parameters that define the chalcopyrite lattice.

$$u = 0.25 + \left( d_{Cd-X}^2 - d_{Si-X}^2 \right), \quad X = P, As \quad (1)$$

Where  $d_{Cd-X}$  and  $d_{Si-X}$  represent the bond lengths between the relevant group's atoms.  $c/a = 2$  and  $u = 0.25$  in an ideal chalcopyrite structure. The greater the deviation between the ideal values of  $c/a$  and  $u$ , the greater the degree of tetragonal distortion [37, 38]. We estimated the energy at various volumes while maintaining  $c/a$  constant in our computations. The  $c/a$  ratio is optimized by graphing  $c/a$  vs. energy and keeping the volume constant. The parameter  $u$  is optimized by calculating the internal forces acting on atoms inside of the unit cell until they become insignificant using the MINI program included with the WIEN2K package. So, the compounds are totally relaxed for all volumes in this investigation by optimizing the force. The atomic coordinates of each compound are approximated using the LDA and GGA methods (see Table 1). Utilizing Murnaghan's equation of state, the total energy as a function of the unit cell volume is minimized [39]. Table 2 summarizes the computed equilibrium structural parameters ( $a$ ,  $c$ , and  $u$ ) of  $CdSiX_2$  ( $X=P, As$ ) compounds, the bulk modulus  $B$  and its pressure derivative  $B'$ , as well as the relevant theoretical and experimental data. The Landolt-Bornstein tables were used to calculate the experimental lattice constants and the distortion parameter  $u$  [9]. The lattice constants, the  $c/a$  ratio, and  $u$  are found to be in accord with previously published theoretical and experimental values. As we move from  $P$  to  $As$ , the lattice constants increase, whereas  $c/a$ ,  $u$ , and  $B$  decrease. As shown in Table 2, the deviation of the lattice parameters from the experiment is smaller for LDA calculations than for GGA

calculations. As a result, the LDA approximation is an excellent choice for investigating the structural features of  $CdSiP_2$  and  $CdSiAs_2$  compounds.

### 3.2. Electronic structure

Calculation of the band structures yields information about the electronic characteristics of  $CdSiP_2$  and  $CdSiAs_2$  compounds. The computed band structures of the compounds along the first Brillouin zone's high symmetry lines are shown in Figure 2 using mBJ-LDA approaches. The energy spectra of all examined chalcopyrite compounds are nearly identical in the small energy spectrum near the *Fermi* level, except for minor differences in features such as bandwidth and relative energy. The highest valence and lowest conduction bands are identical to those in  $GaAs$ . Table 3 contains the band gaps calculated using the LDA and the mBJ-LDA approaches, as well as additional theoretical and experimental results. For  $CdSiP_2$ , the highest of the valence band and the lowest of the conduction band are positioned at the  $\Gamma$  point. It is a direct band-gap material, making it suitable for optoelectronic devices. For  $CdSiAs_2$ , the highest point of the valence band is at  $\Gamma$  point and the lowest point of the conduction band is at point  $X$ . The band-gap of the compound is indirect ( $\Gamma \rightarrow X$ ). The band gap values produced using LDA are always smaller than those calculated using the mBJ-LDA methods. However, as will be demonstrated in greater detail, all of the methods used accurately reproduce the fundamental properties of the electronic and optical spectra. As shown in Table 3, the mBJ-LDA approximation produces findings that are in good agreement with experimental values. Additionally, our computed band-gap values correspond well with those derived by other theoretical methods. When  $P$  is exchanged for  $As$ , the band gap narrows.

According to ref [40], all of the  $Cd-B^{IV}X^V_2$  compounds studied had direct band gaps, as determined via mBJ-GGA calculations. According to GGA calculations,  $CdGeAs_2$  and  $CdSnAs_2$  are essentially gapless, although they exhibit band gaps of 0.57 and 0.26 eV, respectively, experimentally. The band gaps of the examined chalcopyrite compounds follow a consistent pattern: the energy gaps of  $P$ -containing compounds are bigger than those of  $As$ -containing compounds. A similar tendency may be observed for III-V semiconductors:  $GaP$  has a greater band gap than  $GaAs$ . The gaps between the IV group atoms ( $Si$ ,  $Ge$ ,  $Sn$ ) are the largest for most  $Si$ -containing materials and the smallest for equivalent  $Sn$ -containing materials. This can be explained in terms of the lattice constants and atomic radii of the constituent elements.

The comparison of theoretical band gaps for  $CdSiP_2$  and  $CdSiAs_2$  compounds to existing experimental data (see Table 3) demonstrates that the mBJ-LDA exchange-correlation potential allows for a far more accurate prediction of band gap values than traditional LDA calculations. Thus, the optical parameter spectra were determined within mBJ-LDA.

The isostructural ternary compounds' electronic band spectra and total DOS show that they are all semiconductors. Figure 3 shows the projected DOS spectra calculated by mBJ-LDA for the studied compounds to better understand the nature of the interatomic interactions. The low-lying valence bands, which range between approximately -6.0 and -9.0 eV, are dominated by localized  $d$  states of  $Cd$  atoms,  $s$  states of  $Si$  atoms, and  $s$  and  $p$  states of  $X$  ( $X=P, As$ ) atoms. The valence bands, which span around -6.0 eV to the *Fermi* level, are generated primarily by the interaction of  $Si$   $p$ -orbitals with  $p$  orbitals of  $X$  ( $X=P, As$ ) atoms, with some admixture of  $Cd$   $p$ -orbitals. The conduction bands at the *Fermi* level are primarily constituted of strongly interacting  $p$ -orbitals of  $Si$  and  $X$  ( $X=P, As$ ) atoms.

$GaAs$  has similar characteristics in terms of total and partial DOS. The valence bands at the *Fermi* level are primarily constituted of  $Ga$  and  $As$  atoms'  $4p$  orbitals, resulting in very identical partial DOS spectra to those found in  $ZnGeAs_2$ . The lowest conduction bands are created by the hybridization of  $Ga$   $4p$ -states with  $As$   $4p$ -states. Up to roughly 4 eV, the  $Ga$ - $4s$  curve virtually duplicates the shape of the  $As$ - $4p$  curve. Consequently, the  $d$  orbitals of II group atoms (if they exist) have no effect on the band gap character of chalcopyrite type  $A^{II}B^{IV}X^{V}_2$  ( $A^{II} = Cd, Zn, Hg$ ;  $B^{IV} = Si, Ge, Sn$ ; and  $X^V = P, As, Sb$ ) semiconductors, as these orbitals are strongly confined and form valence bands well below the *Fermi* level [40].

### 3.3. Optical properties

Optical properties of solids are frequently characterized in terms of the complex dielectric function  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ , which is connected to photon-electron interaction. In the long wavelength limit, the imaginary component  $\varepsilon_2(\omega)$  of the dielectric function was determined directly from the electronic structure computation by combining the density of states and optical matrix elements. The Kramers–Kronig equation can be used to determine the real part  $\varepsilon_1(\omega)$  of the dielectric function from the imaginary part. Knowing both the real and imaginary parts of the dielectric function enables the computation of other critical optical parameters such as the refractive index  $n(\omega)$  and the extinction coefficient  $k(\omega)$ , which are defined by the following relationships:

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

$$k(\omega) = \left( \frac{1}{\sqrt{2}} \right) \left[ \sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad (3)$$

In order to fully describe the optical properties of tetragonal crystal structures, we require two tensor components (parallel and perpendicular to the  $c$ -axis, respectively). There are materials that can be employed as light emitting compounds that have large absorption coefficients and a direct band gap.

For the energy range of 0–14 eV, Figure 4 illustrates the predicted real component of the dielectric function for  $CdSiP_2$  and  $CdSiAs_2$  chalcopyrite. According to figure 4,  $\varepsilon_1(\omega)$  increases with increasing energy for both of the examined compounds and reaches a maximum value of  $\varepsilon_{1xx}(\omega)$  at around 2.78 eV for  $CdSiP_2$  and 2 eV for  $CdSiAs_2$ , after which it lowers to zero at roughly 5.07 eV for  $CdSiP_2$  and 4.69 eV for  $CdSiAs_2$ , after which it approaches a negative minimum value. Due to the negative readings for  $\varepsilon_1(\omega)$ , it can be concluded that the compounds exhibit metallic properties in this energy range. As energy is increased,  $\varepsilon_1(\omega)$  increases and exhibits a steady state behavior for both materials at high energy limits. As a result, the substances will be transparent to incident photons of high energy. The optical spectra of  $CdSiP_2$  and  $CdSiAs_2$  display anisotropy in two directions (along the basal plane and  $c$ -axis) with a very slight difference in the static limit in the mBJ-LDA approach (0.85 and 0.53 for  $CdSiP_2$  and  $CdSiAs_2$ , respectively). Peaks decrease in energy as one moves from  $As$  to  $P$ . Table 4 shows the estimated static parallel and perpendicular components of the real dielectric function. We see that a narrower energy gap results in a greater  $\varepsilon_1(0)$  value. This is explicable in terms of the Penn formula [41].

Figure 5 illustrates the imaginary component of the dielectric constant  $\varepsilon_2(\omega)$ . The optical spectrum is mostly composed of contributions from the upper valence bands to the bottom conduction bands. For the  $CdSiP_2$  and  $CdSiAs_2$  structures, the optical absorption edge of  $\varepsilon_{2zz}(\omega)$  is located at approximately 1.18 eV and 0.82 eV for each. The valence and conduction bands separate at this point  $\Gamma$  ( $\Gamma_v \rightarrow \Gamma_c$ ), for  $CdSiP_2$ , which is the limit for direct optical transition between the maximum and minimum bands. For  $CdSiAs_2$ : the valence band and conduction band separate at the direction ( $\Gamma_v \rightarrow X_c$ ), which is the limit for indirect optical

transition between the maximum and minimum bands. This is what is referred to as the fundamental absorption peak. The crucial points determined are highly correlated with the band-gap values determined. Whenever a substance is transparent,  $\varepsilon_2(\omega)$  is equal to 0 but, after absorption begins, it becomes non-zero.

Figure 6 illustrates the computed refractive index. Uniaxial materials have two distinct refractive indices: extraordinary (parallel component of refractive index denoted by  $n_{zz}$ ) and ordinary (perpendicular component of refractive index denoted by  $n_{xx}$ ). The difference ( $\Delta n = n_{zz} - n_{xx}$ ) is referred to as the medium's birefringence.  $CdSiP_2$  and  $CdSiAs_2$  exhibit anisotropic refractive index spectra ( $\Delta n(0 \text{ eV}) = 0.11$  and  $0.13$ , respectively, in the mBJ-LDA-approach). Components  $n_{xx}$  and  $n_{zz}$  increase in energy beyond the zero-frequency limit and attain maximum values in the visible region for the two substances before decreasing with an increase in energy further. Table 4 lists the experimental and theoretical results for the refractive index and birefringence static components. Increased refractive index can be achieved by replacing  $Si$  with  $P$ .

Figure 7 depicts the spectra of parallel ( $k_{zz}$ ) and perpendicular ( $k_{xx}$ ) photon energy-dependent extinction coefficients for the investigated substances. The extinction coefficient reaches its maximum value at energies where the real part of the dielectric function equals 0. Table 4 contains the static values for the extinction coefficient. With increasing energy, the extinction coefficient decreases.

The lowest energy value of photons absorbed by a semiconductor is defined by the band gap  $E_g$ . Direct-gap semiconductors are needed for photovoltaics, as are materials with large band gaps (greater than 1.22 eV), low reflectance, and high absorption coefficients that absorb the majority of the visible light spectrum [3]. On the other hand, compounds having a band gap greater than 1.5 eV, may absorb less visible light. Chalcopyrite  $CdSiX_2$  ( $X=P, As$ ) compounds can be employed for photovoltaics, therefore the spectra of reflection and absorption were calculated and discussed.

In the infrared range, the reflectance of  $CdSiP_2$  and  $CdSiAs_2$  began at 26.9 and 30.08 percent, respectively. For low energies, Figure 8 shows that the reflectivity increases; then reaches a main peak at 13.56 eV for  $CdSiP_2$  and 7.17 eV for  $CdSiAs_2$ , respectively. The compound  $CdSiP_2$  exhibits the maximum reflectivity, followed by  $CdSiAs_2$ .

The examined absorption coefficient  $I(\omega)$  is plotted as a function of energy in Figure 9.  $I(\omega)$  increases substantially at low energies until it reaches a maximum in the UV region, at which point it lowers.  $CdSiP_2$  exhibits a strong peak at 6.97 eV, while  $CdSiAs_2$  exhibits a peak

at 6.56 eV.  $CdSiP_2$  has a larger absorption coefficient than  $CdSiAs_2$ . Due to the broad absorption band and high absorption intensity of these materials, they may be attractive for optoelectronics.

The optical conductivity spectrum is depicted in Figure 10. This spectrum has multiple peaks that correlate to interband transitions. At 4.50 eV,  $CdSiAs_2$  exhibits sharp edges, whereas  $CdSiP_2$  exhibits sharp edges at 4.96 eV (UV region). The optical conductivity of  $CdSiAs_2$  is greater than that of  $CdSiP_2$ .

Finally, the dielectric function can be utilized to calculate the energy loss function. We previously used the expression to denote it [42-43]. Figure 11 illustrates a large energy loss for  $CdSiP_2(CdSiAs_2)$  in the 11-13 eV (15-19 eV) region. The energy level is around 16.77 eV and 12.77 eV at its maximum for  $CdSiAs_2$  and  $CdSiP_2$  respectively.  $CdSiAs_2$  loses the greatest energy, followed by  $CdSiP_2$ .

### 3.4. Elastic properties

Elastic constants  $C_{ij}$  controls the crystal's elasticity and how it reacts to forces applied from outside. Fundamental features like interatomic bonds, equations of state, phonon spectra, etc. may all be predicted from first-principle ground-state total energy calculations, and these are all strongly connected to each other. Six distinct elastic constants ( $M = 6$ ) exist for tetragonal systems:  $C_1$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{44}$ , and  $C_{66}$ . We need to know how energy changes as a function of strain for specific deformations in order to get an accurate estimate of elastic constants. Deformations are chosen to maximize the symmetry of the stressed systems [44]. Force-driven optimization of the internal cell geometry is one of the features of the WIEN2K package that makes this process easier. The elastic properties were carried out using the LDA approximation. Table 5 lists the calculated elastic moduli of  $CdSiX_2$  ( $X = P$  and  $As$ ) compounds. Because of the need for mechanical stability in these systems, the elastic constants must comply with the following restrictions:

$$\begin{cases} C_{11} > 0, C_{33} > 0, C_{44} > 0, C_{66} > 0, C_{11} > |C_{12}|, \\ C_{11}C_{33} > C_{13}^2 \\ (C_{11} + C_{12})C_{33} > 2C_{13}^2 \end{cases} \quad (4)$$

These materials are mechanically stable, according to these criteria. Positive readings for all six independent elastic constants imply that all of the materials are stable in this phase (see Table 5). As illustrated in the table 5, the elastic constant values rise in the following order:  $C_{ij}(CdSiP_2) > C_{ij}(CdSiAs_2)$  except for the value of  $C_{44}$ . As the size of the anion atom decreases from  $P$  to  $As$ , these values decrease as well. For each compound, the c-axis is more

compressible than the  $a$ -axis, which is seen by  $C_{11}$  being greater than  $C_{33}$ . Additionally,  $C_{44}$  is less than  $C_{66}$ , signifying that shearing in the (001) plane is easier than shearing in the (100) plane.

Numerous relevant mechanical parameters, including the bulk modulus  $B$ , the shear modulus  $G$ , the Poisson's ratio,  $\sigma$ , and anisotropy factors, were predicted using the elastic constants. In table 6, the subscripts "V", "R" and "H" denote the Voigt, Reuss, and Hill approximations, respectively. The bulk modulus quantifies the resistance of a solid to volume change when its shape remains constant[45]. Bulk modulus increases in the following order for these compounds:  $B_H(CdSiP_2) > B_H(CdSiAs_2)$ . We find that the bulk modulus computed from the elastic constants within the Voigt–Reuss–Hill approximation[46-48] agrees with the total energy minimization calculations for each compound (Table 2).

The shear modulus, a property of materials that indicates their resistance to shape changes, is more relevant to hardness[45], and a high shear modulus is mostly owing to the presence of a bigger  $C_{44}$ . The mechanical qualities of a material are often divided into two categories based on their  $B/G$  ratio, brittle and ductile[49]. If this ratio is less than 1.75, the material is brittle. However, if it is greater than 1.75, as in these compounds, the material is ductile. As shown in Table 6, the  $B/G$  ratio obtained for  $CdSiP_2$  was greater than 1.75, indicating that it is ductile, but the  $B/G$  ratio calculated for  $CdSiAs_2$  was less than 1.75, indicating that it is brittle.

The Poisson's ratio ( $\sigma$ ) reveals more about the bonding forces' properties than any other elastic constant. For central forces in solids, the lower and higher limits of the Poisson's ratio  $\sigma$  are 0.25 and 0.50, respectively[50]. It should be noted that the obtained values of  $\sigma$  for  $CdSiP_2$  range between 0.323 and 0.429, indicating that interatomic forces play a significant role in this compound. The Poisson's ratio  $\sigma$  is less than 0.25 for  $CdSiAs_2$ , indicating that the forces are not completely central, or that the chemical bonds are a mixture of ionic and covalent.

Additionally, shear anisotropy is of interest, as it is a significant feature that indicates the degree of elastic anisotropy present in a solid. Table 5 summarizes our calculated results. The shear anisotropy factors  $A_1$  in the {100} plane and  $A_2$  in the {001} plane for tetragonal structure are obtained by the following equations[44,50-51]:

$$A_1 = 4C_{44} / (C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) \quad (5)$$

$$A_2 = 2C_{66} / (C_{11} - C_{12}) \quad (6)$$

According to the computed anisotropy factors in Table 5, these compounds exhibit anisotropy in both the 100 and 001 planes of this crystal structure. Additionally, it is demonstrated that the  $c$ -axis shear anisotropy factor for  $CdSiAs_2$  is less than the  $a$ -axis shear

anisotropy factor. Whereas the shear anisotropy of the  $CdSiP_2$  compound is significantly larger along the  $c$ -axis than along the  $a$ -axis.

Additionally, we determined the percentage elastic anisotropy of polycrystalline materials, expressed as  $A_B = (B_V - B_R) / (B_V + B_R) \times 100$  for compressibility and  $A_G = (G_V - G_R) / (G_V + G_R) \times 100$ , for shear[51-53].

Table 6 illustrates the computed values for  $A_B$  (in percent) and  $A_G$  (in percent). As the  $X$  atom is changed from  $P$  to  $As$ , the obtained values of  $A_B$  (in percent) and  $A_G$  (in percent) decrease. Additionally, the values of  $A_B$  for the compounds  $CdSiP_2$  and  $CdSiAs_2$  are approximately 0.30 to 0.31, showing that these compounds are slightly isotropic in compressibility, as a value of 0% indicates elastic isotropy and 100% indicates the greatest elastic anisotropy. We conclude from these findings that these compounds display a high degree of elastic anisotropy in shear but a low degree of elastic anisotropy in compression.

The universal anisotropy index ( $A^U$ ) is another significant elastic anisotropy factor[54], which is computed using the equation  $A^U = 5 \frac{G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6$ . When  $A^U$  equals zero, elastic isotropy exists; when  $A^U$  deviates from zero, elastic anisotropy exists. Our results indicate that these compounds exhibit elastic anisotropy for all functionalities tested.

The analysis detailed above is insufficient to accurately define a crystal's elastic characteristics. Linear compressibility and the reciprocal of Young's modulus with different orientations should be used in practice when making surface structures.

Tetragonal systems have the following linear compressibility:

$$\beta = (S_{11} + S_{12} + S_{13}) - n^2 (S_{11} + S_{12} - S_{13} - S_{33}) \quad (7)$$

Where  $n$  denotes the direction of the unit vector ( $n^2 = 0$  for  $n \perp c$  and  $n^2 = 1$  for  $n \parallel c$ ). As a consequence, linear compressibility is rotationally symmetric around the unique axis of  $c$  in uniaxial materials.

The reciprocal of the Young's modulus  $E$  in the direction of the unit vector  $n_i$  is written as [55] in the tetragonal system:

$$E = \frac{1}{S_{11} - (S_{11} - S_{33})n_3^4 - 2(S_{11} - S_{13})(n_1^2 n_3^2 + n_2^2 n_3^2) - (2S_{11} - 2S_{12} - S_{66})n_1^2 n_2^2} \quad (8)$$

$CdSiP_2$  and  $CdSiAs_2$  linear compressibility are evaluated using the theoretical elastic constants shown in Figure 12. Equation (7) defines a three-dimensional surface, and the distance between the coordinate origin and the surface equals the linear compressibility in a

specific direction. Because the linear compressibility of the cubic system is isotropic, it has a spherical shape. Fig. 12's spherical shape demonstrates the isotropic nature of linear compressibility. For  $CdSiP_2$  and  $CdSiAs_2$ , the elastic anisotropy in the plane (XY) is larger than that in the plane (X=Y), suggesting that the plane (XY) is superior, while the linear compressibility is isotropic in the (XZ), and (YZ) planes.

Figure 13 illustrates the anticipated orientation-dependent Young's modulus for  $CdSiP_2$  and  $CdSiAs_2$  using elastic compliance constants. Equation (8) defines a three-dimensional closed surface whose distance from the origin of coordinates to the surface equals Young's modulus in the chosen direction. If this surface were perfectly isotropic, it would have a spherical shape. Nonetheless, this is not the case. Young's modulus surfaces for  $CdSiP_2$  and  $CdSiAs_2$  are categorically not spherical. Due to the distinct bonding properties between adjacent atomic planes, these two compounds exhibit a high degree of anisotropy. For the compound  $CdSiP_2$ , the elastic anisotropy in the (XZ), (YZ) and (X=Y) planes is greater than that in the (XY) plane, and the compound is less anisotropic in the plane (XY), whereas for the  $CdSiAs_2$  compound, the elastic anisotropy in the (X=Y) plane is greater than the elastic anisotropy in the planes (XZ), (YZ) and (XY). The elastic anisotropy in the (XZ), (YZ) is almost similar to that in the plane (XY). We have a slight superiority on the plane (XY).

Vibrational excitations occur solely as a result of acoustic vibrations at low temperatures. As a result, the Debye temperature ( $\theta_D$ ) can be calculated using the elastic constants rather than measured using the low temperature specific heat. Debye's temperature ( $\theta_D$ ) can be calculated using the average sound velocity  $v_m$  :

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left( \frac{3n}{4\pi} \left( \frac{N_a \rho}{M} \right) \right)^{\frac{1}{3}} v_m \quad (7)$$

Where  $h, k_B, N_a, \rho$  denotes the Planck's constant, Boltzmann's constant, Avogadro's number, and molecule density, respectively. The molecular weight of a molecule is denoted by  $\underline{M}$ , while the number of atoms in the molecule is denoted by  $n$ . In polycrystalline materials,

the average velocity is approximately given by:  $v_m = \left( \frac{1}{3} \left( \frac{2}{v_l^3} + \frac{1}{v_t^3} \right) \right)^{-\frac{1}{3}}$  where  $v_l$  and  $v_t$  are the

longitudinal and transverse elastic velocities, respectively, which may be calculated using the Navier equation:

$$v_l = \left( \frac{3B_H + 4G_H}{3\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \text{ and } v_t = \left( \frac{G_H}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (8)$$

The values of  $\rho$ ,  $v_l$ ,  $v_t$ ,  $v_m$  and  $\theta_D$  are provided in Table 7 for  $CdSiX_2(X=P, As)$  determined at zero pressure using LDA. Elastic compression waves (longitudinal waves) appear to propagate faster than elastic shear waves in this table (transverse waves). There is no data available in the literature to compare our findings to.

#### 4. Conclusion

We examined the structural, electronic, optical, and elastic parameters of the chalcopyrite's  $CdSiP_2$  and  $CdSiAs_2$  using the FP-LAPW approach based on DFT. The following is a summary of the acquired results:

The calculated equilibrium structural parameters ( $a$ ,  $c$ , and  $u$ ) of  $CdSiX_2(X=P, As)$  compounds, the bulk modulus  $B$  and its pressure derivative  $B'$ , are found to be in accordance with previously published theoretical and experimental values. As we move from  $P$  to  $As$ , the lattice constants increase, whereas  $c/a$ ,  $u$ , and  $B$  decrease.

The isostructural ternary compounds' electronic band spectra and total DOS show that they are all semiconductors with a direct band-gap at  $\Gamma$  point, making them suitable for optoelectronic devices. When  $P$  is exchanged for  $As$ , the band gap narrows.

The optical spectra  $\varepsilon_1(\omega)$  of  $CdSiP_2$  and  $CdSiAs_2$  display anisotropy in two directions, with a very slight difference in the static limit in the mBJ-approach. Peaks decrease in energy as one moves from  $P$  to  $As$ . The optical absorption edge of  $\varepsilon_{2zz}(\omega)$  is located at approximately 1.18 eV and 0.82 eV for each.  $CdSiP_2$  and  $CdSiAs_2$  exhibit anisotropic refractive index spectra. The compound  $CdSiP_2$  has a larger reflectivity, absorption coefficient followed by  $CdSiAs_2$ , whereas the optical conductivity of  $CdSiAs_2$  is greater than that of  $CdSiP_2$ .  $CdSiAs_2$  loses the greatest energy than  $CdSiP_2$ .

As the size of the anion atom decreases from  $P$  to  $As$ , the elastic constant values decrease as well. Bulk modulus increases in the following order for these compounds:  $B_H(CdSiP_2) > B_H(CdSiAs_2)$ . The  $B/G$  ratio obtained for  $CdSiP_2$  was greater than 1.75, indicating that it is ductile, but the  $B/G$  ratio calculated for  $CdSiAs_2$  was less than 1.75, indicating that it is brittle. For  $CdSiP_2$ , interatomic forces play a significant role in this compound, whereas for  $CdSiAs_2$ , the forces are not completely central.

The  $c$ -axis shear anisotropy factor for  $CdSiAs_2$  is less than the  $a$ -axis shear anisotropy factor. Whereas the shear anisotropy of the  $CdSiP_2$  compound is significantly larger along the  $c$ -axis than along the  $a$ -axis. As the  $X$  atom is changed from  $P$  to  $As$ , the obtained values of  $A_B$  (in percent) and  $A_G$  (in percent) decrease.  $CdSiP_2$  and  $CdSiAs_2$  are isotropic in bulk and anisotropic in Young's modulus.

## Acknowledgments

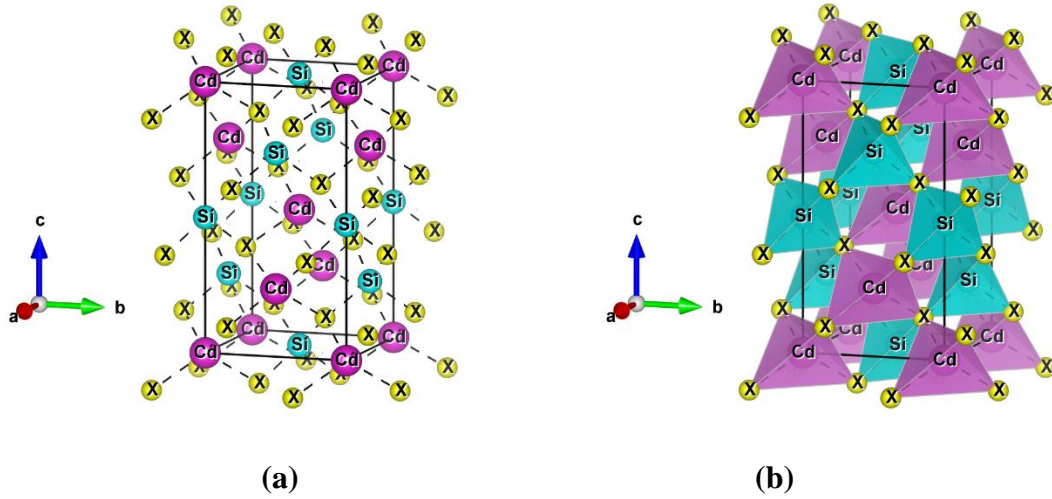
The authors (H. Tiouri, H. Baaziz, T. Ghellab, and Z. Charifi) would like to thank the general directorate for scientific research and technological development for their financial support during the realization of this work.

## References

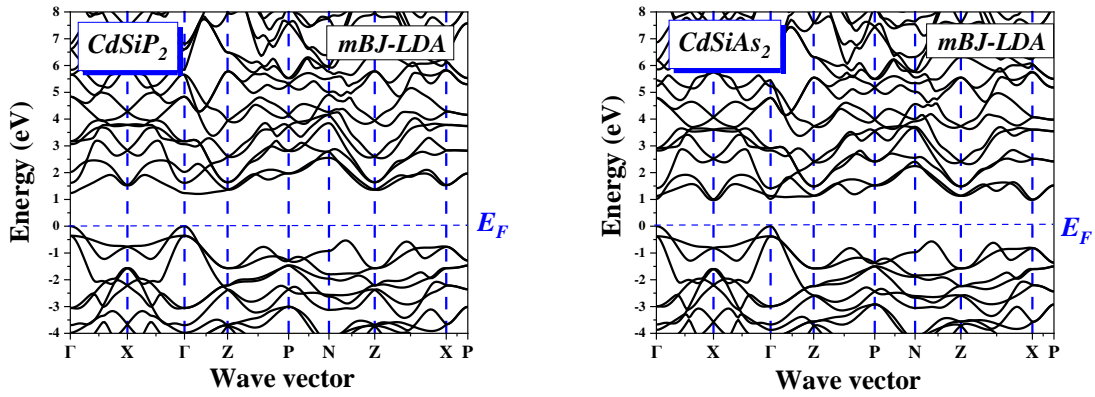
- [1]E. Rosencher and B.Vinter, *Optoelectronics* (Cambridge University Press, Cambridge, UK), (2002).
- [2]A. Luque, *J. Appl. Phys.* 110 (2011) 031301.
- [3]R. H. Bube, *Photovoltaic Materials* (Imperial College Press, London), (1998) 1–33.
- [4]W. N. Shafarman and L. Stolt, in *Handbook of Photovoltaic 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, *Thermoelectric: Basic Principles and New Materials Developments* (Springer, New York), (2001) 111-130.
- [29] O. K. Anderson, *Phys. Rev. B* 42 (1975)3060.
- [30] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136 (1964) 864.
- [31] W. Kohn and L. S. Sham, *Phys. Rev. A* 140 (1965) 1133.
- [32] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, wien2k. *An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties*, (2001).
- [33] J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 13244-13249.
- [34] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77(1996) 3865.
- [35] F. Tran and P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009) 226401.
- [36] P. E. Blöchl, O. Jepsen and O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 16223.
- [37] T. Ghellab, H. Baaziz, Z. Charifi, K. Bouferrache, M. A. Saeed and A. Telfah, *Mater. Res. Express* 6 (7) (2019) 075906.
- [38] 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.
- [39] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 30(1944) 5390.
- [40] V. L. Shaposhnikov, A. V. Krivosheeva, and V. E. Borisenko, *Physical Review B* 85 (2012) 205201.
- [41] D. R. Penn, *Phys. Rev.* 128 (1962) 2093.
- [42] T. Ghellab, Z. Charifi, H. Baaziz, Ş. Uğur, G. Uğur, and F. Soyalt, *Phys. Scr.* 91 (2016) 045804.

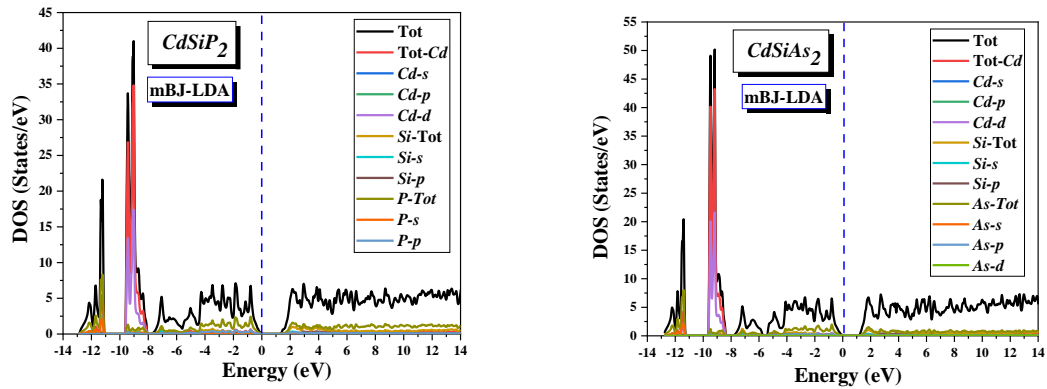
- [43] T. Ghellab, Z. Charifi, H. Baaziz, K. Bouferrache and B. Hamad, *Int J Energy Res.* (2019) 1–15.
- [44] L Shi, J Hu, Y Qin, Y Duan, LWu, X Yang and G Tang, *J. Alloys Compounds* 611(2014)210.
- [45] J.B. Levine, S.H. Tolbert, and R.B. Kaner, *Adv. Funct. Mater.* 19(2009) 3519.
- [46] W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik, 2nd ed. (Leipzig and Berlin: B.G. Teubner, (1910)) [reprinted in(1928)].*
- [47] A. Reuss and Z. Angew, *Math. Mech.* 9(1929) 49.
- [48] R. Hill, *Proc. R. Soc. Lond. Ser. A* 65(1952)349.
- [49] S.F. Pugh, *Philos. Mag.* 45 (1954) 823.
- [50] H. Fu, D. Li, F. Peng, T. Gao, and X. Cheng, *J. Alloys Compd.* 473(2009) 255.
- [51] P. Ravindran, L. Fast, P.A. Korzhavyi, and B. Johansson, *J. Appl. Phys.* 84(1998)4891.
- [52] V.V. Bannikov, I.R. Shein, and A.L. Ivanovskii, *J. Alloys Compd.* 533 (2012) 71.
- [53] D.H. Chung and W.R. Buessem, *Anisotropy in Single Crystal Refractory Compound*, vol 2, ed. by F.W. Vahldiek and S.A. Mersol (*New York: Plenum*, (1968) 217).
- [54] S.I. Ranganathan and M. Ostoja-Starzewski, *Phys. Rev.Lett.* 101, 055504 (2008).
- [55] A. Cazzani, M. Rovati, *Inter J. of Solid and Struc.* 42 (2005) 5057-5096.



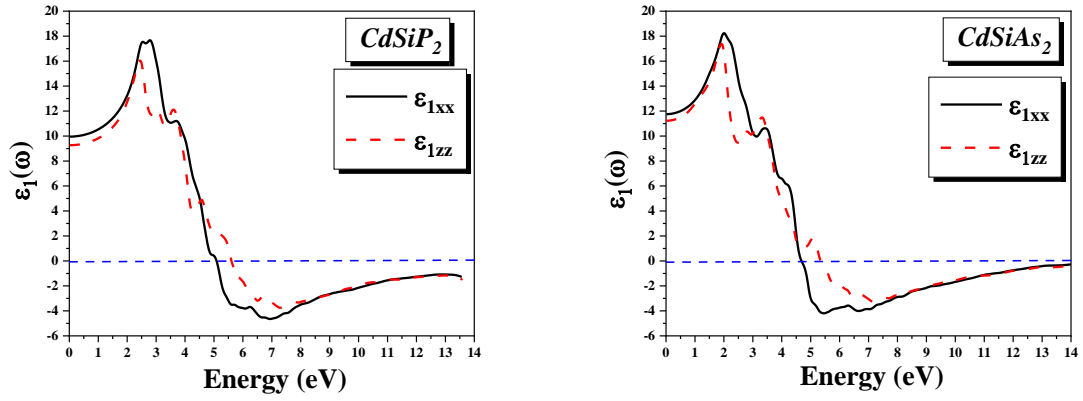
**Figure 1:** Crystal structure of  $CdSiX_2$  ( $X=P, As$ ) according to the plan (111):(a) Tetragonal centered of  $CdSiX_2$  ( $X=P, As$ ), (b) Tetrahedral configuration of groups  $CdSiX_2$  ( $X=P, As$ ).



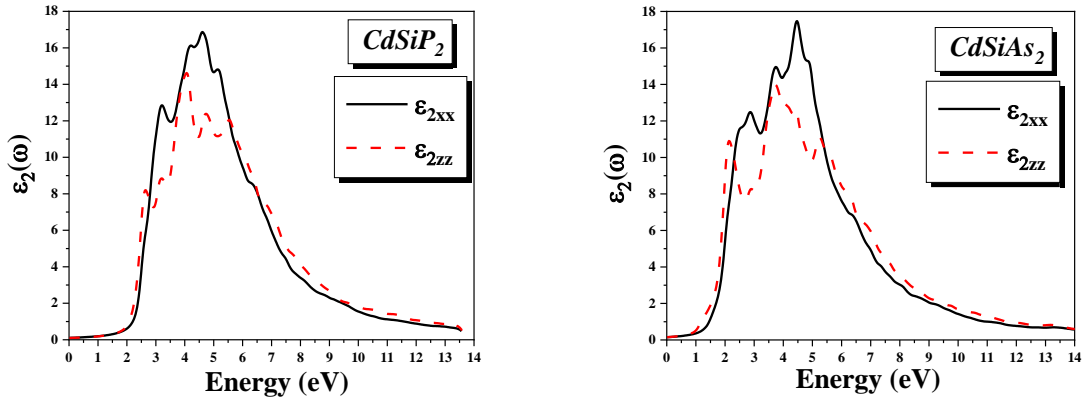
**Figure 2:** Band structure along the symmetry lines of the Brillouin zone for (a)  $CdSiP_2$ , (b)  $CdSiAs_2$  compounds.



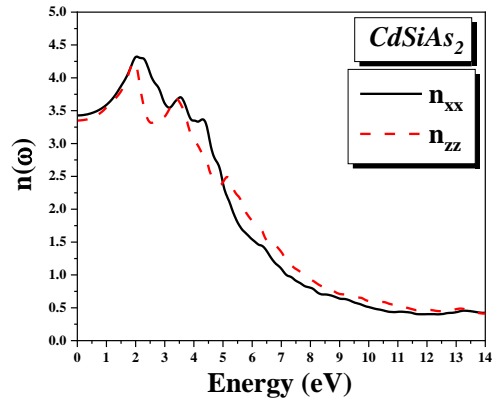
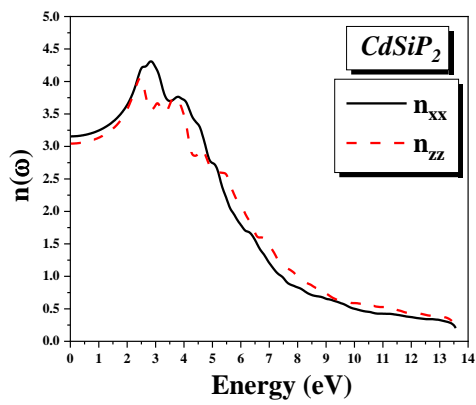
**Figure 3:** The calculated total and partial density of states for  $CdSiP_2$  and  $CdSiAs_2$  compounds.



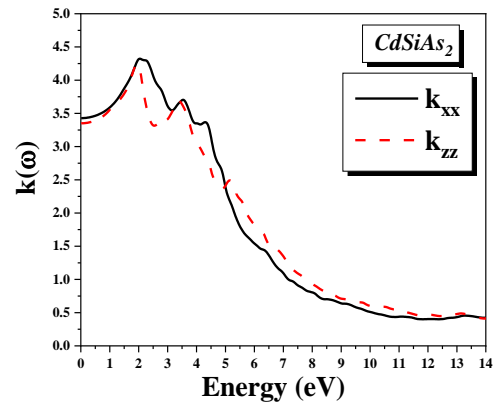
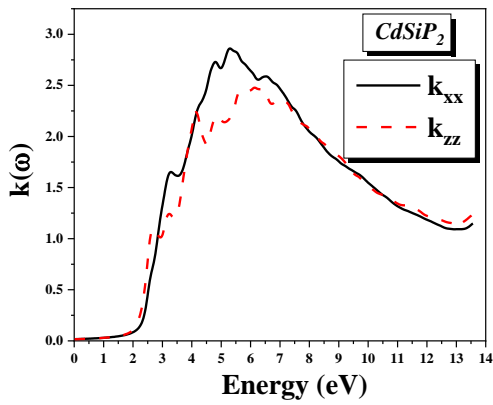
**Figure 4:** Variation of the real part of the dielectric function as a function of energy for  $CdSiX_2$  ( $X=P, As$ ) with mBJ-LDA.



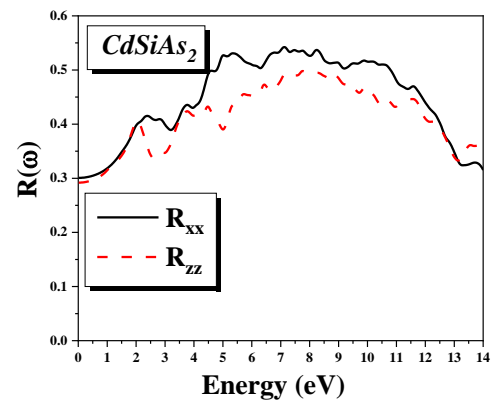
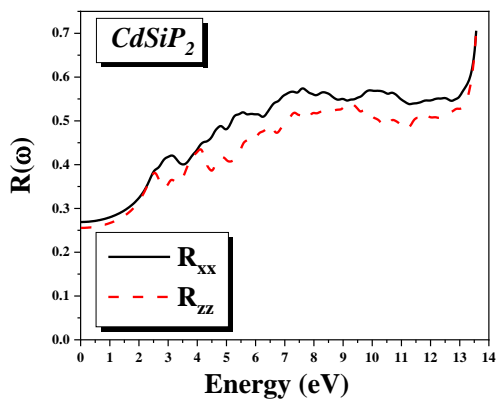
**Figure 5:** Variation of the imaginary part of the dielectric function as a function of energy for  $CdSiX_2$  ( $X=P, As$ ) with mBJ-LDA.



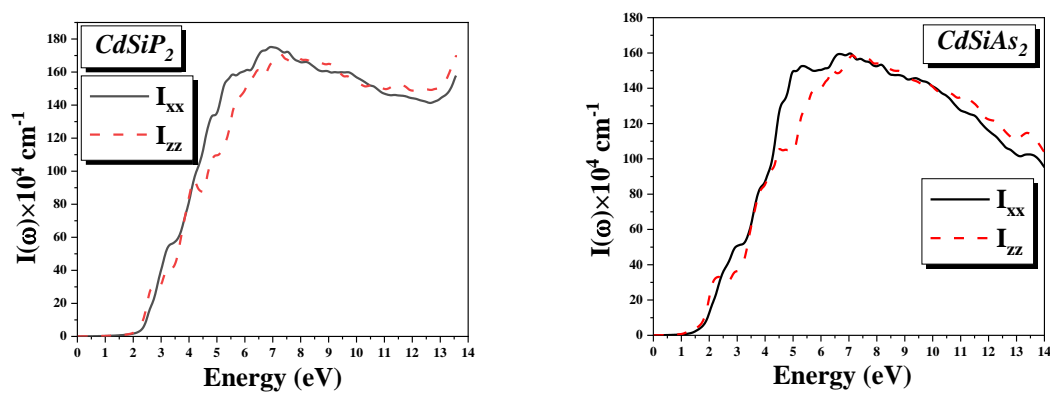
**Figure 6:** Variation of refractive index as a function of energy for  $CdSiX_2$  ( $X=P, As$ ) with mBJ-LDA.



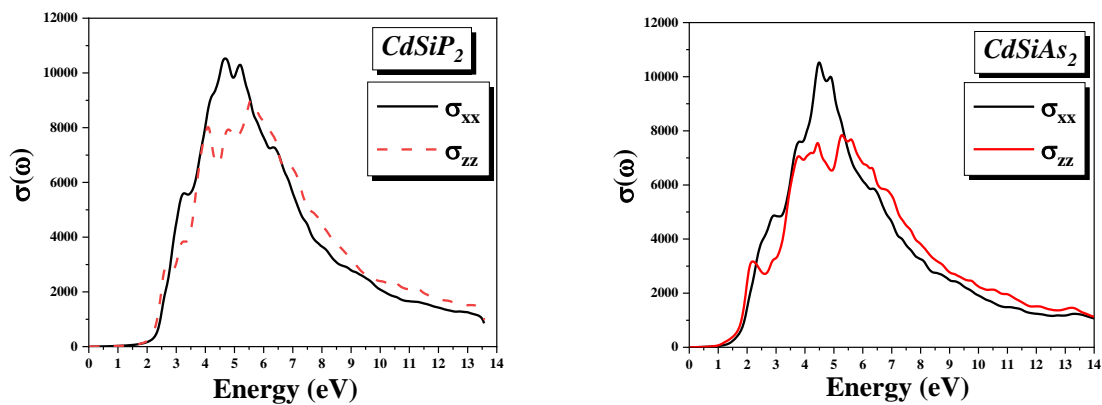
**Figure 7:** Variation of extinction coefficient as a function of energy for  $CdSiX_2$  ( $X=P, As$ ) with mBJ-LDA.



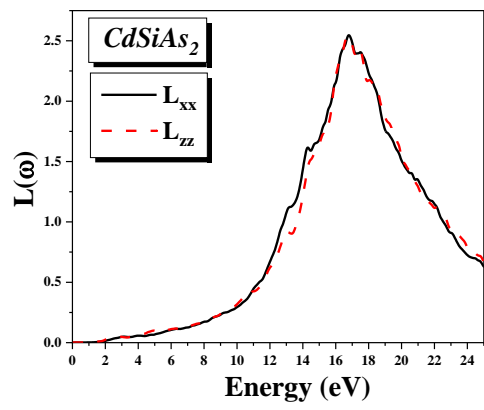
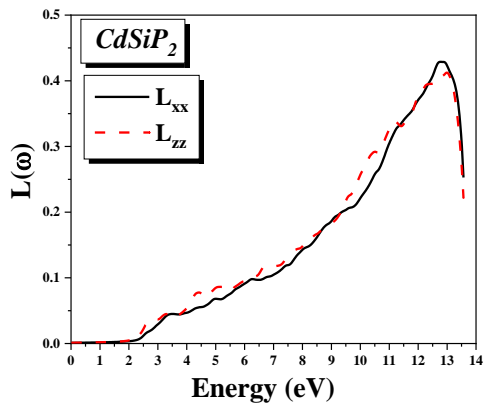
**Figure 8:** Variation of the reflectivity as a function of energy for  $CdSiX_2$  ( $X=P, As$ ) with mBJ-LDA.



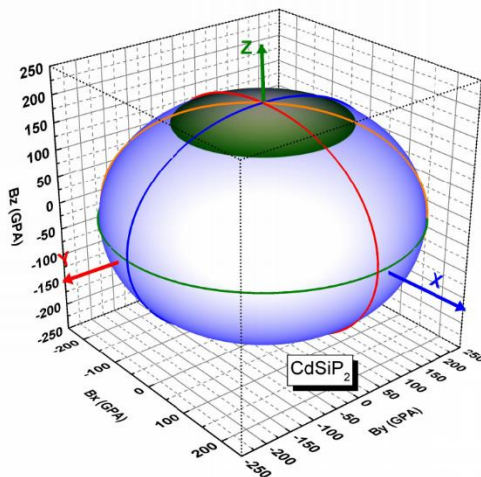
**Figure 9:** Variation of the absorption coefficient as a function of energy for  $CdSiX_2$  ( $X=P, As$ ) with mBJ-LDA.



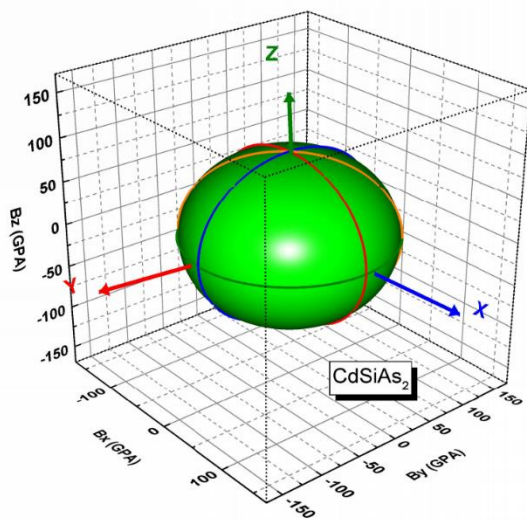
**Figure 10:** Variation of the optical conductivity as a function of energy for  $CdSiX_2$  ( $X=P, As$ ) with mBJ-LDA.



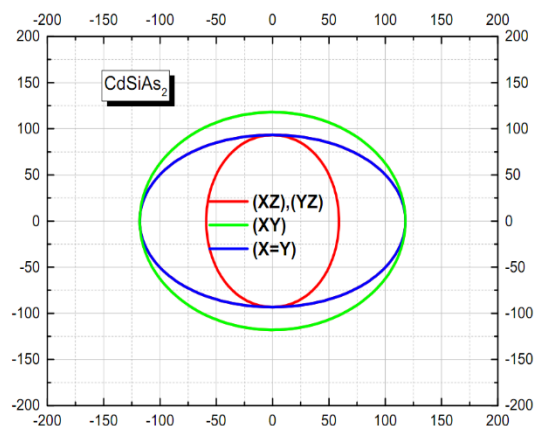
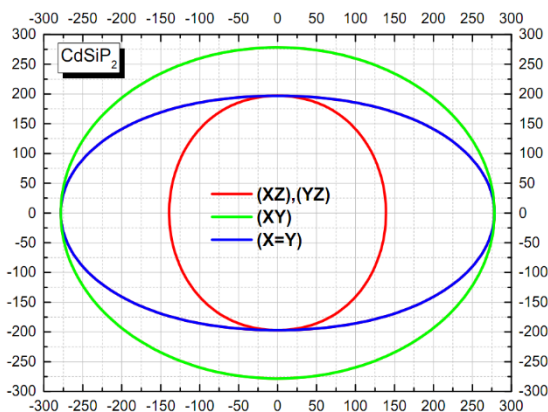
**Figure 11:** Variation of the energy loss function as a function of energy for  $CdSiX_2$  ( $X=P, As$ ) with mBJ-LDA.



(a)



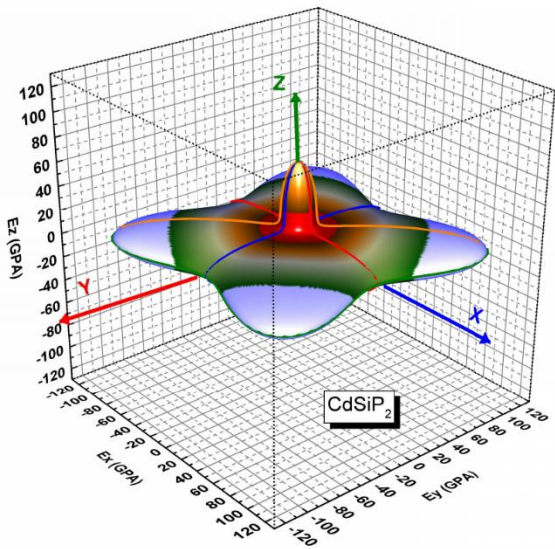
(b)



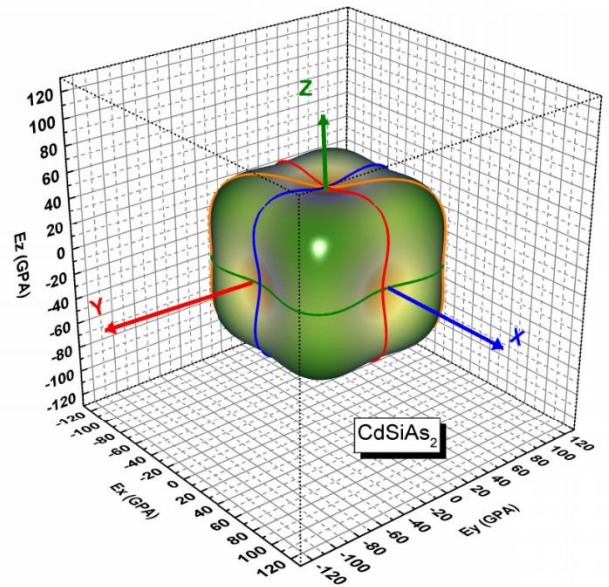
(c)

(d)

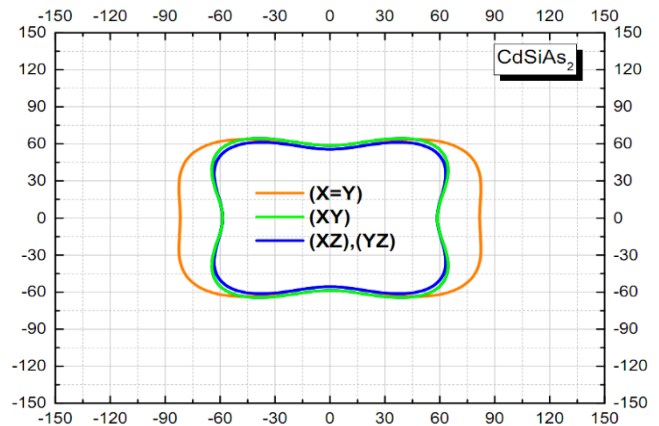
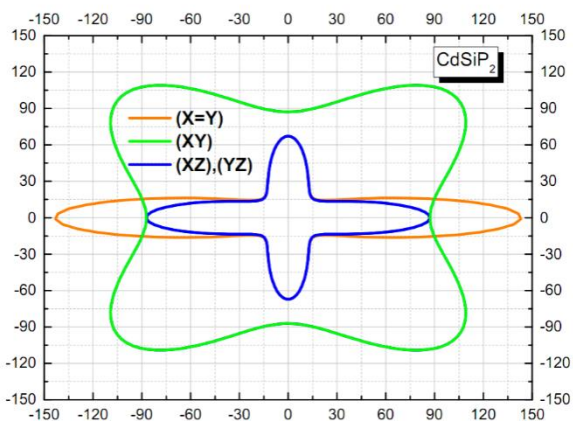
**Figure 12:** (a) and (b) represent the orientation-dependent linear compressibility of  $CdSiP_2$  and  $CdSiAs_2$  respectively. (c) and (d) represent linear compressibility projections in different planes for  $CdSiP_2$  and  $CdSiAs_2$  respectively.



(a)



(b)



(c)

(d)

**Figure 13:** (a) and (b) represent the 3D surface of Young's modulus for (a)  $CdSiP_2$  and (b)  $CdSiAs_2$ , (c) and (d) their cross-sections in different planes respectively.

**Table 1:** Calculated atomic positions (fractional coordinates) of  $CdSiP_2$  and  $CdSiAs_2$  with LDA and GGA approximations.

<i>Compounds</i>	<i>Atomic positions</i>	
	<i>GGA</i>	<i>LDA</i>
<i><math>CdSiP_2</math></i>	<i><math>Cd: (0,0,0)</math> <math>Si: (0, 0, 0.5)</math> <math>P: (0.2950, 0.25,0.125)</math></i>	<i><math>Cd: (0,0,0)</math> <math>Si: (0, 0, 0.5)</math> <math>P: (0.2917,0.25 ,0.125)</math></i>
<i><math>CdSiAs_2</math></i>	<i><math>Cd: (0,0,0)</math> <math>Si: (0, 0, 0.5)</math> <math>As: (0.239, 0.25, 0.125)</math></i>	<i><math>Cd: (0,0,0)</math> <math>Si: (0, 0, 0.5)</math> <math>As: (0.239, 0.25, 0.125)</math></i>

**Table 2:** Theoretical and experimental structural parameters and interatomic distances (in Å) using the LDA and GGA of  $CdSiP_2$  and  $CdSiAs_2$ .

Compounds	Approximations		Experimental[9]	DFT[40]
	GGA	LDA		
$CdSiP_2$	$a = 5.724 \text{ \AA}$	$a = 5.592 \text{ \AA}$	$a = 5.679 \text{ \AA}$	$a = 5.731 \text{ \AA}$
	$c = 10.613 \text{ \AA}$	$c = 10.473 \text{ \AA}$	$c = 10.431 \text{ \AA}$	$c = 10.554 \text{ \AA}$
	$c/a = 1.854$	$c/a = 1.873$	$c/a = 1.837$	$c/a = 1.842$
	$d_{Cd-Si} = 3.92044 \text{ \AA}$	$d_{Cd-Si} = 3.83044 \text{ \AA}$		$d_{Cd-Si} = 3.895 \text{ \AA}$
	$d_{Cd-P} = 2.39040 \text{ \AA}$	$d_{Cd-P} = 2.33541 \text{ \AA}$		$d_{Cd-P} = 2.588 \text{ \AA}$
	$d_{Si-P} = 2.46526 \text{ \AA}$	$d_{Si-P} = 2.40792 \text{ \AA}$		$d_{Si-P} = 2.268 \text{ \AA}$
	$u = 0.2950$	$u = 0.2917$		$u = 0.297$
	$B = 74.3186 \text{ GPA}$	$B_0 = 87.8667 \text{ GPA}$		
	$B' = 4.4051$	$B' = 4.4896$		
	$\Delta a/a = +0.78 \%$	$\Delta a/a = -1.55 \%$		
	$\Delta c/c = +1.71 \%$	$\Delta c/c = +0.40 \%$		
	$V_0 (\text{\AA})^3 = 173.8630$	$V_0 (\text{\AA})^3 = 163.7477$		
$E_{min} (\text{Ry}) = -26281.1644$	$E_{min} (\text{Ry}) = -26248.3842$			
$CdSiAs_2$	$a = 5.998 \text{ \AA}$	$a = 5.816 \text{ \AA}$	$a = 5.885 \text{ \AA}$	$a = 5.977 \text{ \AA}$
	$c = 11.009 \text{ \AA}$	$c = 10.902 \text{ \AA}$	$c = 10.881 \text{ \AA}$	$c = 11.077 \text{ \AA}$
	$c/a = 1.835$	$c/a = 1.875$	$c/a = 1.849$	$c/a = 1.853$
	$d_{Cd-Si} = 4.07049 \text{ \AA}$	$d_{Cd-Si} = 3.98554 \text{ \AA}$		$d_{Cd-Si} = 4.074 \text{ \AA}$
	$d_{Cd-As} = 2.66247 \text{ \AA}$	$d_{Cd-As} = 2.42966 \text{ \AA}$		$d_{Cd-As} = 2.676 \text{ \AA}$
	$d_{Si-As} = 2.40560 \text{ \AA}$	$d_{Si-As} = 2.50506 \text{ \AA}$		$d_{Si-P} = 2.391 \text{ \AA}$
	$u = 0.2390$	$u = 0.2390$		$u = 0.290$
	$B = 58.8022 \text{ GPA}$	$B = 73.7783 \text{ GPA}$		
	$B' = 5.0749$	$B' = 4.2445$		
	$\Delta a/a = +1.88 \%$	$\Delta a/a = -1.18 \%$		
$\Delta c/c = +1.16 \%$	$\Delta c/c = +0.19 \%$			

	$V_0(\text{\AA})^3=198.0299$	$V_0(\text{\AA})^3=184.3847$		
	$E_{min}(\text{Ry})=-41633.0859$	$E_{min}(\text{Ry})=-41584.8094$		

**Table 3:** The energy gap  $E_g$ (in eV)calculated in the approximationsLDA, mBJ-LDA.

Compounds	Our Calculation		Other Calculation	
	LDA	mBJ-LDA	GGA[40]	Experimental [9]
$CdSiP_2$	<b>0.64</b>	<b>1.286</b>	<b>1.42</b>	<b>2.2–2.45</b>
$CdSiAs_2$	<b>0.49</b>	<b>1.166</b>	<b>0.38</b>	<b>1.55</b>

**Table 4 :**  $\varepsilon_l(0)$  calculated and  $n(0)$  of compounds  $CdSiP_2$  and  $CdSiAs_2$  in LDA and mBJ-LDA.

Compounds	$\varepsilon_l(0)$			$n(0)$			$k(0)$			
		LDA	mBJ-LDA		LDA	mBJ-LDA	Experimental [9]		LDA	mBJ-LDA
$CdSiP_2$	$\varepsilon_{lxx}$	<b>11.46</b>	<b>13.89</b>	$n_{xx}$	<b>3.72</b>	<b>3.15</b>	<b>3.10</b>	$k_{xx}$	<b>2.61</b>	<b>1.66</b>
	$\varepsilon_{lzz}$	<b>10.69</b>	<b>13.04</b>	$n_{zz}$	<b>3.61</b>	<b>3.04</b>		$k_{zz}$	<b>2.63</b>	<b>1.59</b>
$CdSiAs_2$	$\varepsilon_{lxx}$	<b>15.36</b>	<b>11.75</b>	$n_{xx}$	<b>3.91</b>	<b>3.42</b>	<b>3.10</b>	$k_{xx}$	<b>4.39</b>	<b>2.19</b>
	$\varepsilon_{lzz}$	<b>15.53</b>	<b>11.22</b>	$n_{zz}$	<b>3.94</b>	<b>3.55</b>		$k_{zz}$	<b>5.86</b>	<b>2.25</b>

**Table 5:** The calculated elastic constants for  $CdSiP_2$  and  $CdSiAs_2$ using the LDA approximation.

Compounds	$CdSiP_2$	$CdSiAs_2$
$C_{11}$	<b>129.5773</b>	<b>69.6868</b>
$C_{12}$	<b>60.3614</b>	<b>24.2744</b>

$C_{13}$	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

**Table 6:** Modules of elasticity  $B_V$ ,  $B_R$ ,  $B_H$ ,  $G_V$ ,  $G_R$ ,  $G_H$ ,  $E_V$ ,  $E_R$ ,  $E_H$ ,  $A_B$ ,  $A_G$ ,  $A^u$  for  $CdSiP_2$  and

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
$\sigma_V$	0.323	0.136
$\sigma_R$	0.429	0.158
$\sigma_H$	0.374	0.147
$B_H/G_H$	3.63841	1.0813
$A_B$	0.312056	0.301828
$A_G$	45.9541	4.27635
$A^u$	8.50906	0.452794

$CdSiAs_2$  using the LDA approximation.

**Table 7:** Longitudinal, transversal and average sound velocity ( $V_t$ ,  $V_l$ ,  $V_m$  in m/s) and Debye temperature ( $\theta_D$  in K) for  $CdSiP_2$  and  $CdSiAs_2$  using the LDA approximation.

<b>Compounds</b>	<b><math>V_t</math></b>	<b><math>V_l</math></b>	<b><math>V_m</math></b>	<b><math>\theta_D</math></b>
<i>CdSiP<sub>2</sub></i>	<b>2351.22</b>	<b>5242.6</b>	<b>2652.19</b>	<b>287.726</b>
<i>CdSiAs<sub>2</sub></i>	<b>2716.14</b>	<b>4224.05</b>	<b>2982.5</b>	<b>297.311</b>