

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

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° : Ph Mat 02/2019



DOMAINE : Sciences de la matière

FILIERE : Physique

OPTION : Physique des matériaux

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par : Boubaaya Soumia

Intitulé

**Etude des propriétés électroniques et
thermoélectriques des semiconducteurs
ternaires chalcopyrites**

Soutenu le 27 /06 /2019 devant le jury composé de:

Charifi Zoulikha

Université M. BOUDIAF - M'SILA

Président

Ghellab Torkia

Université M. BOUDIAF - M'SILA

Rapporteur

Baaziz Hakim

Université M. BOUDIAF - M'SILA

Examineur

Année universitaire : 2018/2019

Remerciements

*Je remercie **ALLAH** le tout-puissant qui m'a offert la santé, le courage, la patience et la volonté, me permettant de mener à terme ce présent travail.*

*Je remercie très sincèrement mon encadreur **Dr. Ghellab Torkia** d'avoir proposé et dirigé ce travail, mais surtout d'avoir ménagé son temps pour mettre à ma disposition tous les moyens nécessaires.*

*Un grand merci au Professeur **Chariffi Zoulikha**, pour ses aides, son savoir scientifique de qualité, sa gentillesse, sa disponibilité et sa patience.*

J'adresse aussi mes vifs remerciements aux membres des jurys pour avoir bien voulu examiner et juger ce travail.

Je ne laisserai pas cette occasion passer, sans remercier tous les enseignants et le personnel de section de physique et chimie des matériaux de l'université de M'sila au cours des cinq années passées pour leurs aides et leurs précieux conseils et pour l'intérêt qu'ils portent à ma formation.

Enfin, mes remerciements à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin au bon déroulement de ce projet.

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de physique et chimie des matériaux de l'université de M'sila.

Dédicaces

Je dédie ce travail :

À ma très chère mère

Quoi que je fasse ou que je dise, je ne saurai point te remercier comme il se doit. Ton affection me couvre, ta bienveillance me guide et ta présence à mes côtés a toujours été ma source de force pour affronter les différents obstacles.

À mon très cher père

Tu as toujours été à mes côtés pour me soutenir et m'encourager. Que ce travail traduit ma gratitude et mon affection.

À mes frères, mes sœurs et ceux qui ont partagé avec moi tous les moments d'émotion lors de la réalisation de ce travail. Ils m'ont chaleureusement supporté et encouragé tout au long de mon parcours.

À ma famille, mes proches et à ceux qui me donnent de l'amour et de la vivacité.

À tous mes amis qui m'ont toujours encouragé, et à qui je souhaite plus de succès.

À tous ceux que j'aime.

Merci !

Table des matières

<i>N°</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
<i>Introduction générale</i>		1
<i>Chapitre I : Généralité sur les matériaux chalcopyrites</i>		
I.1	Introduction	6
I.2	Présentation historique	6
I.3	Les matériaux chalcopyrites	07
I.4	Structures des matériaux chalcopyrites	08
I.5	Les avantages de la structure chalcopyrite	11
	Référence	14
<i>Chapitre II : La Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT</i>		
II.1	Introduction	15
II.2	L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin	15
II.3	L'approximation de Born Oppenheimer	16
II.4.1	L'approximation de Hartree	17
II.4.2	L'approximation de Hartree – Fock	19
II.5	La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	19
II.5.1	Théorèmes de Hohenberg et Kohn	20
II.5.1.1	Le premier théorème	20
II.5.1.2.	Second théorème	21
II.5.2.1	Théorème de Kohn et Sham	22
II.5.2.2	Résolution des équations de Kohn-Sham	23
II.5.3	Le potentiel d'échange-corrélation	24
II.5.3.1	L'approximation de la densité locale (LDA)	24
II.5.3.2	La généralité de l'approximation LDA (LSDA)	26
II.5.3.3	L'approximation du gradient généralisé GGA	27
II.5.3.4	L'approximation EV-GGA	27
II.5.3.5	L'approximation mBJ	28

	Référence	31
<i>Chapitre III : La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)</i>		
III.1	Introduction	32
III.2	La méthode des ondes planes augmentées (APW)	32
III.3	La méthode des ondes planes augmentées linéarisées FP-LAPW	35
III.3.1	Principe de la méthode FP-LAPW	35
III.4	Les énergies de linéarisation	36
III.5	Développement en orbitales locales	37
III.5.1	La méthode LAPW+LO	38
III.5.2	La méthode APW+lo	38
III.6	Le concept de la méthode FP-LAPW	39
III.7	La structure du code Wien2k	40
III.7.1	L'initialisation	40
III.7.2	Le cycle auto cohérent (SCF)	40
III.7.3	Le calcul des propriétés	40
	Référence	42
<i>Chapitre IV : Présentation des résultats et discussions</i>		
IV.1	Introduction	43
IV.2	Détails des calculs	43
IV.3	Résultats et discussions	44
IV.3.1	Les propriétés structurales des composés XPN_2 ($X = H, Cu, Li, Na$)	44
IV.3.2.	Propriétés électroniques	58
IV.3.2.1	La structure de bandes	58
IV.3.2.2	La densité d'états (DOS)	61
IV.3.3	Propriétés optiques	61
IV.3.3.1	La partie imaginaire de la fonction diélectrique	66
IV.3.3.2	Coefficient d'extinction	67
IV.3.3.3	Partie réelle de la fonction diélectrique et l'indice de réfraction	70

IV.3.3.4	Le spectre de réflectivité	75
IV.3.3.5	Le coefficient d'absorption	75
IV.3.3.6	La conductivité optique	78
IV.3.3.7	La fonction de perte d'énergie	78
IV.3.4	Propriétés thermoélectriques	82
IV.3.4. 1	Les effets thermoélectriques	82
IV.3.4. 1.1	L'effet Seebeck	82
IV.3.4. 1.2	L'effet Peltier	82
IV.3.4. 1.3	L'effet Thomson	82
IV.3.4. 2	Coefficients thermoélectriques	83
IV.3.4. 3	Facteur de mérite	84
IV.3. 4.4	Conversion d'énergie par effet thermoélectrique	88
IV.3.4. 5	Sélection des matériaux thermoélectriques	88
IV.3.4. 5.1	Coefficient de Seebeck	89
IV.3. 4. 5. 2	Conductivités thermiques	93
IV.3. 4. 5. 3	Conductivité électrique	97
IV.3.4. 5.4	Facteur de mérite	101
	Référence	105
<i>Conclusion générale</i>		108

Introduction générale

Introduction générale

Les cristaux à structure de chalcopyrite ont fait l'objet de nombreuses études depuis plusieurs décennies. L'utilisation pratique possible de ces matériaux a fait l'objet de beaucoup d'attention de la part des cellules solaires, diodes, détecteurs photoélectriques et autres dispositifs optoélectroniques à semi-conducteurs.

La famille des chalcopyrites comprend les chalcogénides $A^I B^{III} X_2^{VI}$ dont les anions sont $X = O, S, Se, Te$; et les cations sont $A = Ag, Cu$; et $B = Al, Ga, In, Fe$, et les pnictides $A^{II} B^{IV} X_2^V$ avec les atomes d'anion $X = N, P, As$ et Sb ; et les atomes des cations $A = Mg, Zn, Cd$ et $B = Si, Ge, Sn$). Contrairement au group $A^{II} B^{IV} X_2^V$, la formule chimique de la classe des composés $A^I B^V X_2^V$ (ABX_2) implique deux atomes de types différents du groupe V du tableau périodique (phosphore et nitrogène dans le cas de $LiPN_2$, $NaPN_2$, $CuPN_2$ et HPN_2). La différence entre les pnictides $A^{II} B^{IV} X_2^V$ et les $A^I B^V X_2^V$ est essentiellement dans la composition, les déplacements anioniques des sites du réseau cubique à faces centrées et le degré de compression du tétragonal. Cela justifie leur désignation de composés comprimés très apparentés à la chalcopyrite. La famille de composés $A^I B^V X_2^V$ est peu et mal connue. A ce jour, quatre composés contenant des métaux alcalins sous forme de cations, $LiPN_2$ [1-2], $NaPN_2$ [3], $CuPN_2$ [4] et HPN_2 [5], ont été synthétisés.

Des études de diffraction des rayons X (XRD) de $LiPN_2$ et $NaPN_2$ [1-3]; de $CuPN_2$ et HPN_2 [4-5] ont établi que ces composés appartenaient au groupe de symétrie de l'espace D_{2d}^{12} et appartenaient à la famille des chalcopyrites. Cette caractéristique est responsable de la haute conductivité ionique [6] des composés ABX_2 et rend ces matériaux intéressants pour les études expérimentales et théoriques. Les semi-conducteurs ternaires en chalcopyrite $A^I B^{III} X_2^{VI}$ sont utilisés dans les dispositifs optoélectroniques tels que les optiques non linéaires ou les diodes électroluminescentes et les détecteurs optiques photovoltaïques [7-10]. Ils sont également des concurrents potentiels pour les applications thermoélectriques et les dispositifs à cellules solaires. [11-14].

Il existe une grande similitude dans la structure et les propriétés des nitrures de phosphore et des silicates. Cela est dû à la structure iso-électronique entre les éléments P / N et Si / O [15]. De manière analogue aux silicates, un réseau tétraédrique PN_4 à partage de vertex anionique partageant des sommets peut être produit.

La structure cristalline des composés XPN_2 ($X=Li, Na, Cu$ et H) est présentée par un arrangement mutuel du tétraèdre $[PN_4]^-$ lié les uns aux autres via des sommets et des cations Li^+ , Na^+ , Cu^+ et H^+ situés dans l'espace entre les tétraèdres. Pour cette raison, les auteurs de [1-4] considèrent les structures idéales de la β -cristobalite (SiO_2) et des chalcopyrites XPN_2 ($X=Li, Na, Cu$ et H) comme des analogues structurales et chimiques.

En corrélant les structures de XPN_2 ($X=Li, Na, Cu$ et H) avec les analogues susmentionnés, le critère est l'angle de valence qui décrit la rotation des tétraèdres autour de l'axe tétragonal de zéro (idéal β -cristobalite) à 45° (idéal chalcopyrite). La structure réelle de la β -cristobalite peut être présentée à la suite d'une rotation de $\pm 20^\circ$ de chaque tétraèdre de SiO_4 de la structure idéale autour de l'axe du quatrième ordre. Cela donne la symétrie tétragonale avec le groupe d'espace (chalcopyrite) et deux unités de formule SiO_2 dans la cellule unitaire [16].

La synthèse du semi-conducteur $CuPN_2$ a été réalisée avec succès à partir de Cu_3N et P_3N_5 à une pression de 5 GPa et 1000 °C en utilisant la technique à multianvilles de type Walker. À partir des données de diffraction des $R-X/poudre$, la structure a été élucidée. Les auteurs de la référence [5] ont constaté que $CuPN_2$ est isostructural par rapport à $LiPN_2$ et $NaPN_2$ (tétragonal, (n 122), $a = 4.5029$ (2) Å, $c = 7.0204$ (3) Å, $V = 154.42$ (1) Å³, $R_p = 1.303$, $wR_p = 1.741$) est une structure dérivée de la chalcopyrite et du zinc-blende. Plusieurs semi-conducteurs présentant des caractéristiques significatives de types $IV-IV$, $III-V$ et $II-VI$, comme le $CdTe$, le ZnS et $GaAs$, contiennent une structure de type zinc-blende. Par conséquent, $CuPN_2$ est également supposé avoir des propriétés électroniques attrayantes en raison de sa ressemblance structurale. La mesure de bande interdite électronique à partir de l'expérience est entravée par les problèmes de pureté de la phase de $CuPN_2$ générés par le processus de synthèse. Par conséquent, la bande interdite de $CuPN_2$ a été calculée avec DFT. Ils ont constaté que $CuPN_2$ est un semi-conducteur indirect avec une bande interdite de 1.67 eV.

Le nitrure de phosphore imide HPN_2 , en tant que polymère inorganique, est l'un des nitrures de phosphore ternaire. Auparavant, il était étudié depuis de nombreuses années [17]. Sa structure est tétraédrique lie PN_4 à travers des quatre sommets avec coin de partage. Il a des analogues isométriques dans la famille des silicates [18]. L'imide de phosphore cristallin pur et fin HPN_2 est obtenu par ammonolyse hétérogène de P_3N_3 avec NH_3 gazeux. Les données de diffraction aux $R-X$ / sur poudre ont été utilisées pour affiner la structure cristalline de HPN_2 par la technique complète de Rietveld. Dans le solide, HPN_2 contient un cadre tridimensionnel de PN_4 -tétraèdres à coins partagés. La moitié des atomes de nitrogène sont

liés de manière covalente à des atomes d'hydrogène.

Une étude exhaustive des propriétés structurales, optiques, thermoélectriques et électroniques des semi-conducteurs XPN_2 ($X = H, Li, Na, Cu$) sont présentée en effectuant des calculs de premiers principes dans la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant la méthode des ondes planes augmentées plus orbitales locales $APW+lo$ avec un potentiel total implémenté dans le code *Wien2k*. Le potentiel d'échange-corrélation est traité à la fois dans les approximations *LDA* [19] et *GGA* [20] pour calculer l'énergie totale.

De plus, les approches *Engel–Vosko* (EV-GGA) [21] et *mBJ* [22] sont utilisées pour calculer les propriétés électroniques et optiques. Les chalcopyrites XPN_2 ($X = H, Li, Na, Cu$) sont des semi-conducteurs à large bande interdite qui peuvent également être de bons candidats pour les applications électroniques de puissance. De plus, les dispositifs d'alimentation des semi-conducteurs à large bande interdite peuvent fonctionner à des températures élevées. Par conséquent, les températures de *Debye* de XPN_2 ($X = H, Li, Na, Cu$) sont également calculées. À la fin de ce travail, nous avons calculé les propriétés thermoélectriques des semi-conducteurs ternaires considérés en utilisant le code *BolzTraP* [23] mis en œuvre avec la théorie semi-classique de *Boltzmann*.

Le manuscrit est structuré autour de quatre chapitres, une introduction générale et une conclusion.

- Dans le premier chapitre, nous exposons des généralités sur les matériaux semi-conducteurs ternaires de chalcopyrite.
- Le second chapitre est consacré à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), ainsi qu'aux équations de Kohn-Sham et les différentes approximations utilisées pour la détermination du potentiel d'échange et de corrélation à savoir celle de la densité locale (LDA) et celle du gradient généralisé (GGA).
- Dans le troisième chapitre, nous présenterons le formalisme de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) utilisé dans cette étude, ainsi qu'une description de l'algorithme du code de calcul WIEN2K.
- Dans le dernier chapitre, nous présentons les principaux résultats obtenus tels que les propriétés structurales (les constantes de réseau a et c , le rapport tétragonal, le module de compressibilité et sa dérivée), les propriétés électroniques (structure de bandes, densité d'états électroniques, les propriétés optiques (constante diélectrique, réflectivité et l'indice de réfraction...) et les propriétés thermoélectriques (coefficient de Seebeck, le facteur de mérite) des composés XPN_2 ($X = H, Li, Na, Cu$)

dans la phase tétragonale. Par ailleurs, nous avons comparé nos résultats avec certains travaux théoriques et expérimentaux disponibles en littérature.

Nous terminerons ce travail par une synthèse globale des résultats obtenues donnée sous forme de conclusion générale.

Référence :

- [1] P. Eckerlin, C. Langereis, I. Maak, et A. Rabenau, *Academic, London, New York* 3 (1965) 79.
- [2] W. Schnick et J. Lücke, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 19 (1990) 588.
- [3] K. Landskron, S. Schmid, et W. Schnick, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 627 (2001) 2469.
- [4] W. Schnick et J. Lucke, *Z AnorgAllg Chem.* 610 (1992) 121.
- [5] Florian J. Pucher, Franziska Hummel, et Wolfgang Schnick, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2015), 1886–1891.
- [6] W. Schnick et J. Lücke, *Solid State Ionics* 38 (1990) 271.
- [7] A. S. Verma, *Philos. Mag.*, 89 (2009) 183.
- [8] W. R. L. Lambrecht, S. N. Rashkeev, *J. Phys. Chem. Solids*, 64 (2003) 1615.
- [9] A. S. Verma, *Philos. Mag.*, 89 (2009) 183.
- [10] W. R. L. Lambrecht, S. N. Rashkeev, *J. Physics. Chem. Solids*, 64 (2003) 1615.
- [11] L. L. Kazmerski, *Nuovo Cimento, D2* (1983) 2013.
- [12] A. H. Reshak, *J. Phys. Chem. Solids* 46 (2015) 78.
- [13] L. L. Kazmerski, *Nuovo Cimento, D2* (1983) 2013.
- [14] A. H. Reshak, *J. Phys. Chem. Solids* 46 (2015) 78.
- [15] W. Schnick, *Angew Chem Int Ed Engl.* 32 (1993) 806; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 105 (1993) 846.
- [16] F. Liu, S. H. Carofalini, R. D. King-Smith, et D. Vanderbilt, *Phys. Rev. Lett.* 70 (1993) 2750.
- [17] Gmelins Handbook of Inorganic Chemistry, Verlag Chemie, Weinheim, 8th Ed (1964)
- [18] H. Dai, E. W. Wong, Y. Z. Lu, S. Fan et C. M. Liber, *Nature.* 375 (1995) 769.
- [19] J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 13244-13249.
- [20] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865-3868.
- [21] E. Engel, S. H. Vosko, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 13164.
- [22] A. D. Becke et E. R. Johson, *J. chem. Phys.* 124 (2006) 221101.
- [23] K. Georg, H. Madsen, D. J. Singh, *Comput. Phys. Commun.* 175 (2006) 67.

Chapitre I

Généralités sur les matériaux chalcopyrites

I.1 Introduction

Dans ce chapitre consacré à l'étude des composés semi-conducteurs chalcopyrites, nous mentionnerons d'abord quelques étapes historiques dans la croissance de nos connaissances sur ces matériaux ; connaître les différents types et structures ainsi que plusieurs points relatifs aux propriétés structurales des composés ternaires et à leurs liaisons chimiques.

I.2. Présentation historique

Les cristaux élémentaires et les composés binaires présentant des propriétés semi-conductrices sont connus depuis longtemps. L'invention du transistor en 1947 a renforcé l'ère des semi-conducteurs et stimulé la recherche de nouveaux matériaux semi-conducteurs. En 1962, la découverte de l'action des lasers dans les semi-conducteurs donna un nouvel élan à la recherche de nouveaux matériaux.

Au début des années cinquante, Hahn et al. [1] et par Goodman et al. [2] que les composés $II-IV-V_2$ étaient une extension naturelle des semiconducteurs binaires $III-V$ et que les $I-III-VI_2$ composés étaient une extension naturelle des $II-VI$. Bien que les minéraux appartenant à ces classes de composés ternaires soient connus, une enquête systématique n'a en fait commencé qu'après ce travail de pionnier. Cela faisait partie d'une analyse systématique des structures tétraédriques, principalement réalisée par Parthe [3].

Le groupe de Léninegrad appartenant au regretté Goryunova [4] a apporté une contribution significative à ce domaine. Ce groupe a été le premier à observer les propriétés optiques non linéaires [5] et à démontrer l'action du laser dans un composé ternaire [6]. Plus récemment, Chemla, Kupecek, Robertson et Smith [7] ont mis en évidence une génération de seconde harmonique appariée en phase dans un cristal de chalcopyrite. Au cours des cinq dernières années, plusieurs groupes ont été très actifs dans divers pays, principalement sur les propriétés optiques linéaires et non linéaires, les propriétés semi-conductrices et la luminescence. L'action du laser a été étudiée par plusieurs scientifiques de laboratoire Bell Téléphone avec plusieurs composés ternaires. Shay et ses collègues [8] ont montré que le modèle quasi cubique de la structure de bande était très adéquat pour dériver une structure de bande de $II-IV-V_2$ de la structure de bande de $III-V$. Ils ont également montré qu'une situation similaire était valable pour le $I-III-VI_2$, ce qui peut être déduit du $II-VI$ si l'on prévoit la perturbation supplémentaire due à la bande "d" de l'atome monovalente (Cu ou Ag).

I.3. Les matériaux chalcopyrites

Les semi-conducteurs de type chalcopyrite sont des composés ternaires à structure cristalline tétragonale [9-10]. Il existe deux principaux groupes des semi-conducteurs ABX_2 ternaires. Le groupe *I* (les chalcogénides) est constitué des composés $A^I B^III X_2^{VI}$ où $A = Cu, Ag$; $B = Al, Ga, In, Ti$; et $X = S, Se, Te$. C'est un analogue iso-électronique des semi-conducteurs des composés binaires *II-VI*. Le groupe *II* (pnictides ternaires) est constitué des composés $A^{II} B^{IV} X_2^V$, où $A = Zn, Cd$; $B = Si, Ge, Sn$; et $X = P, As, Sb$. Il s'agit d'un analogue iso-électronique des semi-conducteurs des composés binaires *III-V*.

En raison de la variété des éléments impliqués, différents résultats sont obtenus. Les cellules solaires à base des matériaux semi-conducteurs de type chalcopyrite (type *I-III-VI₂* et *II-IV-V₂*) ont suscité un intérêt scientifique considérable en raison de leurs applications photovoltaïques prometteuses [11]. Ces semi-conducteurs sont des matériaux d'absorption attractifs pour les dispositifs photovoltaïques en raison de leur coefficient d'absorption optique très élevé pour la lumière visible ($\alpha \sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$). Un exemple est Copper Indium-Sulfure (CuInS_2), qui a un coefficient d'absorption optique supérieur à 10^5 cm^{-1} et une bande interdite d'environ 1.45 eV, qui correspond à la valeur optimale de 1.5 eV, permettant une absorption importante du spectre solaire [12,13]. La forte absorption rend ces matériaux bien adaptés pour la conversion efficace de la lumière solaire en électricité. Parmi tous les dispositifs photovoltaïques à couches minces connus, les cellules solaires basées sur ces matériaux ont atteint les rendements les plus élevés [14,15].

Les semi-conducteurs de type chalcopyrite à large bande interdite ont récemment attiré l'attention de plusieurs chercheurs [16]. Un semi-conducteur à large bande interdite est un matériau électronique dans lequel l'énergie des transitions électroniques de la bande de valence à la bande de conduction est approximativement égale à 2 eV [17]. Récemment, le système d'alliage de chalcopyrite $AGaX_2$, $A = Cu, Ag$, X étant : S, Se ou Te , a attiré beaucoup d'attention parce que ces matériaux ont de grandes bandes interdites directes entre 1.68 eV et 2.65 eV. C'est l'intervalle de la bande interdite souhaitable pour les applications dans les cellules solaires à haute efficacité [18]. Dans ces cellules, la plupart des photons entrants des énergies supérieures à 1.68 eV sont absorbés dans les premiers micromètres des matériaux chalcopyrites [18].

I.4. Structures des matériaux chalcopyrites

Les composés ABX_2 ternaires peuvent se cristalliser suivant deux formes allotropiques, qui sont :

- ▮ **La sphalérite** : de structure analogue à celle de la zinc-blende, possède une maille cubique où l'occupation des sites tétraédriques est au hasard. Le groupe d'espace associé aléatoire (ou désordonnée) à cette structure est $F\bar{4}3m$ (Figure (I.1)).
- ▮ **La chalcopyrite** : appartient au système tétragonal et dont la structure est ordonnée.

Quant à la structure chalcopyrite, de forme plus ordonnée que celle de la sphalérite, son réseau est décrit par une maille ayant la forme d'un parallélépipède rectangle de cotés a et c . La maille est constituée de deux réseaux cubiques à faces centrées interpénétrés. Cette relation peut être représentée par un diagramme de substitution cationique croisée découvert en 1957 par Goodman [19] :

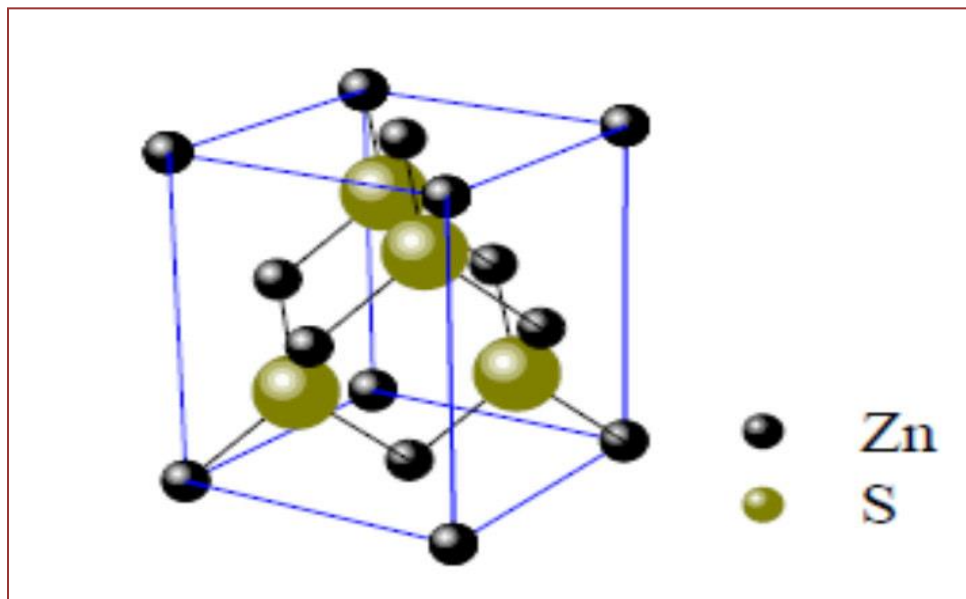


Figure (I.1) : Structure de la maille élémentaire du zinc-blende (ZnS).

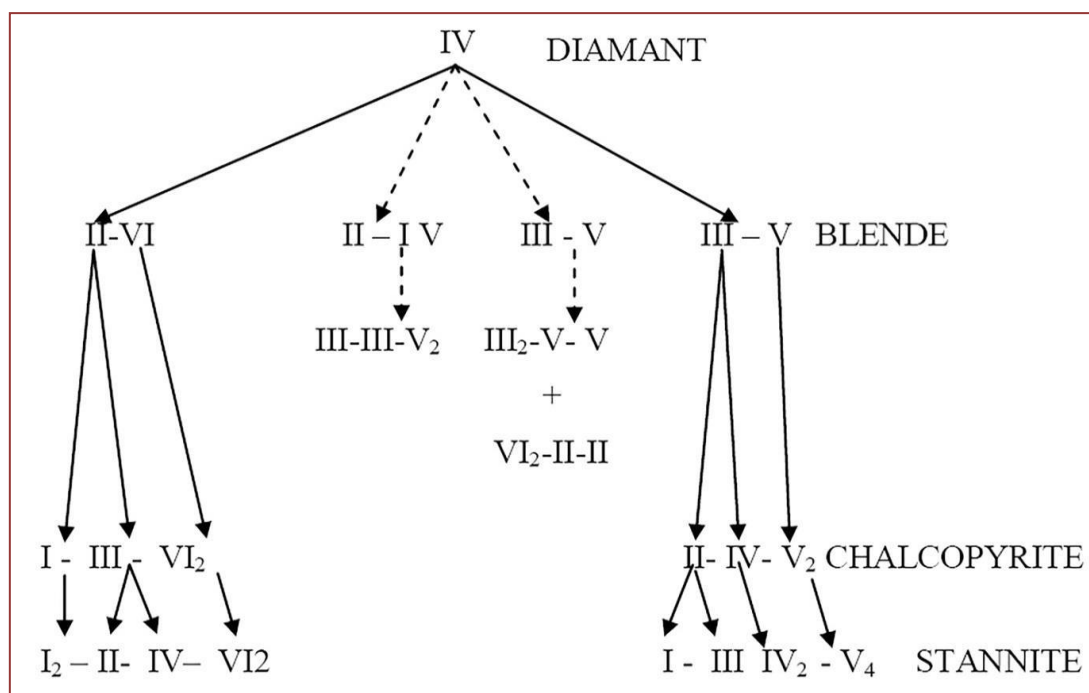


Figure (I.2) : Diagramme de substitution cationique avec les structures correspondantes, les nouvelles familles sont signalées en pointillé.

La structure cristalline des chalcopyrites ternaires Fig. (I.3) appartient au groupe d'espace non-polymorphe D_{2d}^{12} (8 atomes par cellule élémentaire primitive), qui est un super réseau de structure Zinc-blende T_d^2 (deux atomes par unité élémentaire primitive). Chaque anion est coordonné par deux cations A et deux cations B , où chaque cation est coordonné de manière tétraédrique par quatre anions. Il existe trois différences structurales significatives en ce qui concerne la structure de la zinc-blende :

- ▮ Premièrement, il existe deux sous-réseaux de cations au lieu d'un, ce qui conduit à l'existence de deux liaisons chimiques de base proches voisines, $A-X$ et $B-X$, avec des longueurs de liaison généralement inégales $R_{AX} \neq R_{BX}$.
- ▮ Deuxièmement, la cellule unitaire est déformée en tétragonale car la différence des rayons entre les cations et de leurs forces de liaisons avec l'anion avec un paramètre de distorsion $\eta = \frac{c}{2a}$, où c et a correspondent aux paramètres de maille de la cellule tétragonale.

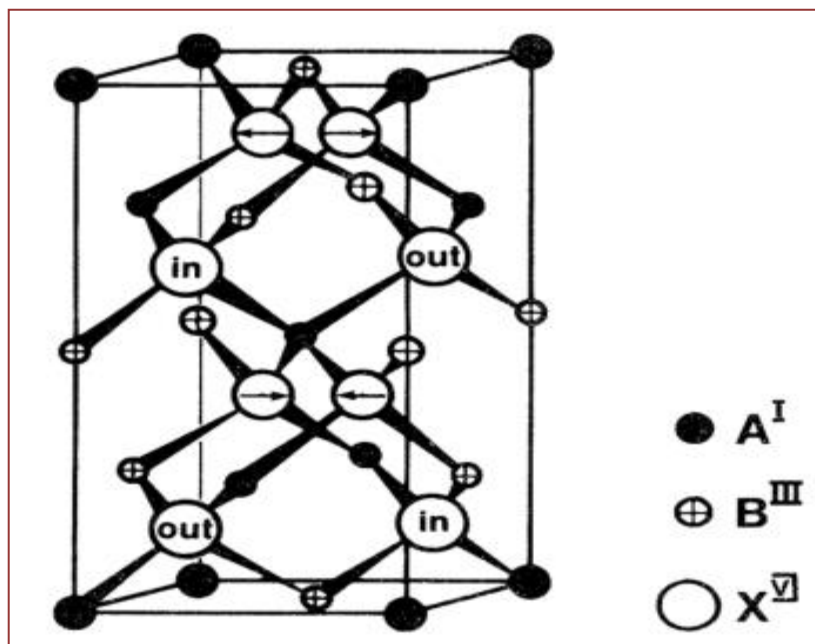


Figure (1.3) : Structure cristalline de la cellule unitaire de la chalcopyrite ABX_2 . Les flèches et les directions indiquées dans le plan et hors du plan indiquent les déplacements de l'anion par rapport à la structure tétraédrique.

- Troisièmement, les angles entre les liaisons dans le tétraèdre de la figure (I-4) sont différents entre eux résultant d'un déplacement des sites tétraédriques de l'anion par rapport à leurs positions idéales $\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)$ de la structure zinc blende.

Ce déplacement est dû à l'effet d'électronégativité de l'anion [20], il est caractérisé par le paramètre μ donné sous la forme (I.1) :

$$\mu = \frac{1}{4} + \frac{R_{AX}^2 - R_{BX}^2}{a^2} \quad (\text{I.1})$$

Les longueurs de liaisons peuvent être liées à ces deux paramètres μ et η par les relations suivantes [21] :

$$R_{AX} = a \left[\mu^2 + (1 + \eta^2) / 16 \right]^{1/2} \quad (\text{I.2})$$

$$R_{BX} = a \left[\left(\mu - \frac{1}{2} \right)^2 + (1 + \eta^2) / 16 \right]^{1/2} \quad (\text{I.3})$$

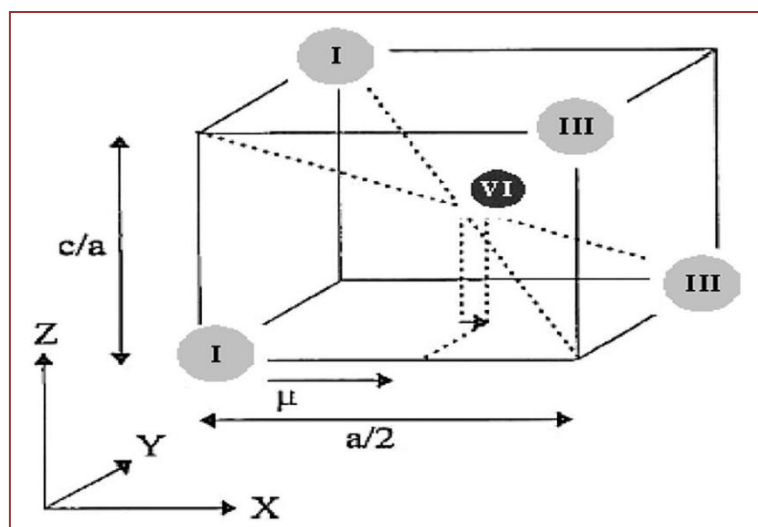


Figure (I.4) : La distorsion selon l'axe des z et la position interne μ pour la structure chalcopyrite.

L'écart des longueurs des liaisons est caractérisé par le paramètre α donné par la relation (I.4) [22].

$$\alpha = R_{BX}^2 - R_{AX}^2 = \left(\mu - \frac{1}{4} \right) a^2 \quad (\text{I.4})$$

Les atomes des chalcopyrites ABX_2 sont localisés aux positions suivantes [23] :

$A : (0, 0, 0), (0, 1/2, 1/4).$

$B : (0, 0, 1/5), (0, 1/2, 3/4).$

$X : (u, 1/4, 1/8), (-u, 3/4, 1/8), (3/4, u, 7/8), (1/4, -u, 7/8).$

I.5. Les avantages de la structure chalcopyrite

L'intérêt porté à la chalcopyrite est dû à :

- ▀ Son gap direct avec une valeur de 1.04 [24-26], cette énergie permet d'absorber une large gamme du spectre solaire.
- ▀ La possibilité de changement de type de conduction (n ou p) de ce semi-conducteur et de son gap sans passer par le dopage par des atomes étrangers [27-28].
- ▀ Sa stabilité électrique et thermique excellente sous les conditions d'opérations [29-30].
- ▀ Excellente résistance aux irradiations [31-32].
- ▀ Il n'est pas toxique comme certains semi-conducteurs. On peut dire que l'importance de ces matériaux réside dans leurs applications optoélectroniques, en particulier dans

le visible, et l'infrarouge par l'intermédiaire des cellules solaires, les diodes électroluminescentes, ou les détecteurs infrarouges.

Référence :

- [1] Hahn, H., Frank, G., Klinger, W., Meyer, A. K. et Storger, G., *Z. Anorg. Allg. Chem.* 271 (1953) 153.
- [2] Goodman, C. H. L et Douglas, R. W, *Physica* 20 (1945)1107.
- [3] PAKTHE, E., (Gordon et Breach) (1972).
- [4] Goryunova, N. A., Len. St. Univ. (1963).
- [5] Goryunova, N. A., Ryvkin, S. M., Fishman, I. M., Spenkor, G. I., Yakosketski, I. D., *Sov. Phys. Semicond.* 2 (1969) 1272.
- [6] Berkovski, F. M., Goryunova, N. A, Orlov, V. M. Ryvkin, S. M., Sokolova, V. I., Tsvetkova, E. V. et Shpen'Kov, G. P., *Sov. Phys. Semicond.* 2 (1969)1027.
- [7] Chemla, D. S., Kupecek, Ph., Robertson, D. S. et Smith, R. C., *Opt. Commun.* 3 (1971) 29.
- [8] SHAY, J. L. et WERNICK, J. H., Ternary Chalcopyrite Semi-conductors, Growth, Electronic Properties and Applications.
- [9] R. Bendorius, V. D. Prochukhan et A. Sileika, *Phys. Stat. Sol. (b)* 53 (1972) 745.
- [10] F. Chiker, B. Abbar, B. Bouhafs et P. Ruterana, *Phys. Stat. Sol. (b)* 241 (2004) 305.
- [11] S. E. Habas, H. A. S. Platt, M. F. A. M. van Hest et D. S. Ginley, *Chem. Rev.* 110 (2010) 6571.
- [12] S. Bandyopadhyaya, S. Chaudhuri et A. K. Pal, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 60 (2000) 323.
- [13] J. Klaer, J. Bruns, R. Henninger, K. Siemer, R. Klenk, K. Ellmer et D. Bräunig, *Semicond. Sci. Technol.* 13, (1998) 1456.
- [14] A. Continenza, S. Massida, A. J. Freeman, T. M. De Pascale, F. Melonia et M. Serra, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 10070.
- [15] A. G. Petukhov, W. R. L. Lambrecht et B. Segall, *Phys. Rev. B* 49, 4549 (1993).
- [16] S. Siebentritt, *Thin Solid Films* 1 (2002) 403.
- [17] V. S. Vavilov, *Physics – Uspekhi*, 37 (1994) 269.
- [18] T. J. Coutts, K. A. Emery et J. S. Ward, *Prog. Photovoltaics* 10 (2002) 195.
- [19] C. H. L. Goodman, *Nature* (1957).
- [20] E. I. Rogacheva, *Cryst. Res. Technol.* 31 S (1996) 1.
- [21] J. E. Jaff et A. Zung, *Physical Review B* 29 (1984), 1882.
- [22] R. Asokamani, R. M. Amirthomari, R. Rita et C. Ravi, *Phys. Stat. Sol b* 213 (1999), 349.

- [23] S.C. Abrahams et J.L. Bernstein, *J Chem. Phys.* 61 (1974) 1140.
- [24] M.L. Fearheiley, *Solar Cells* 16 (1986) 91.
- [25] J.H. Schon, V. Alberts, E. Bucher, *Thin solid Films* 301 (1997) 115.
- [26] B. Eisener, M. Wagner, d. Wolf, G. Muller, *J. Cryst. Growth*, 198-199 (1999) 32.
- [27] C. Rincon, R. Marquez, *J. Phys. Chem. Sol*, 60 (1999) 1865.
- [28] H. Takenoshita, T. Nakau, *J. Appl. Phys* 20 (1981) 1333.
- [29] 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.
- [30] L. Stolt, M. bodegard, J. kessler, M. Ruckh, K.O. Velthaus, H. W Schock, *Proc. 11th Euro, Photov. Solar Energ. Conf. Monteux Harwood Academic Chur. Switzerland.*
- [31] H.S. Lee, H. Okada, A. Wak Wakahara. T. Ohshima, H. Itoh, S. Kawakita, M. Imaizuma. S. Matsuda, Ayoshida, *J. Phys. Chem. Of Sol*, 64 (2003) 1887.
- [32] C.F. Gay, R.R. Potter, D.P. Tanner. b. E. Anspaugh. *17th I EEE Pgotov Spec. Conf.* (1984) 151.

Chapitre II

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

II.1. Introduction

La physique de la matière condensée et la science des matériaux sont concernées fondamentalement par la compréhension et l'exploitation des propriétés des systèmes d'électrons et des noyaux atomiques interagissant. Ceci est bien connu depuis le développement de la mécanique quantique. Avec ceci vient la reconnaissance presque toutes les propriétés des matériaux peuvent être étudiées par des outils de calcul convenable pour résoudre ce problème particulier de la mécanique quantique. Malheureusement, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant et ceci rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile, et comme l'a déclaré Dirac (en 1929) [1] le progrès dépend du développement des techniques approximatives suffisamment précises.

Dans la suite du chapitre nous nous efforcerons de suivre avec le lecteur le cheminement des différentes approches conduisant à la formulation et la mise en œuvre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Qui jouent un rôle important dans la physique de la matière condensée.

Les méthodes DFT permettent les calculs d'énergie électronique, de structures optimisées (gradients d'énergie), des fréquences des modes de vibration et des propriétés physiques et chimiques sur des molécules de taille relativement importantes, tels que les complexes de métaux de transition ou les composés chimiques de coordination en général.

II.2. L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin

L'équation de Schrödinger est l'équation de base de la physique théorique des solides. Elle permet de trouver les énergies et les fonctions d'ondes associées aux régimes stationnaires d'un système donné. Pour un système composé de : N_e électrons de coordonnées \vec{r}_i et de masse m_e et de charge e , et N_N noyaux de coordonnées \vec{R}_N et de nombre atomique Z_N et de masse m_N , l'équation de Schrödinger s'écrit [2] comme suit (pour des effets relativistes, nous devons employer l'équation du Dirac) :

$$(H - E)\psi = (T_e + T_n + V_{ee} + V_{en} + V_{nn} - E)\psi = 0 \quad (\text{II.1})$$

Où H est l'opérateur Hamiltonien, représentant l'énergie totale du système.

$$T_e = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{N_e} \Delta_i \quad ; \text{ est l'énergie cinétique des électrons.}$$

$$T_n = \frac{-\hbar^2}{2} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{\Delta_N}{m_N} \quad ; \text{ est l'énergie cinétique des noyaux.}$$

$$V_{en} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{Z_N e^2}{|\vec{R}_N - \vec{r}_i|} ; \text{ est l'énergie potentielle de l'interaction (électrons - noyaux).}$$

$$V_{ee} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} ; \text{ est l'énergie potentielle de l'interaction entre les électrons.}$$

$$V_{nn} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{N=1}^{N_e} \sum_{N' \neq N} \frac{Z_N Z_{N'} e^2}{|\vec{R}_N - \vec{R}_{N'}|} ; \text{ est l'énergie potentielle de l'interaction entre les noyaux.}$$

Dans le cas d'un agrégat isolé, on écrit ce Hamiltonien, en unités atomiques ($\hbar^2 = e^2 = m^2 = 1$; $4\pi\epsilon_0 = 1$), comme suit :

$$H = \frac{-1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \Delta_i + \frac{-1}{2} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{\Delta_N}{m_N} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{Z_N}{R_{Ni}} + \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{N' \neq N} \frac{Z_N Z_{N'}}{R_{NN'}} \quad (\text{II.2})$$

La résolution de l'équation de Schrödinger est impossible pour les solides (nombre de particules est trop élevé) donc il faut faire des approximations.

II.3. L'approximation de Born Oppenheimer

Les diverses méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques des matériaux à l'état solide mises au point au cours des dernières décennies reposent sur un certain nombre d'approximations. Suivant Born et Oppenheimer [3], on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique T_N des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies.

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{en} \quad (\text{II.3})$$

H_e est l'Hamiltonien électronique, donc on obtient une équation très simple par rapport à l'originale et le problème est réduit à la recherche des valeurs et des fonctions propres pour les électrons, autrement dit résoudre l'équation :

$$H_e \psi = E_e \psi \quad (\text{II.4})$$

L'approximation de Born-Oppenheimer est qualifiée d'adiabatique car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau. La fonction d'onde du

système, solution de l'équation de Schrödinger dans l'approximation adiabatique, peut donc s'écrire sous la forme suivante :

$$\psi(R, r) = \psi_n(R) \cdot \psi_e(r) \quad (\text{II.5})$$

Où :

ψ_n est la fonction d'onde nucléaire.

ψ_e est la fonction d'onde électronique.

Est L'énergie du système sera :

$$E_{sys} = E_{el} + E_{NN} \quad (\text{II.6})$$

Cette approximation ne suffit cependant pas à elle seule à permettre la résolution de l'équation de Schrödinger, à cause de la complexité des interactions électron-électron. C'est pourquoi elle est très souvent couplée à l'approximation de Hartree [4].

II.4.1. L'approximation de Hartree

L'approximation de Hartree consiste à remplacer l'interaction de chaque électron de l'atome avec tous les autres par l'interaction avec un champ moyen créé par les noyaux et la totalité des autres électrons, c'est-à-dire que l'électron se déplace indépendamment dans un champ moyen créé par les autres électrons et les noyaux [5]. Cela permet de remplacer le potentiel du type $\frac{1}{r_{ij}}$ qui dépend des coordonnées de deux électrons par une expression

définissant l'interaction électronique qui dépend des coordonnées de chaque électron isolé.

Alors on peut écrire :

$$H = \sum_i H_i \quad (\text{II.7})$$

Avec
$$H_i = -\frac{1}{2}\Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \quad (\text{II.8})$$

Tel que $U_i(r_i) = -\sum_k \frac{Z_k e^2}{|r_i - R_k^\circ|}$; est l'énergie potentielle de l'électron (i) dans le champ de tous les noyaux (k).

R_k° est la position fixe des noyaux (k).

$$V_i(r_i) = -\frac{1}{2} \sum_J \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad \text{est le champ effectif de Hartree.}$$

L'équation (I.8) s'écrit :

$$H_i = -\frac{1}{2}\Delta_i + V(r) \quad (\text{II.9})$$

Où $V(r)$ est le potentiel moyen du cristal possédant la périodicité du réseau, il contient le potentiel périodique dus aux ions et les effets dus aux interactions de l'électron avec tous les autres électrons.

La forme de la fonction d'onde totale est le produit de fonctions d'onde de chacun des électrons :

$$\psi_e(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) = \prod_i^n \psi_i(r_i) \quad (\text{II.10})$$

Par conséquent, l'énergie est la somme des énergies de tous les électrons :

$$E_e = \sum_i^n E_i \quad (\text{II.11})$$

Le champ de Hartree permet de ramener l'équation multiple à un système d'équation d'un seul électron.

$$\left\{ -\frac{1}{2}\Delta_i + V(r) \right\} \psi_i(r) = E_i \psi_i(r) \quad (\text{II.12})$$

Les fonctions d'ondes ne respectent pas le principe d'exclusion de Pauli [6] (pas plus de deux électrons dans un même état). Pour cela il faut incorporer le spin dans la fonction d'onde ce qui est l'approximation de Hartree-Fock.

II.4.2. L'approximation de Hartree – Fock

Le système électronique dans l'approximation de Hartree est non complètement décrit. En 1930, Fock [7] a montré que la fonction d'onde de Hartree (II.12) viole le principe d'exclusion de Pauli parce qu'elle n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons. Il a remplacé la fonction d'onde par un déterminant de Slater [8].

$$\Psi_{HF}(r_1, r_2, r_3, \dots, r_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1) & \Psi_2(r_1) & \dots & \Psi_n(r_1) \\ \Psi_1(r_2) & \Psi_2(r_2) & \dots & \Psi_n(r_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_1(r_n) & \dots & \dots & \Psi_n(r_n) \end{vmatrix} \quad (\text{II.13})$$

Où $\frac{1}{\sqrt{n!}}$ est un facteur de normalisation.

La fonction Ψ_{HF} donnée par l'équation (II.13) conduit aux équations de Hartree-Fock pour un système à une particule :

$$\left\{ -\frac{1}{2} \Delta_i + V(r) + V_x(r) \right\} \psi_i(r) = E_i \psi_i(r) \quad (\text{II.14})$$

Le dernier terme est appelé le terme d'échange exprimé par :

$$V_x(\vec{r}) = - \int \frac{\psi_i^*(\vec{r}') \psi_i(\vec{r}) \psi_j^*(\vec{r}') \psi_j(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}'^3 \quad (\text{II.15})$$

Il est le résultat direct de la fonction d'onde antisymétrique et aussi de l'interaction coulombienne dans l'Hamiltonien.

Malgré le terme d'échange cette approximation ignore la corrélation qui existe entre les électrons, l'inclusion de cette corrélation est faite par la théorie de la fonctionnelle de la densité.

II.5. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la DFT a été à l'origine essentiellement développée dans le cadre de la théorie quantique non-relativiste (équation de Schrödinger indépendante du temps) et dans l'approximation de Born-Oppenheimer. C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de Thomas [9] et Fermi [10] à la fin des années 30. Il stipule que les propriétés électroniques peuvent être décrites en termes de fonctionnelles de la densité électronique ρ définie sur l'espace usuel R^3 .

La densité électronique $\rho(r)$ étant la probabilité de présence d'un électron dans un volume unitaire en r . Cette quantité est définie de la façon suivante [11] :

$$\rho(\vec{r}) = N \int_{\text{tout l'espace}} \dots \int \psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_n) \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_n) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_n \quad (\text{II.16})$$

$$N = \int_{\text{tout l'espace}} \rho(\vec{r}) \quad (\text{II.17})$$

Cette propriété, sur laquelle se base les techniques du calcul DFT, a été démontré par *Pierre Hohenberg* et *Walter Kohn* (prix Nobel de chimie en 1998).

Cette théorie consiste à écrire l'énergie totale d'un système à N électrons en interaction comme une fonctionnelle unique de la densité électronique ρ

$$E = E(\rho) \quad (\text{II.18})$$

II.5.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

II.5.1.1. Le premier théorème

Hohenberg et Kohn [12] ont montré que la vraie densité de l'état fondamental n'est autre que la densité qui minimise $E(\rho)$ et toutes les autres propriétés sont fonctionnelles de la densité de l'état fondamental.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{II.19})$$

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

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3\vec{r} \quad (\text{II.20})$$

Où $V_{ext}(\vec{r})$ représente le potentiel externe agissant sur les particules et $E[\rho(\vec{r})]$ représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn, avec :

$$F[\rho(\vec{r})] = \langle \psi | T + V | \psi \rangle \quad (\text{II.21})$$

La connaissance de cette fonctionnelle permet de déterminer l'énergie totale et la densité de charge de l'état fondamental pour un potentiel externe donné, en utilisant le principe variationnel. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication de la forme de $E[\rho(r)]$.

II.5.1.2. Second théorème

Le second théorème de Hohenberg et Kohn énonce que l'énergie d'un état fondamental non dégénéré peut être déterminée, exactement en théorie, par la densité minimisant l'énergie de l'état fondamental. C'est-à-dire que pour la densité ρ , N -représentable et V -représentable, on a :

$$E_0 \langle E[\rho] \quad (\text{II.22})$$

Ainsi, pour obtenir l'énergie de l'état fondamental, on va chercher à minimiser la fonctionnelle d'énergie :

$$\frac{\partial E[\rho]}{\partial \rho} = 0 \quad (\text{II.23})$$

La minimisation de l'énergie passe par l'intermédiaire de l'utilisation du formalisme de Lagrange, c'est-à-dire par l'établissement d'un Lagrangien avec comme restriction la N -représentabilité de la densité (II.17) :

$$L[\rho] = E[\rho] - \mu \left[\int \rho(r) dr - N \right] \quad (\text{II.24})$$

Où μ est le multiplicateur de Lagrange inconnu. La minimisation du Lagrangien (II.24) implique :

$$\frac{\partial}{\partial \rho(r)} \left\{ E[\rho] - \mu \left[\int \rho(r) dr - N \right] \right\} = 0 \quad (\text{II.25})$$

Comme la différentielle d'une fonctionnelle s'exprime sous la forme :

$$\partial F = \int \frac{\partial F}{\partial f(x)} \partial f(x) dx \quad (\text{II.26})$$

On peut ainsi réécrire (II.25) comme :

$$\int \left\{ \frac{\partial E[\rho]}{\partial \rho(r)} - \mu \right\} \partial \rho(r) dr = 0 \quad (\text{II.27})$$

Cette dernière formule est nommée équation fondamentale de la DFT, et implique que :

$$\mu = \frac{\partial E[\rho]}{\partial \rho(r)} = V_{ext}(r) + \frac{\partial F_{HK}[\rho]}{\partial \rho(r)} \quad (\text{II.28})$$

II.5.2.1. Théorème de Kohn et Sham

Kohn et Sham [13] ont introduit un développement supplémentaire qui consiste à remplacer le système réel interactif en un système fictif non interactif. Cette approche réalise une correspondance exacte entre la densité électronique, l'énergie de l'état fondamental d'un système électrons en interaction soumis au potentiel réel et la densité électronique, l'énergie de l'état fondamental d'un système fictif de fermions non interactifs placés dans un potentiel effectif. De ce fait la densité électronique et l'énergie du système réel sont conservées dans ce système fictif constitué de fermions non interactifs placés dans un potentiel effectif et le système réel. Pour ce système fictif, les théorèmes de Hohenberg et Kohn s'appliquent également. La fonctionnelle de la densité $E_{V_{ext}}[\rho]$ pour le système interactif peut être exprimée par l'expression suivante :

$$E_{V_{ext}}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{XC}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (\text{II.29})$$

Où

T_0 : est l'énergie cinétique du système sans interaction

V_H : désigne le terme de Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons)

V_{XC} : le terme qui comprend les effets de l'échange et de la corrélation

V_{ext} : inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux. L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left\{ -\frac{1}{2}\Delta_i + V_{eff}(r) \right\} |\psi_i(r)\rangle = E_i |\psi_i(r)\rangle, i = 1, \dots, N \quad (\text{II.30})$$

Où le potentiel d'échange et de corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée :

$$V_{xc}[\rho] = \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (\text{II.31})$$

et la densité de l'état fondamental est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2 \quad (\text{II.32})$$

Pour déterminer l'état fondamental du système revient alors à résoudre, de manière auto-cohérente, l'ensemble des équations (II.30), appelés équations de Kohn et Sham. La somme des trois termes $V_H + V_{xc} + V_{ext}$ constitue un potentiel effectif V_{eff} qu'on peut qualifier de local, car il ne dépend que de r .

II.5.2.2. Résolution des équations de Kohn-Sham

La résolution des équations de Kohn et Sham (II.29) nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de Kohn-Sham (KS) écrites sous la forme :

$$\Psi_i(r) = \sum C_{ij} \varphi_j(r) \quad (\text{II.33})$$

Où les $\varphi_j(r)$ sont les fonctions de base et les C_{ij} les coefficients de développement.

La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients C_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la Figure II.1. On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S) C_i = 0 \quad (\text{II.34})$$

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

Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (II.32).

Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1-\alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{II.35})$$

i : Représente la $i^{\text{ème}}$ itération et α un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

Les équations de Kohn-Sham sont probablement les plus importantes de la DFT, mais si on peut connaître l'énergie cinétique et l'énergie potentielle coulombienne il n'y a aucune façon pour obtenir les énergies d'échange et de corrélation et le potentiel d'échange et de corrélation, pour cette raison, il est nécessaire d'utiliser des expressions approchées. Plusieurs formes approchées ont été proposées et les approximations les plus utilisées sont l'approximation de la densité locale LDA (local density approximation) ou LSDA (local spin density approximation), et l'approximation du gradient généralisé de la densité GGA (generalised gradient approximation).

II.5.3. Le potentiel d'échange-corrélation

La première approximation est dite de densité locale, (LDA ou LSDA si on tient compte du spin). Ici, l'énergie d'échange-corrélation en chaque point de l'espace est remplacée par l'énergie d'échange-corrélation d'un gaz homogène d'électrons, ayant la même densité au point considéré. Malgré les succès de cette approximation, de expressions tenant compte des variations de la densité électronique au voisinage du point considéré ont été développées (approximation de type gradient généralisé (GGA)), améliorant généralement l'accord avec les données expérimentales.

Différents types d'approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation E_{XC} ont été développées [14], parmi lesquelles on cite les suivantes :

II.5.3.1. L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale ou LDA transforme la DFT, théorie à N corps exacte en une théorie approchée facile à exploiter. Dans la LDA, la plus simple des approximations, l'énergie d'échange-corrélation $E_{XC}[\rho]$ s'écrit [15] :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}(\rho) dr \quad (\text{II.36})$$

Où ε_{XC} désigne l'énergie d'échange-corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électrons de densité ρ et le potentiel d'échange-corrélation correspondant (II.31) devient :

$$V_{XC}^{LDA}[\rho] = \frac{\partial E_{XC}^{LDA}[\rho]}{\partial \rho(r)} = \varepsilon_{XC}(\rho) + \rho(r) \frac{\varepsilon_{XC}(\rho)}{\partial \rho} \quad (\text{II.37})$$

Les équations de Kohn-Sham s'écrivent alors :

$$\left\{ -\frac{1}{2} \Delta_i + V_{en}(r) + V_H(r) + V_{XC}^{LDA}(r) \right\} \Psi_i(r) = \varepsilon_i \Psi_i(r) \quad (\text{II.38})$$

La fonction $\varepsilon_{XC}(\rho)$ peut être séparée en un terme d'échange et un terme de corrélation comme suit :

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_c(\rho) + \varepsilon_x(\rho) \quad (\text{II.39})$$

La contribution d'échange est connue, elle est donnée par la fonctionnelle d'énergie d'échange de Dirac [16] :

$$\varepsilon_x(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(r) \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II.40})$$

Des valeurs précises de $\varepsilon_c(\rho)$ sont disponibles par des calculs Monte-Carlo quantique de Ceperley et Alder (1980) [17]. Il existe aujourd'hui dans la littérature, différentes paramétrisations, numériques ou analytiques de $\varepsilon_c(\rho)$ dont parmi les plus connues, celle due à Hedin et Lundqvist (1971) [18].

En utilisant la LDA (II.36) pour une molécule ou un solide on suppose implicitement que l'on peut obtenir l'énergie d'échange-corrélation pour un système inhomogène en considérant le gaz d'électrons comme homogène dans des portions infinitésimales de celui-ci. On peut alors appliquer localement à ces régions les résultats du gaz homogène et la sommation de ces contributions individuelles $\rho(r) \varepsilon_c(\rho) dr$ donne une valeur approchée de l'échange-corrélation du système inhomogène.

Il va de soi que la validité de la LDA suppose des systèmes où la densité électronique ne varie pas trop rapidement. L'efficacité de cette approximation est apparue à partir des années 1977 avec les travaux de Zunger et Freeman [19,20], ainsi que ceux de Moruzzi et al. (1978) [21].

Enfin, notons qu'un précurseur de la LDA a été introduit par Slater en 1951 [22] où il proposa la méthode X_α comme une simplification de la méthode Hartree-Fock. Cette simplification aboutit à l'équation suivante :

$$\left\{ -\frac{1}{2} \Delta_i + V_{en}(r) + V_H(r) + V_{X\alpha}^{LDA}(r) \right\} \Psi_i(r) = \varepsilon_i \Psi_i(r) \quad (\text{II.41})$$

Avec le potentiel local $V_{x\alpha}$:

$$V_{x\alpha}(\rho) = -\frac{3}{4}\alpha \left(\frac{3}{\pi} \rho(r) \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II.42})$$

Dans l'équation (II.42), α désigne un paramètre qui a été initialement pris comme étant égal à 1. Par la suite il a été évalué pour tous les atomes neutres par Schwartz [23]. Il faut aussi noter que Kohn et Sham ont réalisé que l'équation X_α était équivalente à la LDA, si la corrélation était ignorée et si en plus $\alpha = 2/3$. La méthode X_α peut donc être considérée comme un formalisme de fonctionnelle de densité, qui néglige la corrélation et dont l'énergie est donnée par :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = -\frac{9}{8}\alpha \left[\frac{3}{4} \right]^{\frac{1}{3}} \int \rho(r)^{\frac{1}{3}} dr \quad (\text{II.43})$$

Laquelle par différentiation donne le potentiel de l'équation (II.42).

II.5.3.2. La généralité de l'approximation LDA (LSDA)

Pour les molécules à couches ouvertes et les géométries des molécules proches de leur état de dissociation, l'approximation LSDA donne des résultats meilleurs que l'approximation LDA. Dans LDA les électrons ayant des spins opposés ont les mêmes orbitales KS spatiales. En revanche, LSDA distingue entre les orbitales des électrons de spins opposés par conséquent l'énergie d'échange-corrélation est définie par [24, 25] :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho \uparrow(\vec{r}), \rho \downarrow(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{LSDA}[\rho \uparrow(\vec{r}), \rho \downarrow(\vec{r})] d^3r \quad (\text{II.44})$$

Où $\varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho \uparrow(\vec{r}), \rho \downarrow(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogènes.

Le traitement de l'énergie d'échange-corrélation à partir de la LDA fonctionne relativement bien dans le cas des métaux pour lesquels la densité est fortement uniforme mais également pour des cas plus inattendus comme les matériaux caractérisés par des liaisons iono-covalentes ou comportant des métaux de transition. En revanche, elle échoue dans les systèmes caractérisés par des densités électroniques variant fortement vis-à-vis \vec{r} de tels que ceux impliquant des électrons f . Appliquée à l'étude de molécules ou matériaux appropriés, la fonctionnelle LDA fournit généralement des accords satisfaisants avec l'expérience concernant les propriétés structurales et vibrationnelles, les moments dipolaires, les modules d'élasticité et la stabilité des phases (de structures similaires).

II.5.3.3. L'approximation du gradient généralisé GGA

Les difficultés rencontrées avec LDA nécessitent la recherche d'une autre approximation, cette approximation est celle du gradient généralisé GGA [26]. Dans cette approximation l'énergie d'échange et de corrélation dépend à la fois de la densité et de son gradient et elle s'écrit :

$$E_{XC}^{GGA} = \int f [\rho(r), \nabla\rho] dr \quad (\text{II.45})$$

$$E_{XC}^{GGA} [\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)] = \int f [\rho \uparrow, \rho \downarrow, \nabla\rho \uparrow, \nabla\rho \downarrow] dr d^3r \quad (\text{II.46})$$

Les différentes GGA qui existent, diffèrent l'une de l'autre par le choix fonctionnelle f . La forme de GGA la plus souvent employée est celle proposée par Perdew-Burke et Enzerhoft [27] en 1996. L'utilisation d'une fonctionnelle de type GGA permet en effet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la LDA.

II.5.3.4. L'approximation EV-GGA

Il est bien connu que la LDA et la GGA sous-estiment les gaps d'énergie. Ceci est principalement dû au fait qu'elles ont des formes simples qui ne sont pas suffisamment flexibles pour obtenir la forme exacte du potentiel d'échange-corrélation. Engel et Vosko, en considérant ce déficit ont construit une nouvelle forme de la fonctionnelle de la GGA qui a été désignée pour donner un meilleur potentiel d'échange et de corrélation. Cette approche, qui s'appelle EV-GGA [28], fournit un meilleur gap et quelques autres propriétés qui dépendent principalement de l'exactitude du potentiel d'échange et de corrélation. Par contre, dans cette méthode, les quantités qui dépendent d'une description exacte de l'énergie d'échange E_x telle que le volume d'équilibre et le module de compressibilité (Bulk modulus) sont en désaccord avec l'expérience.

II.5.3.5. L'approximation mBJ

La fonctionnelle de Tran et Blaha [29] notée (mBJ) est une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson. Cette dernière a prouvé rapidement son efficacité par rapport aux modes de calculs les plus souvent utilisés tel que LDA [13] et GGA [30]. Messieurs Tran et Blaha proposent dans leur article publié le 3 Juin 2009 dans *Physical Review Letters*, une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson [31], sous la forme suivante

$$V_{X\sigma}^{mbj}(r) = C V_{X\sigma}^{BR} (3C - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}}} \quad (\text{II.47})$$

Avec :

$$\rho_{\sigma}(r) = \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\Psi_{i,\sigma}|^2 : \text{La densité électronique.}$$

$$t_{\sigma}(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\Psi_{i,\sigma}^* \nabla \Psi_{i,\sigma}|^2 : \text{La densité d'énergie cinétique.}$$

$V_{X\sigma}^{mbj}(r)$: Le potentiel de Becke-Roussel.

La modification principale se trouve au niveau de l'apparition du paramètre dans la formule de la fonctionnelle. Notons que si on prend $C = 1$ on retombe sur la fonctionnelle de Becke et Johnson [31]. Ce paramètre a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne de $\frac{|\nabla \rho(r)|}{\rho(r)}$

La forme proposée pour c est la suivante :

$$C = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla \rho(r)|}{\rho(r')} d^3 r' \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.48})$$

α et β sont deux paramètres libres, V_{cell} le volume de la cellule unitaire du système.

En conclusion de cette partie, on peut dire que la théorie de la fonctionnelle de la densité est un outil très efficace pour l'étude des systèmes d'électrons en interaction. En effet, elle ramène le problème à N corps en interaction à celui de N corps indépendants qui se déplacent dans un potentiel effectif. L'introduction de ce système de particules indépendantes a permis de prendre en compte la plus grande partie de l'énergie cinétique. La partie négligée de cette énergie provient du fait que la fonction d'onde totale du système n'est pas égale au déterminant de Slater (autrement la théorie Hartree-Fock serait exacte). L'effort qui doit être fait pour avoir la bonne description de l'énergie cinétique est qu'au lieu de résoudre une seule équation pour la densité, on doit en résoudre N .

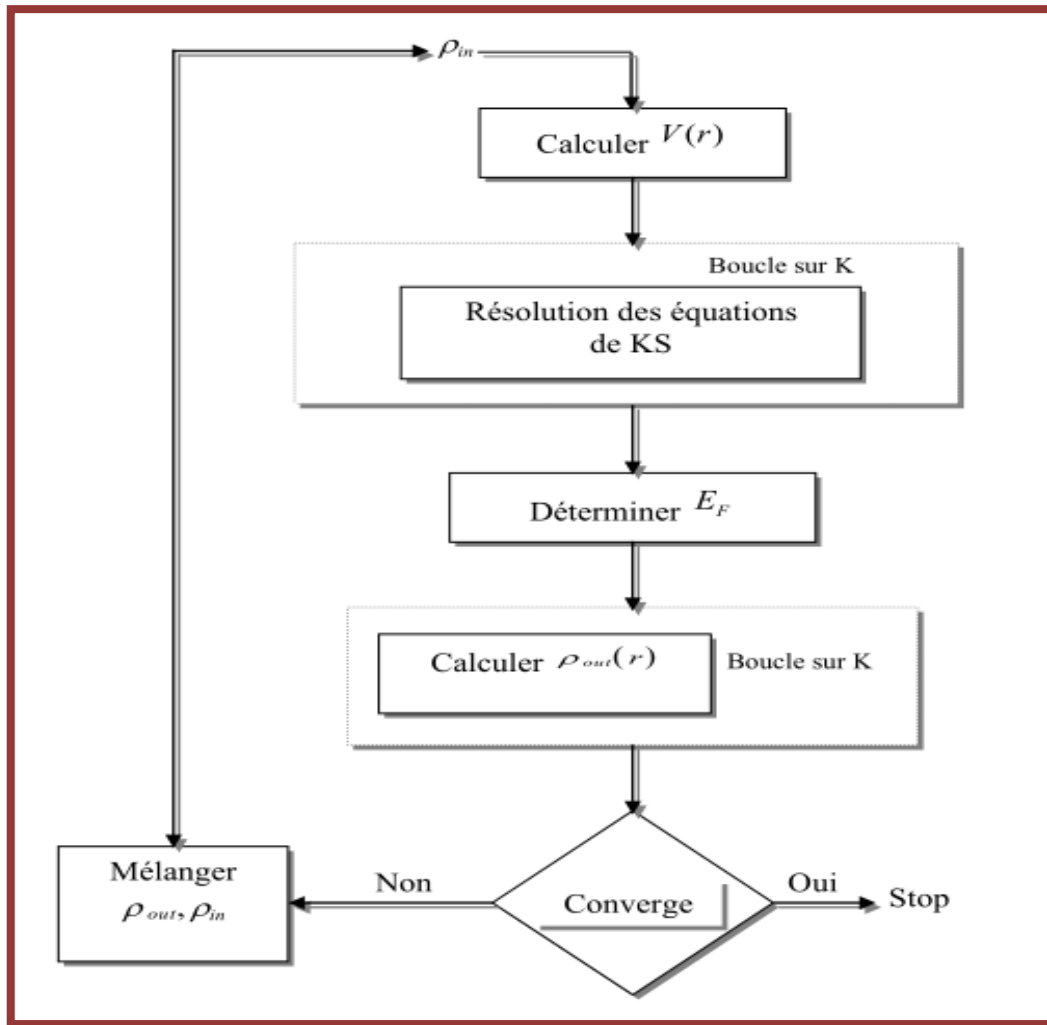


Figure (II.1) : Cycle des calculs SCF pour la résolution des équations de **Kohn-Sham**.

Référence :

- [1] P. A. M. Dirac, *Proc. Roy. Soc (London)* 123 (1929) 714.
- [2] R. M. Martin, *Cambridge University Press* (2004).
- [3] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 87 (1927) 457.
- [4] O. Kahn, *Wiley - VCH*, (1993).
- [5] D.R. Hartree, *Proc. Camb. Philos. Soc.* 24 (1928) 89.
- [6] W. Pauli. *Phys. Rev* 58 (1940) 719.
- [7] V. Fock, *Z. Phys.* 61 (1930) 126.
- [8] P. Kiréev. 2^{édition}, *édition Mir. Moscou*, (1975).
- [9] L.H. Thomas, *Proc. Camb. Phil. Soc.* 23 (1927) 542.
- [10] Fermi, E.Z. *Phys.* 48, 73 (1928). 140.
- [11] R. G. Parr et W. Yang, (*Oxford Science Publication*), (1989).
- [12] P. Hohenberg et W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136 (1964) 864.
- [13] W. Kohn L.J. Sham, *Phys. Rev, A* 140 (1965) 1133.
- [14] C. Frayret, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I, (2004).
- [15] L.J. Sham, W.Kohn, *Phys. Rev.* 145 (1966) 561.
- [16] P.A.M. Dirac, *Proc. Camb. Phil. Soc.* 23 (1927) 542.
- [17] D.M. Ceperley et B.J. Alder, *Phys.Rev.Lett.* 45 (1980) 566.
- [18] L. Hedin et B. Lundqvist, *J. Phys. C* 4 (1971) 2064.
- [19] A. Zunger et A. J. Freeman *Phys. Rev. B* 16 (1977) 2901.
- [20] A. Zunger et A. J. Freeman, *Phys.Rev. B* 15 (1977) 4716.
- [21] V. L. Moruzzi, J. F. Janak, et A. R. Williams, *Pergamon, New York* (1978).
- [22] J.C. Slater, *Phys. Rev.* 81 (1951) 385.
- [23] K. Schwarz, *Phys. Rev. B* 5 (1972) 2466.
- [24] P. M. Marcus, *Int. J. Quant. Chem. Symp.* 1 (1967) 567.
- [25] N. Elyashar et D. D. Koelling, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5362.
- [26] J. P. Perdew et Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 13244.
- [27] M. Ferhat, B. Bouhafs, A. Zaoui et al, *J. Phys, condens-Matter* 10 (1995) 7995.
- [28] E. Engel, S. H. Vosko, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 13164.
- [29] F. Tran et P. Blaha, *Phys Rev.Lett* 102 (2009) 226401.
- [30] J. P. Perdew, S. Burke et M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [31] A. D. Becke et E. R. Johnson, *J. Chem. Phys.* 124 (2006) 221101.

Chapitre III

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

III.1. Introduction

Il existe plusieurs méthodes de calculs des structures de bandes, qui sont classées en trois principaux types selon qu'ils nécessitent des résultats expérimentaux ou des données fondamentales :

- Les méthodes empiriques pour lesquelles les calculs nécessitent des résultats expérimentaux.
- Les méthodes semi-empiriques pour lesquelles les calculs nécessitent à la fois des résultats expérimentaux et des données fondamentales.
- Les méthodes ab-initio pour lesquelles les calculs nécessitent seulement les données fondamentales.

Ces dernières années, les chercheurs ont développé des méthodes basées sur des concepts théoriques appelées les méthodes de premier principe, parmi lesquelles on peut citer trois groupes de méthodes pour la résolution de l'équation de Schrödinger et basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

- Les méthodes basées sur une combinaison linéaire des orbitales atomiques (LCAO) [1-2], utilisables, par exemple, pour les bandes « d » des métaux de transition.
- Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) [2-3], mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère « $s-p$ » des métaux simples.
- Les méthodes cellulaires du type des ondes planes augmentées (APW) [4] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [5-6], applicables à une plus grande variété de matériaux.
- Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [7] : Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales « Muffin-Tin » linéarisées (LMTO), permettant de gagner plusieurs ordres de grandeurs dans les temps de calcul.

III.2. La méthode des ondes planes augmentées (APW)

Salter expose la méthode APW (Augmented Plane Wave) dans son article [8-10]. En 1937, il introduisait les ondes planes augmentées (APW) [11] comme des fonctions de base pour résoudre les équations de Kohn et Sham à un électron. Cette méthode (APW) consiste à découpler le cristal en deux régions :

- ▀ Des sphères appelées sphère Muffin-Tin, englobent chaque atome où le potentiel est supposé à symétrie sphérique.
- ▀ Des zones interstitielles (ZI) où le potentiel est lisse où variant très lentement.

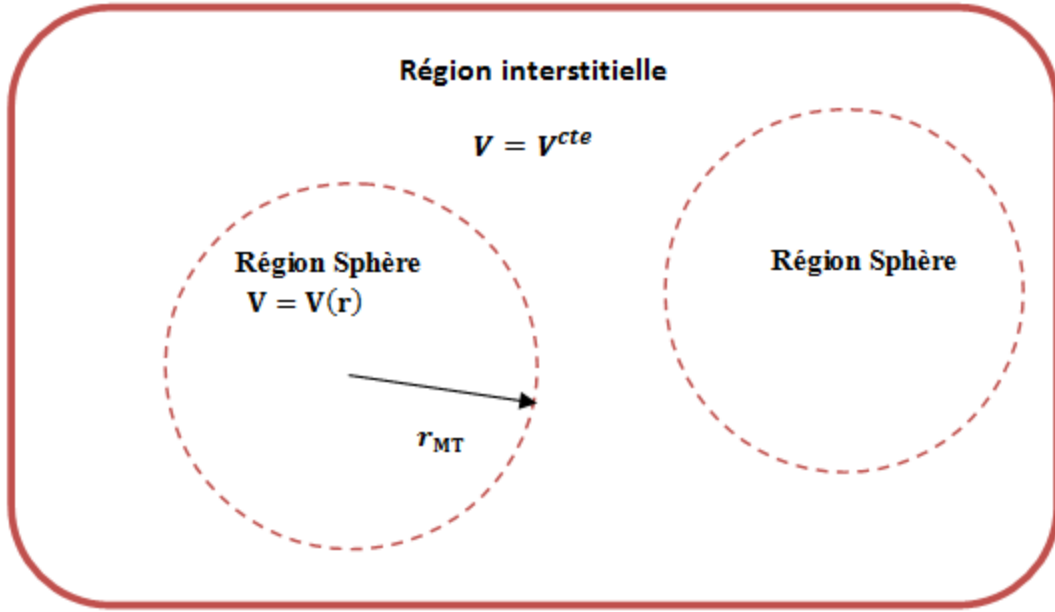


Figure (III.1) : Représentation de la partition de l'espace selon la méthode APW, région « Muffin-Tin », région interstitielle.

Les fonctions d'ondes du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle (Figure (III.1)).

Ainsi la fonction d'onde est de la forme :

$$\Phi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < r_0 \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(k+G)r} & r > r_0 \end{cases} \quad (\text{III.1})$$

Où

r_0 : est le rayon de la sphère MT

Ω : est le volume de la cellule.

C_G et A_{lm} sont les coefficients du développement en harmoniques sphériques Y_{lm} .

La fonction $U_l(r)$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

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

$V(r)$ représente le potentiel Muffin-Tin.

E_l est l'énergie de linéarisation

Les fonctions radiales définies par (III.2) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [12] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_1 - E_2) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{d^2 r} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{d^2 r} \quad (\text{III.3})$$

Où U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 . Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (III.3) et en l'intégrant par parties.

Dans cette méthode, Slater a fait un choix particulier pour les fonctions d'ondes, il montre que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel constant. Tandis que, les fonctions radiales sont la solution dans le cas du potentiel sphérique. Donc, il prouve que E_l est égale à la valeur propre E .

Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

Pour assurer la continuité de la fonction $\Phi(r)$ à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques, nous trouvons que :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_{MT})} \sum C_G J_l(|K+g|R_{MT}) Y_{lm}^*(K+G) \quad (\text{III.4})$$

J_l : La fonction de Bessel.

Où l'origine est prise au centre de la sphère et r_0 est son rayon, ainsi les A_{lm} sont complètement déterminés par les coefficients des ondes planes, et le paramètre d'énergie E_l est un coefficient variationnel dans la méthode (APW).

La fonction qui apparaît dans l'équation (III.3) est dépendante de r , et peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, cela conduit à la séparation entre les fonctions radiales et les ondes planes. Pour résoudre ce problème, plusieurs modifications ont été apportés sur la méthode APW. Parmi ces dernières, on cite le travail d'Anderson [14], ainsi que celui de Koelling [15].

Les modifications consistent à représenter la fonction d'onde $\Phi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(r)$. Ces modifications ont donné naissance à la méthode FP-LAPW.

III.3. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées FP- LAPW

Pour un cristal, l'espace est divisé en deux régions : la première région est la sphère du Muffin-tin, et la deuxième, c'est l'espace restant qui représente la région interstitielle. La fonction de base de la méthode (FP-LAPW) possède des ondes planes dans la région interstitielle et les harmoniques sphériques multiplient par les fonctions radiales et leurs dérivés dans les sphères.

III.3.1. Principe de la méthode FP-LAPW

Les fonctions de base à l'intérieur de la sphère sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et leurs dérivés $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions sont définies comme dans la méthode (APW) et la fonction $\dot{U}_l(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right) r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{III.5})$$

La fonction d'onde s'écrit comme suite :

$$\Phi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} \left[A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r) \right] Y_{lm}(r) & r < r_0 \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(k+G)r} & r > r_0 \end{cases} \quad (\text{III.6})$$

Où :

A_{lm} : sont des coefficients correspondant à la fonction $U_l(r)$.

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

Si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire produira mieux la fonction radiale. Alors, on peut écrire la fonction $U_l(r)$ en fonction de sa dérivée $\dot{U}_l(r)$ et de l'énergie E_l comme suit :

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E_l, r) + O\left((E - E_l)^2\right) \quad (\text{III.7})$$

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

Avec cette procédure la précision est moins bonne que celle de la méthode APW. Les erreurs introduites dans le calcul de la fonction d'onde et de l'énergie, sont de l'ordre $O\left((E - E_l)^2\right)$, $O\left((E - E_l)^4\right)$ respectivement. Les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si $U_l(r)$ est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée $\dot{U}_l(r)$ sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode LAPW.

III.4. Les énergies de linéarisation

L'énergie de linéarisation joue un rôle très important dans la méthode FP-LAPW, mais le choix de ce paramètre n'est pas toujours facile, si E_l est égale à l'énergie de la bande E considérée, LAPW se réduit à APW et les erreurs sur la fonction d'onde sont de l'ordre de $O\left((E - E_l)^2\right)$ et sur les énergies de bande sont de l'ordre de $O\left((E - E_l)^4\right)$, ceci indique que le meilleur choix de paramètre E_l doit être au centre de la bande si on veut obtenir de bon résultat. On peut optimiser le choix de ce paramètre E_l : En calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de E_l , et on sélectionne le paramètre qui donne l'énergie la plus basse.

Mais cette condition n'est pas toujours satisfaite, dans certains cas à cause de la présence des états du cœur étendus appelés les états semi cœur qui posent un problème et les calculs vont échouer.

Pour les états du cœur complètement confinés dans les sphères, les fonctions $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ sont orthogonales, s'il n'existe pas des états du cœur avec le même moment angulaire l . Si cette condition n'est pas satisfaite donc ces états ne sont pas orthogonaux. Dans certains cas il y aura un chevauchement entre les fonctions de la base

LAPW et les états du cœur, et il apparaît ce qu'on appelle la bande fantôme dans le spectre d'énergie. La solution de ce problème consiste à augmenter les rayons des sphères Muffin-tin.

III.5. Développement en orbitales locales

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [16]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales 4f [17-18], et les métaux de transition [19-20]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui du cœur. Pour pouvoir remédier cette situation on a recours :

- Soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples (figure (III.2)).
- Soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

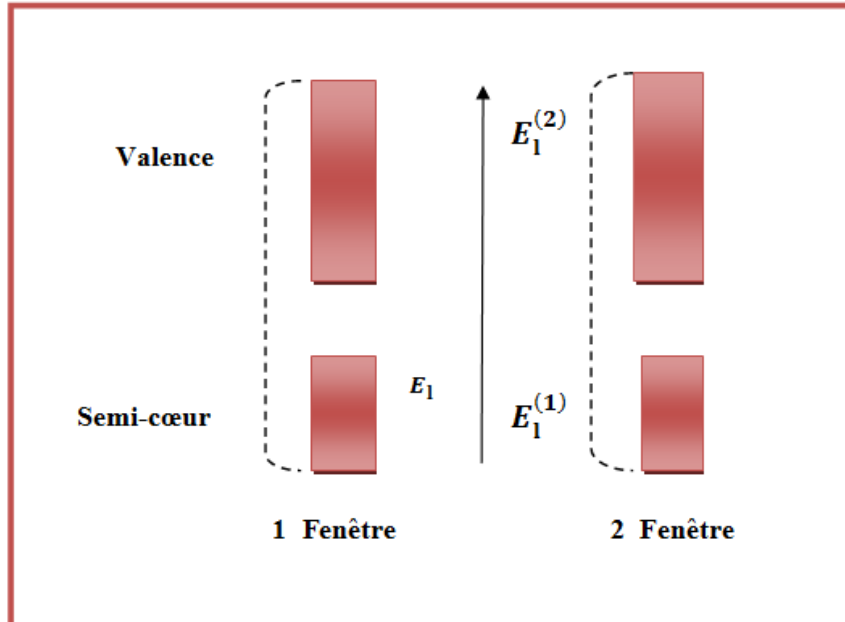


Figure (III.2) : Les fenêtres d'énergie multiple.

III.5.1. La méthode LAPW+LO

Dans notre cas le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. L'idée principale est de traiter toutes les bandes avec une seule fenêtre d'énergie en particulierisant l'état de semi-cœur. Plusieurs propositions ont été faites par Takeda [21], Smrcka [22], Petru [23] et Schanghnessy [24]. Récemment Singh [25] a proposé une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions.

$$\Phi(r) = \begin{cases} 0 & r > r_0 \\ \left(A_{lm} U_l(r, E_{1,L}) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_{1,L}) + C_{lm} U_l(r, E_{2,L}) \right) Y_{lm}(r) & r < r_0 \end{cases} \quad (\text{III.8})$$

Où les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} précédemment définis. Par ailleurs, cette modification diminue l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence.

III.5.2. La méthode APW+lo

Le problème rencontré dans la méthode APW était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode LAPW+LO mais au prix d'une base de taille plus importante, et de ce fait les méthodes APW et LAPW+LO acquiert toutes les deux une limitation importante.

Sjösted, Nordström et Singh [26] ont apporté une amélioration en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. Cette méthode est appelée « APW+lo » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme l'était la méthode LAPW+LO) et qui ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle de nécessaire dans le cadre de la méthode APW. Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant $U_l(r)$ pour une énergie E_l fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Mais du fait qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

Une base « APW+lo » est définie par l'association des deux types de fonctions d'onde suivantes :

- Des ondes planes APW avec un ensemble d'énergies E_l fixées :

$$\Phi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < r_0 \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(k+G)r} & r > r_0 \end{cases} \quad (\text{III.9})$$

- Des orbitales locales différentes de celles de la méthode LAPW+LO définies par :

$$\Phi(r) = \begin{cases} 0 & r > r_0 \\ [A_{lm} U_l(r, E_L) + B_{lm} U_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r < r_0 \end{cases} \quad (\text{III.10})$$

Dans un calcul, une base mixte LAPW et APW+lo peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre l . En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états 3d des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base APW+lo et le reste avec une base LAPW [27].

III.6. Le concept de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW) [28] aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom « Full-Potential ».

Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développe sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_K V_K e^{iKr} & r < r_0 \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r > r_0 \end{cases} \quad (\text{III.11})$$

De la même manière, la densité de charge est développée sous la forme :

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_K \rho_K e^{iKr} & r < r_0 \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r > r_0 \end{cases} \quad (\text{III.12})$$

III.7. La structure du code Wien2k

Les simulations numériques permettent aujourd'hui de connaître les propriétés structurales et électroniques de la matière étudiée, parmi ces méthodes ab-initio on a la méthode linéaire des ondes planes augmentées (FP-LAPW) qui est utilisé pour calculer les structures électroniques, cette méthode est introduite dans le code wien2k qui est développé par Blaha et ces collaborations [29]. Les différentes étapes de ce programme sont montrées dans la figure (III.3), le calcul se fait en trois étapes :

III.7.1. L'initialisation

- ▀ La création du fichier case.struct qui contient le paramètre du réseau, les rayons muffin-tin et la structure cristalline.
- ▀ **NN** : Calcul la distance entre les plus proches voisins jusqu'à une distance indiqué pour vérifier le non chevauchement des sphères muffin-tin.
- ▀ **LSTART** : Pour le choix du potentiel d'échange et de corrélation.
- ▀ **SYMMETRY** : Génération et vérification des opérations de symétrie spatiale.
- ▀ **KGEN** : Génère des points spéciaux dans la zone irréductible de *Brillouin*.
- ▀ **DSTART** : Calcul la densité de charge du cristal par la superposition des densités atomiques

III.7.2. Le cycle auto cohérent (SCF)

Les étapes de l'initialisation sont établies pour la préparation du cycle auto cohérent (SCF), qui se fait avec un script des programmes comme suit :

- ▀ **LAPW0** : Calcul le potentiel à partir de la densité calculée par LSTART.
- ▀ **LAPW1** : Calcul les valeurs et les vecteurs propres.
- ▀ **LAPW2** : Calcul la densité de charge de valence.
- ▀ **LCORE** : Calcul les états du cœur.

III.7.3. Le calcul des propriétés

Le calcul des propriétés physiques se fait à l'aide des programmes suivants :

- ▀ **OPTIMISE** : Ce programme détermine l'énergie totale en fonction du volume pour trouver le paramètre du réseau et le module de compressibilité.
- ▀ **LAPW5** : Ce programme génère la densité de charge.
- ▀ **TETRA** : Ce programme détermine la densité d'état totale et partielle.
- ▀ **SPAGHETTI** : Ce programme calcul la structure de bandes.
- ▀ **OPTIC** : Calcul les propriétés optiques.

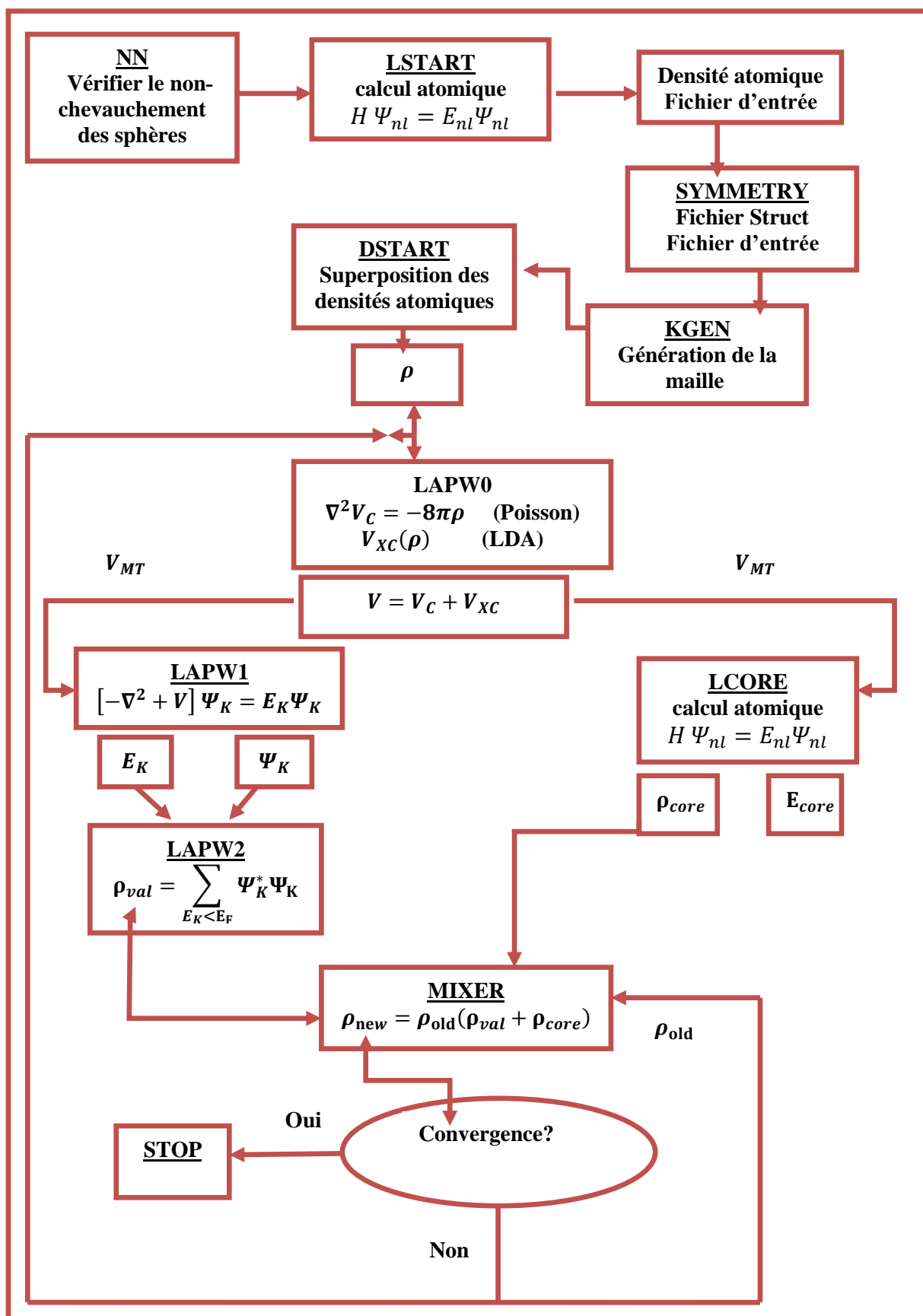


Figure (III.3) : Les programmes du calcul auto-cohérent du code Wien2K.

Référence :

- [1] F. Bloch, *Z. Phys.* 52 (1928) 555.
- [2] J.C. Slater, *V2, Ch. 8* (1965).
- [3] C. Herring, *Phys. Rev.* 57 (1940) 1169.
- [4] J.C. Slater, *Phys. Rev.* 51 (1937) 846.
- [5] J. Koringa, *Physica* 13 (1947) 392.
- [6] F.S. Ham, B. Segall, *Phys. Rev.* 124 (1961) 1786.
- [7] O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12 (1975) 3060.
- [8] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 51 (1937) 846.
- [9] J. C. Slater, *Advances in Quantum Chemistry* 1, 35 (1937).
- [10] T. Loucks, *New York* (1967).
- [11] Im Tsidilkovski, 19 (1982) 35.
- [12] T.L. Loucks, Benjamin, New York (1967).
- [14] D.D. Koelling et G.O. Arbman, *J. Phys. F* 5 (1975) 2041.
- [15] M.Z. Huang, W. Y. Ching, *J. Phys. Chem Solids.* 46 (1985) 977.
- [16] T.L. Loucks, Benjamin, New York (1967).
- [17] D. J. Singh, *Phys. Rev. B* 44 (1991) 7451.
- [18] S. Goedecker et K. Maschke, *Phys. Rev. B* 42 (1990) 8858.
- [19] D. J. Singh and H. Krakauer, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 1441.
- [20] D. J. Singh, K Schwarz et P. Blaha, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 5849.
- [21] T. Takeda et J. Kubler, *J.Phys. F* 5 (1979) 661.
- [22] L. Smrcka, *Czech. J. Phys. B* 34 (1984) 694.
- [23] J. Petru et L. Smrcka, *Czech. J. Phys. B* 35 (1985) 62.
- [24] D.J. Shaughnessy, G.R. Evans et M.I. Drby, *J. Phys. F* 14 (1987) 1671.
- [25] D.J. Singh, *Kluwer Academic Publishers, Boston* (1994).
- [26] E. Sjösted, L. Nordström et D. J. Singh, *Solid State Commun.* 15 (2000) 114.
- [27] G.H.K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted et L. Nordström, *Phys. Rev. B.* 64, (2001) 195134.
- [28] D. R Hamann, *Phys. Rev. Lett.* 212 (1979) 662.
- [29] P. Blaha, K. Schwarz, P. I Sorantin, S. B. Trickey, *Compt. Phy. Commun.*

Chapitre IV

Présentation des résultats et discussions

IV.1. Introduction

L'objectif de ce chapitre est l'étude des propriétés structurales telles que (le paramètre du réseau, le module de compressibilité), les propriétés électroniques telles que (la structure de bandes, la densité d'états totale et partielle), les propriétés optiques (constante diélectrique, la réflectivité, l'indice de réfraction...) et les propriétés thermoélectriques (coefficient de Seebeck, la conductivité électrique, facteur de mérite) des composés XPN_2 ($X=H, Li, Na, Cu$) dans la structure chalcopyrite. Les calculs ont été effectués par l'utilisation du code *Wien2k*, basé sur la méthode des ondes planes augmentées plus orbitales locales *APW+lo* avec un potentiel total dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (*DFT*), le potentiel d'échange et de corrélation a été déterminé dans plusieurs approximations à savoir l'approximation *LDA*, *GGA*. Cette partie sera donc consacrée à l'interprétation de nos résultats ainsi qu'à leur comparaison avec certains travaux théoriques disponibles dans la littérature.

IV. 2. Détails de calcul

Dans notre travail, nous avons employé la méthode des ondes planes augmentées plus orbitales locales *APW+lo* avec un potentiel total. Celle-ci est basée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de densité [1-2] implémentée dans le code *Wien2k* [3]. Pour la détermination du potentiel d'échange et de corrélation, nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé *GGA* paramétrisée par Perdew, Burke, Ernzerhof (1996) [4] et l'approximation de la densité locale (*LDA*) [5]. L'initialisation se présente sous une série de programmes qui génèrent des fichiers d'entrées dont le but de définir une densité de départ, pour la détermination du potentiel et ainsi la résolution de l'équation de Schrödinger qui donne les valeurs propres et les fonctions propres. Par suite, une nouvelle densité est générée à partir des fonctions propres calculées. Ce cycle est répété jusqu'à ce que la convergence soit atteinte.

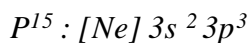
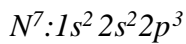
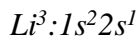
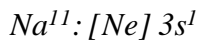
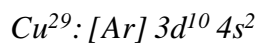
Avant de lancer les calculs longs et coûteux, il est nécessaire d'optimiser les paramètres d'entrée qui contrôlent la densité initiale de calcul. En général, il y a deux ajustements à effectuer : la taille de la base d'ondes plane par le choix du *Ecut-off* qui permet une approximation correcte des fonctions propres et la qualité de l'échantillonnage de la zone de *Brillouin*.

L'expansion harmonique sphérique est utilisée à l'intérieur et le jeu de base des ondes planes est choisi à l'extérieur de la sphère Muffin-tin. À l'intérieur des sphères atomiques, la densité de charge et le potentiel sont étendus en harmoniques sphériques jusqu'à $l_{max} = 10$. On

a pris le paramètre $R_{MT}K_{MAX}$ (R_{MT} : le rayon minimum de la sphère atomique et K_{MAX} : le vecteur d'onde de coupure dans l'espace réciproque où $K_{MAX} = \frac{8}{R_{MT}^{min}}$) afin d'obtenir la convergence totale de l'énergie. L'énergie de coupure est réglée sur (-8 Ry) . Les calculs auto-cohérents convergent lorsque la différence d'énergie entre les itérations successives est inférieure à 10^{-4} Ryd .

Les densités de charges et le potentiel sont développés en série de Fourier dans les sites interstitiels, avec un paramètre de coupure des ondes planes $G_{MAX} = 12$. La densité d'état et les propriétés optiques et thermoélectriques des composés XPN_2 ($X=H, Li, Na, Cu$) nécessite un grand nombre de K -points. Dans notre calcul nous avons utilisé 800 points spéciaux pour la densité d'état et 20000 points spéciaux pour les propriétés optiques et thermoélectriques.

Les configurations électroniques pour les chalcopyrites XPN_2 ($X=H, Li, Na, Cu$) à l'état fondamental sont :



Nous avons optimisé les positions atomiques (relaxation structurale) des composés ternaires XPN_2 ($X=H, Li, Na, Cu$), en minimisant les forces ($1 \text{ mRy} / \text{Bohr}$) agissant sur les atomes. Les calculs auto-cohérents convergent lorsque l'intégration de la différence de densité de charge absolue entre la densité d'électrons d'entrée et de sortie est inférieure à $0.0001 |e|$ par unité de formule, où e est la charge en électrons. Les valeurs de R_{MT} sont prises dans la plage de $0.8-1.6$ unité atomique ($a.u$) pour les atomes (H, Cu, Li, Na, P et N). Une grille de $25 \times 25 \times 25 k$ mailles a été utilisée pour le calcul des propriétés optiques et thermo-électriques.

IV .3. Résultats et discussions

IV.3.1. Les propriétés structurales des composés XPN_2 ($X = H, Cu, Li, Na$)

L'étape la plus importante dans un calcul ab-initio est la détermination des propriétés structurales du matériau étudié. La connaissance de ces informations nous permet d'accéder par la suite à d'autres propriétés physiques (électroniques, optiques...).

Nous avons effectué un calcul self-consistent de l'énergie totale pour plusieurs valeurs des paramètres du réseau a et c prises au voisinage de la valeur expérimentale. Les valeurs de l'énergie ainsi obtenues ont été ensuite interpolées par l'équation d'état de Murnaghan (1944) [6].

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

Où E_0, B_0 et V_0 sont respectivement ; l'énergie totale, le module de compressibilité et le volume à l'équilibre. Le module de compressibilité est déterminé au minimum de la courbe $E(V)$ par la relation :

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

B' : La dérivée du module de compressibilité :

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

Pour déterminer la géométrie d'équilibre de la structure chalcopyrite, il faut optimiser les paramètres indépendants suivants : le paramètre interne u , le volume de la maille V , et enfin le rapport c/a . Nous avons optimisé en premier lieu le paramètre interne u en utilisant la structure idéale. Avec la valeur d'équilibre trouvée de ce paramètre u_0 , nous avons optimisé le rapport c/a . En utilisant les valeurs d'équilibre ainsi déterminées (u_0 et c_0/a_0), nous avons optimisé, en dernier lieu, le volume et enfin déterminé les paramètres d'équilibre a_0 et c_0 . Dans cette étude, les composés sont complètement relaxés pour tous les volumes grâce à l'optimisation de la force. Les positions atomiques de chaque composé sont calculées avec les approximations *LDA* et *GGA*. Tableau (IV.1) montre la comparaison des positions atomiques avec les données expérimentales disponibles. Les données calculées sont en bon accord avec les expériences et les travaux théoriques précédents [7,8 et 9].

Dans les figures (IV.1) et (IV.2) ci-dessous, nous représentons les variations de l'énergie totale en fonction du volume V sans et avec spin polarisé et le rapport c/a pour les chalcopyrites ternaires $CuPN_2$, HPN_2 , $LiPN_2$ et $NaPN_2$, en utilisant les deux approximations *LDA* et *GGA*. À partir de ces figures, nous constatons que l'état le plus stable pour tous les composés est l'état non magnétique (sans spin) quelques soit l'approximation appliquée (*LDA* ou *GGA*).

Tableau (IV.1) : Positions atomiques calculées (coordonnées fractionnaires) de XPn_2 ($X=H, Li, Na, Cu$) avec les approximations *LDA* et *GGA*.

Composés	Positions atomiques	
	<i>GGA</i>	<i>LDA</i>
$CuPN_2$	<p>Cu: (0,0,0.5) (0, 0, 0.5) [7] P: (0, 0, 0) (0, 0, 0) [7] N: (0.1693,0.25 ,0.125) (0.1588,0.25 ,0.125) [7]</p>	<p>Cu: (0,0,0.5) (0, 0, 0.5) [7] P: (0, 0, 0) (0, 0, 0) [7] N: (0.1689,0.25 ,0.125) (0.1588,0.25 ,0.125) [7]</p>
HPN_2	<p>H: (0,0,0.5) (0, 0, 0.5) [9] P: (0, 0, 0) (0, 0, 0) [9] N: (0.1842, 0.25, 0.125) (0.1462, 0.25, 0.125) [9]</p>	<p>H: (0,0,0.5) (0, 0, 0.5) [9] P: (0, 0, 0) (0, 0, 0) [9] N: (0.1773, 0.25, 0.125) (0.1462, 0.25, 0.125) [9]</p>
$LiPN_2$	<p>Li: (0,0,0.5) (0, 0, 0.5) [8] P: (0, 0, 0) (0, 0, 0) [8] N: (0.1730, 0.25, 0.125) (0.1699, 0.25, 0.125) [8]</p>	<p>Li: (0,0,0.5) (0, 0, 0.5) [8] P: (0, 0, 0) (0, 0, 0) [8] N: (0.1699, 0.25, 0.125) (0.1699, 0.25, 0.125) [8]</p>
$NaPN_2$	<p>Na: (0,0,0.5) (0, 0, 0.5) [8] P: (0, 0, 0) (0, 0, 0) [8] N: (0.1305, 0.25, 0.125) (0.1239, 0.25, 0.125) [8]</p>	<p>Na: (0,0,0.5) (0, 0, 0.5) [8] P: (0, 0, 0) (0, 0, 0) [8] N: (0.1239, 0.25, 0.125) (0.1239, 0.25, 0.125) [8]</p>

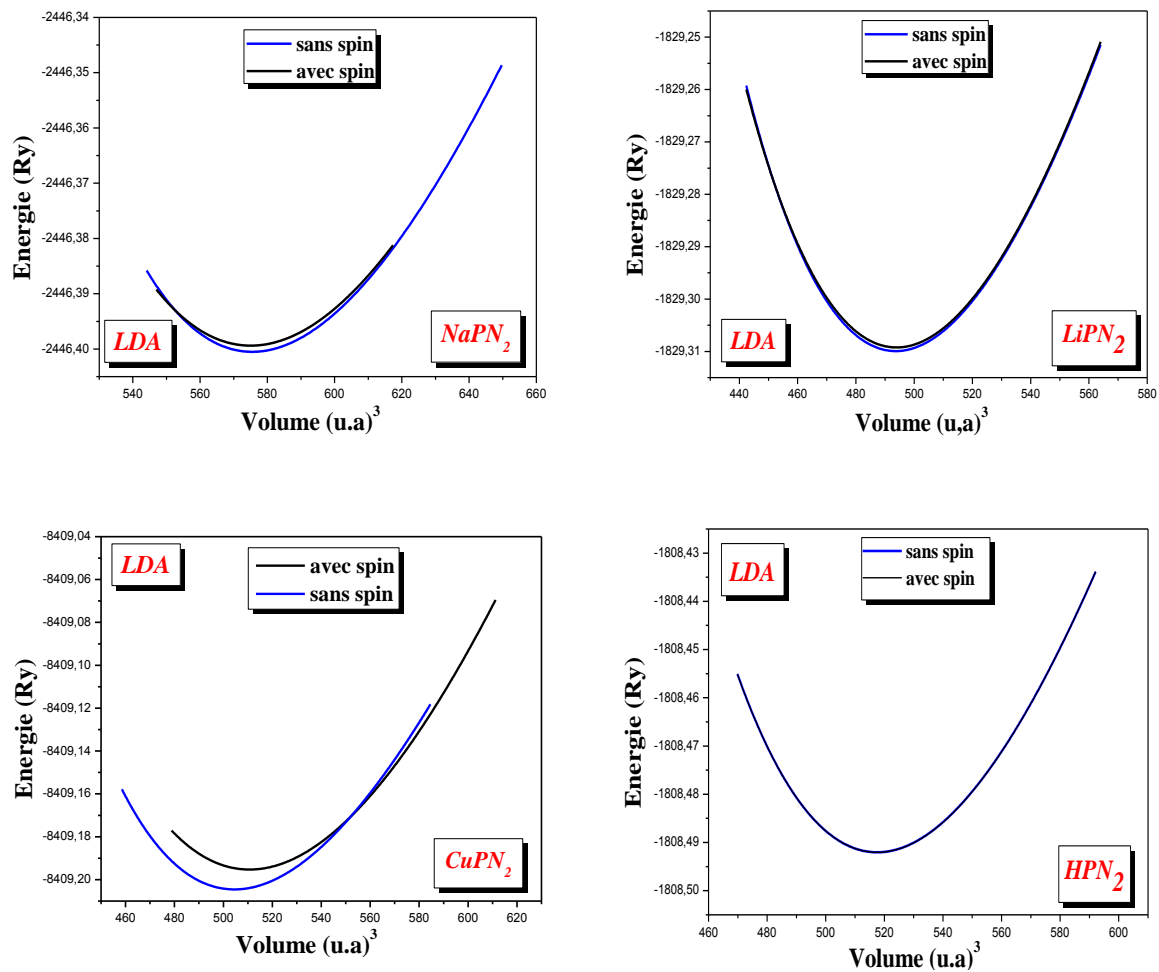


Figure (IV.1) : Variation de l'énergie totale $E(\text{Ry})$ en fonction du volume pour les chalcopyrites ternaires $X\text{PN}_2$ ($X=\text{H}, \text{Li}, \text{Na}, \text{Cu}$) sans et avec spin polarisé avec la LDA.

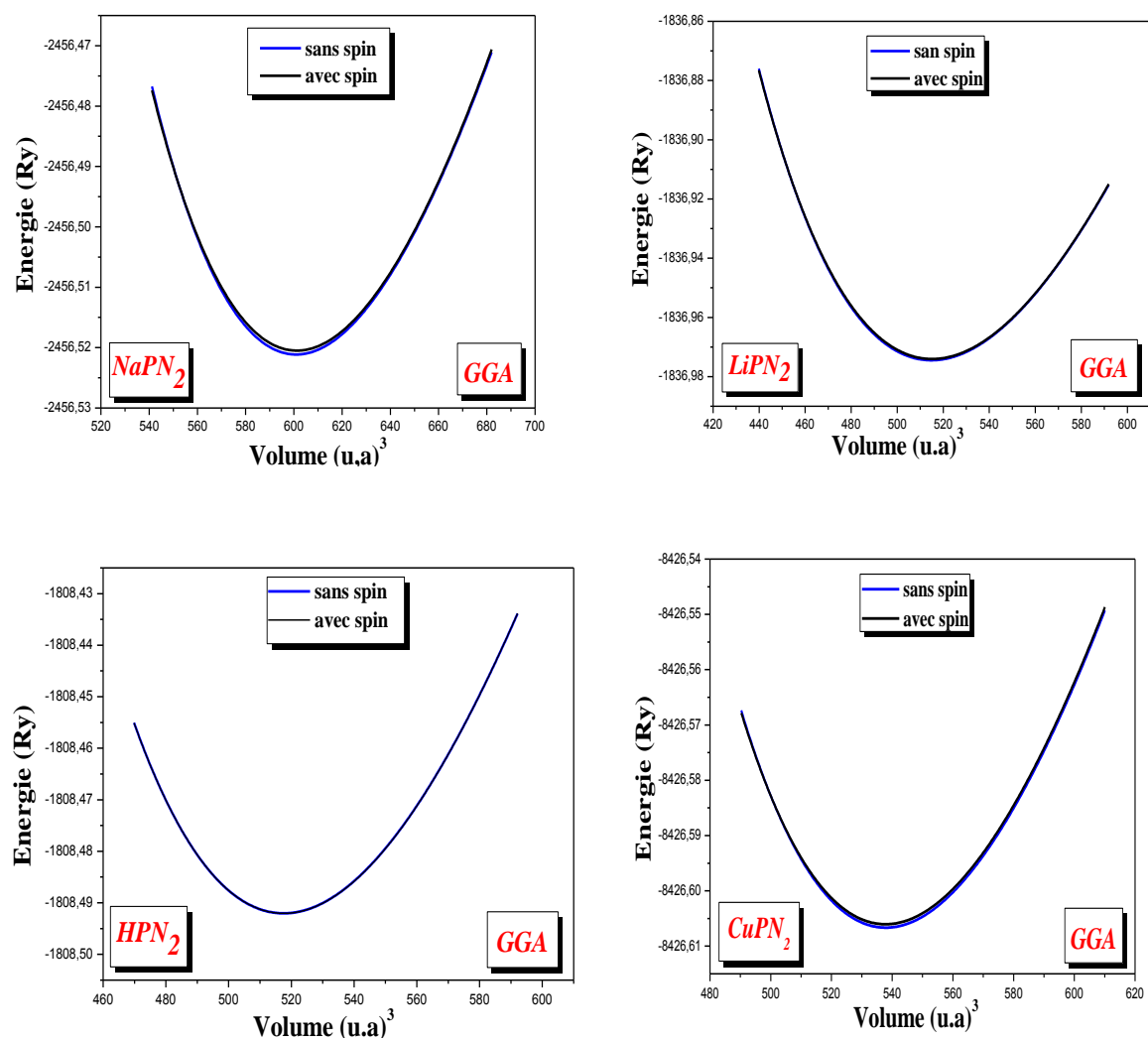


Figure (IV.2) : Variation de l'énergie totale $E(\text{Ry})$ en fonction du volume pour les chalcopyrites ternaires $X\text{PN}_2$ ($X=\text{H}, \text{Li}, \text{Na}, \text{Cu}$) sans et avec spin polarisé avec la GGA.

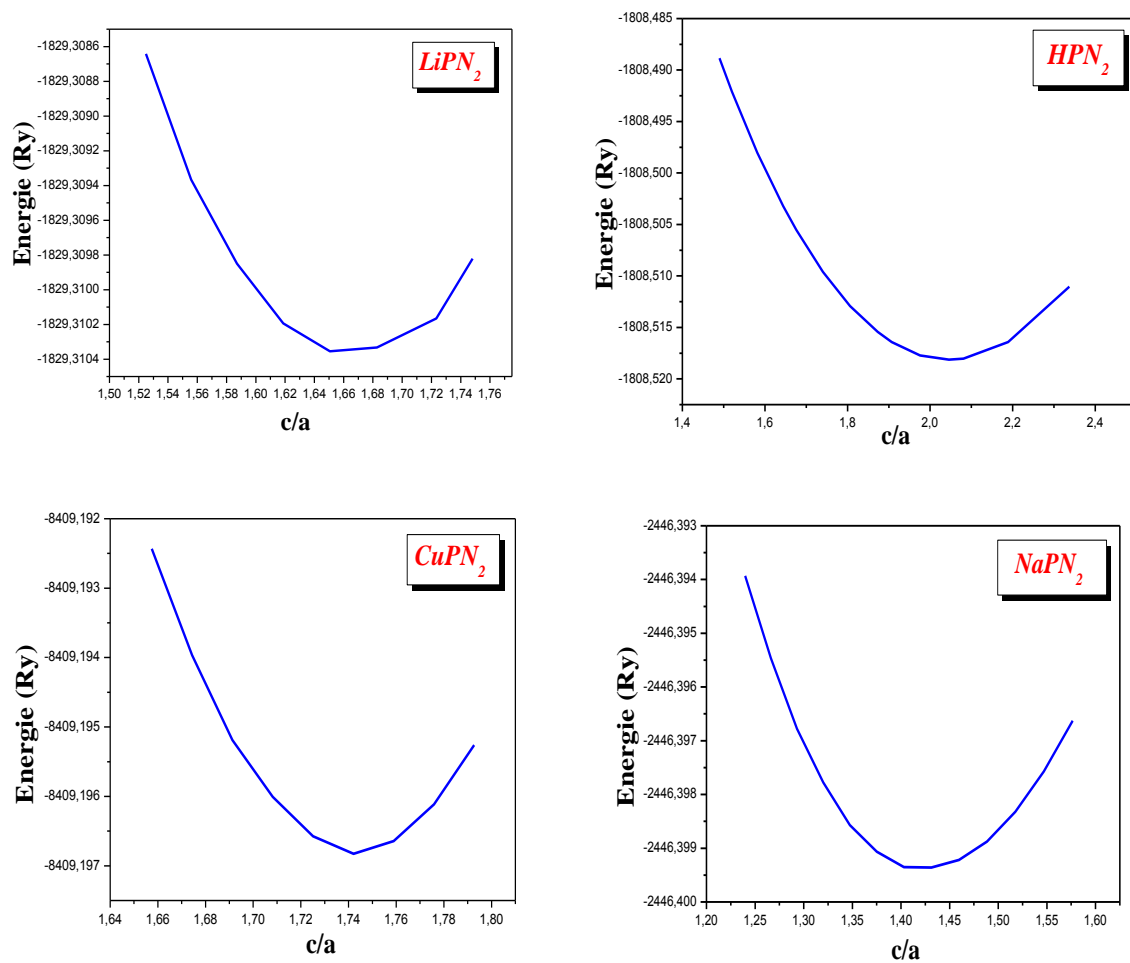


Figure (IV.3) : Variation de l'énergie totale $E(Ry)$ en fonction du rapport c/a pour les chalcopyrites ternaires XPN_2 ($X=H, Li, Na, Cu$) avec la LDA.

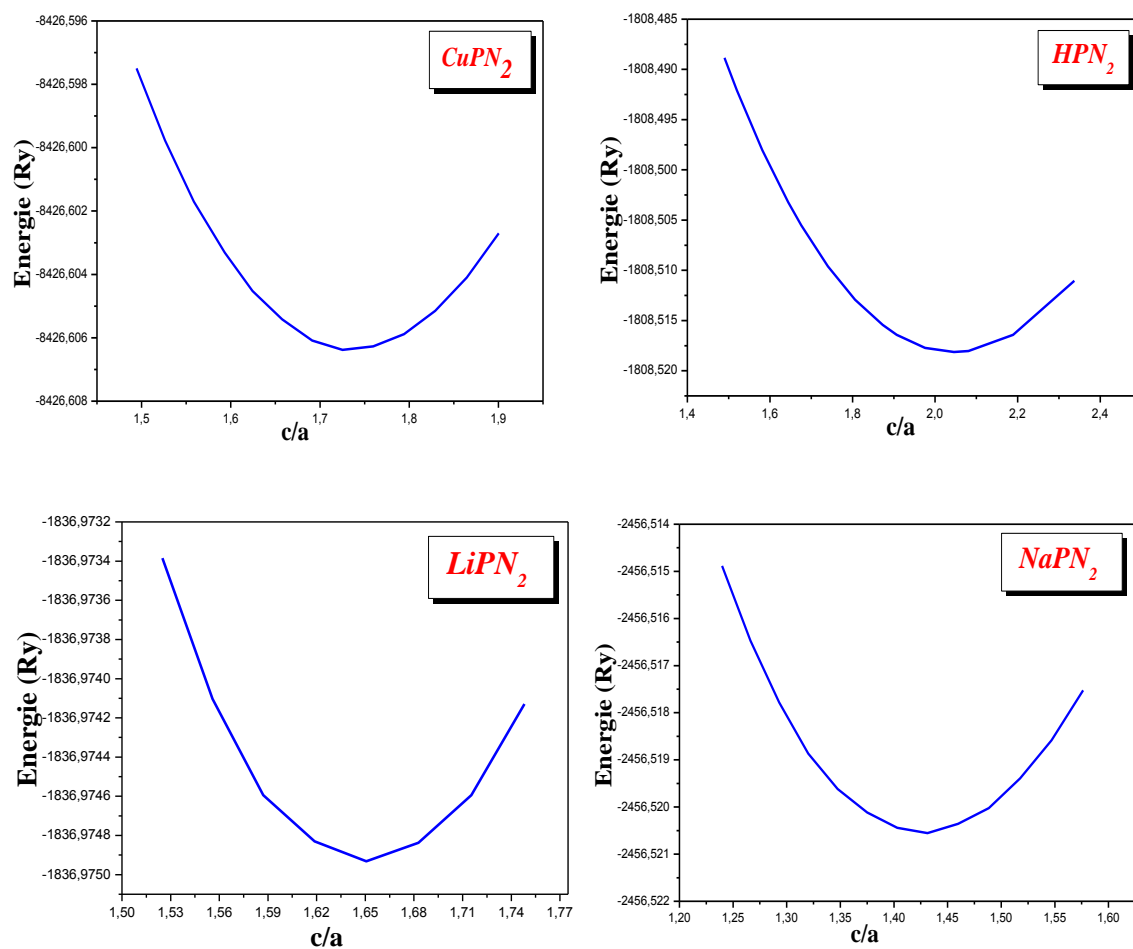


Figure (IV.4) : Variation de l'énergie totale E (Ry) en fonction du rapport c/a pour les chalcopyrites ternaires XPN_2 ($X=H, Li, Na, Cu$) avec la GGA.

Les cristaux à structure chalcopyrite ont fait l'objet de nombreuses études. L'utilisation pratique possible de ces matériaux en tant que cellules solaires, diodes, détecteurs photoélectriques et autres dispositifs optoélectroniques à semi-conducteurs ont suscité un vif intérêt. Les composés de la famille des chalcopyrites comprennent traditionnellement les pnictides $A^{II}B^{IV}X_2^V$ (les cations $A = Cd, Zn, Mg$; et $B = Sn, Ge, Si$, et les atomes anioniques $X = As, P, Sb$ et N) et les chalcogénides $A^IB^{III}X_2^{VI}$ (les atomes anioniques $X = O, S, Se, Te$; les atomes cationiques $A = Cu, Ag$; et $B = Fe, In, Ga, Al$). Contrairement au groupe $A^{II}B^{IV}X_2^V$, la formule chimique de la classe des composés $A^IB^VX_2^V$ (ABX_2) implique deux atomes de types différents du groupe V du tableau périodique des éléments (phosphore et nitrogène dans le cas de XPN_2 ($X = H, Li, Na, Cu$)). La classe des pnictides $A^{II}B^{IV}X_2^V$ diffère considérablement de celle des $A^IB^VX_2^V$ dans déplacements de composition d'anion à partir des sites de réseau de CFC et du degré de compression du tétragonale. C'est pourquoi ils sont connus sous le nom de composés hautement comprimés ressemblant à la chalcopyrite. La classe des composés $A^IB^VX_2^V$ est peu et mal connue. Maintenant, à l'aide de la diffraction des rayons X , les paramètres structuraux de XPN_2 ($X = H, Li, Na, Cu$) ont été déterminés pour $CuPN_2$ et HPN_2 [1-2], et pour $LiPN_2$ et $NaPN_2$ [3-4], leurs structures se sont révélées être des analogues isostructuraux de la chalcopyrite (groupe d'espace D_{2d}^{12}).

Les paramètres de réseau et les coordonnées atomiques de nitrogène en utilisant GGA sont $a = 5.0256 \text{ \AA}$, $c = 7.1014 \text{ \AA}$ et $(0.1305, 0.25, 0.125)$ pour $NaPN_2$ et sont $a = 4.6113 \text{ \AA}$, $c = 7.3129 \text{ \AA}$ et $(0.1730, 0.25, 0.125)$ pour $LiPN_2$. Les coordonnées atomiques de nitrogène et les paramètres de réseau utilisant GGA sont $(0.1693, 0.25, 0.125)$ et $a = 4.5509 \text{ \AA}$, $c = 7.7422 \text{ \AA}$, pour $CuPN_2$; et sont $(0.1842, 0.25, 0.125)$ et $a = 4.6556 \text{ \AA}$, $c = 7.8221 \text{ \AA}$ pour HPN_2 .

$CuPN_2$ et HPN_2 cristallisent avec le groupe d'espace ($n 122$) composé d'un réseau P/N de type cristobalite isostructural à $LiPN_2$ et $NaPN_2$ [10-11]. D'après le tableau 2, les paramètres structuraux théoriques concordent assez bien avec les données expérimentales.

D'après les résultats du tableau 2, il est à noter que la déviation des paramètres de réseau par rapport à l'expérience est plus faible dans le cas de la LDA par rapport aux calculs de la GGA . L'approximation LDA est donc un bon choix pour l'étude des propriétés structurales des composés XPN_2 ($X = H, Li, Na, Cu$).

Il est bien connu que trois paramètres caractérisent la structure de la chalcopyrite ; les deux constantes de réseau a et c et un paramètre interne u , ce dernier définit la position des anions

dans le plan de base de la cellule unitaire (plan xy). Pour les composés XPn_2 ($X = Li, Na$), les paramètres u sont déterminés comme $u = \frac{1}{4} + \frac{(d_{X-N}^2 - d_{P-N}^2)}{a^2}$ où d_{X-N} et d_{P-N} sont les longueurs de liaison entre les atomes correspondants. Dans le réseau idéal de chalcopyrite, $u = 1/4$ et $c/a = 2$. Alors que pour les composés des familles des chalcogénides $A^I B^{III} X_2^{VI}$ et les pnictides, $A^{II} B^{IV} X_2^V$ $u = 0.214-0.304$ et $c/a = 1.769-2.016$ [12].

Les composés XPn_2 ($X=Li, Na$) peuvent être considérés comme des composés de chalcopyrite fortement compressés, car le rapport c/a caractérisant la distorsion tétragonale se situe dans les limites de 1.41 à 1.58, en plus des valeurs théoriques et expérimentales de u comprises entre 0.32 et 0.37 (tableau 2). Ainsi, le composé XPn_2 ($X = H, Cu$) peut être révélé comme un groupe discret des composés de chalcopyrite extrêmement compressé car les valeurs u expérimentales et théoriques ont un intervalle de (0.32-0.34), tandis que le rapport c/a a un intervalle de (1.68-1.72) ce qui signifie que les paramètres structuraux de XPn_2 ($X = Li, Na$), ont des valeurs bien au-delà de ces limites.

Les différences significatives entre les paramètres structuraux de XPn_2 ($X = Li, Na$), sont liées aux différentes tailles d'atomes. Il existe des différences significatives entre les paramètres structuraux de $LiPn_2$ et de $NaPn_2$. De toute évidence, les différences sont liées aux différentes tailles d'atomes alcalins. Selon les données théoriques et expérimentales, le remplacement des atomes de Li par le plus grand atome de Na augmente la longueur de la liaison entre les atomes de métal alcalin et de nitrogène $\left(\frac{d_{Na-N}(NaPn_2) - d_{Li-N}(LiPn_2)}{d_{Na-N}(NaPn_2)} \times 100 \right)$ de 12.86%

avec la GGA et cette valeur est trouvée par la LDA égale à 13.33%, alors que la longueur de la liaison $P-N$ change très faiblement - en fonction de la valeur expérimentale [8, 13] une réduction de 1,82% (0,61%) se produit avec GGA (LDA), alors que le calcul théorique [14] prédit des valeurs égales $d_{P-N}(LiPn_2) = d_{P-N}(NaPn_2) = 1.634 \text{ \AA}$. Les données théoriques suggèrent que le remplacement des atomes de H par des atomes de Cu plus grands diminue de manière très faible la longueur de la liaison entre les atomes de nitrogène et ces atomes de 0.95% ; tandis que la longueur de liaison de $P-N$ augmente de 2.38% (2.42%) avec GGA (LDA).

Une longueur de liaison $Na-N$ plus grande entraîne une augmentation de 14% du paramètre u dans $NaPn_2$ par rapport à $LiPn_2$. La structure cristalline de XPn_2 ($X = Li, Na$) peut être considérée comme une transition entre la β -cristobalite et la chalcopyrite/zinc-blende. Partant

d'une β -cristobalite idéalement remplie, une rotation du tétraèdre autour de l'axe d'un angle de rotation de 45° conduit à un arrangement tétraédrique trouvé dans la chalcopyrite régulière [8, 15]. L'angle de liaison passe de 180° (β -cristobalite) à 109.5° (chalcopyrite). Ainsi, les structures de XPN_2 ($X = H, Li, Na, Cu$) peuvent être positionnées entre la β -cristobalite et la chalcopyrite en fonction de l'angle de rotation et de l'angle de liaison $P-N-P$ (voir tableau 2).

Le réseau P/N de type cristobalite qui cristallise dans le groupe d'espace ($n 122$) constitue les composés $NaPN_2$ et $LiPN_2$ dont chaque tétraèdre PN_4 est connecté à quatre tétraèdres PN_4 par des angles partagés (voir Fig.1). Chaque atome de lithium (sodium) est également coordonné par quatre atomes de nitrogène de manière tétraédrique déformée. Les composés $LiPN_2$ ($NaPN_2$) peuvent être considérés comme un double nitrure en raison de la nature covalente entre les liaisons Li (Na)- N et $P-N$. Les angles du tétraèdre sont très proches de la valeur idéale du tétraèdre régulier 109.5° . Ces angles sont compris entre 109.73° et 108.96° avec une distance entre $P-N$ de 1.6385 \AA . Il a été noté que les tétraèdres LiN_4 (NaN_4) sont aplatis et plus déformés le long c . Cela conduit à un angle θ ($P-N-P$) de $LiPN_2$ ($NaPN_2$) qui est clairement dérivé d'un angle de tétraèdre régulier avec des valeurs comprises entre 123.04° - 123.92° (133.80 - 135.92°) en utilisant GGA (LDA) (voir tableau 2).

Cu (H) est également coordonné de manière déformée-tétraédrique par quatre atomes de nitrogène. En raison de la nature covalente des liaisons $P-N$ et Cu (H)- N , le $CuPN_2$ (HPN_2) peut être traité comme un double nitrure. Alors que les tétraédriques PN_4 avec des angles (de 109.73° à 108.96°) sont proches de la valeur idéale du tétraèdre régulier 109.5° avec la distance régulière du tétraèdre $P-N$ de 1.6385 (1.599) \AA , les tétraédriques CuN_4 (HN_4) sont considérablement plus déformées et aplaties le long des c . Ceci conduit à un angle θ ($P-N-P$) de $CuPN_2$ (HPN_2) qui dérive nettement d'un angle du tétraèdre régulier avec des valeurs comprises entre 125.41° (123.08°) et 125.74° (121.12°) en utilisant respectivement la GGA et la LDA (voir tableau 2). Les distances $Cu-N$ et $P-N$ sont raisonnables avec la somme du rayon ionique (2.09 \AA et 1.63 \AA respectivement) selon [16].

Les atomes de métaux alcalins se situent entre les tétraèdres. Le changement de la position du tétraèdre est caractérisé par un angle de rotation, du fait que l'un des types de cristaux se transforme en un autre. Entre les tétraèdres, on trouve les atomes de métaux alcalins. La rotation de l'angle renvoie à un changement de position du tétraèdre lorsque l'un des types de cristaux change dans l'autre.

La transition de la β -cristobalite (SiO_2) à la structure idéale de la chalcopyrite s'accompagne d'une rotation du tétraèdre d'un angle compris entre 0° et 45° autour de l'axe quadruple $\bar{4}$ (β -cristobalite : $\varphi=0^\circ$; $NaPN_2$: $\varphi=27.56^\circ$ (26.36°) ; $LiPN_2$: $\varphi=34.68^\circ$ (34.20°) avec GGA

(LDA); chalcopryrite-idéal : $\varphi=45^\circ$). La détermination de la distorsion du tétraèdre de PN_4 est définie par l'angle $P-N-P$ ($NaPN_2$: 134° ; $LiPN_2$: 124°) [13]. Ensuite, ces deux composés ont une structure intermédiaire entre la structure β -cristobalite et la structure idéale en chalcopryrite. Les valeurs obtenues pour $CuPN_2$ se situent entre $LiPN_2$ et $NaPN_2$, plaçant $CuPN_2$ plus proche de la β -cristobalite que $LiPN_2$ mais plus proche de la structure de la chalcopryrite que $NaPN_2$ [10-11].

Tableau (IV.2) : Paramètres structuraux théoriques et expérimentaux, distances interatomiques (en Å) et les angles (en degré) au sein de PN_4 en utilisant la *LDA* et la *GGA* des chalcopyrites XPN_2 ($X=H, Li, Na, Cu$).

	<i>Les Composés</i>			
	<i>CuPN₂</i>	<i>HPN₂</i>	<i>LiPN₂</i>	<i>NaPN₂</i>
GGA	$a = 4.5509$ (4.5029) [7] $c = 7.7422$ (7.6156) [7] $c/a = 1.7013$ $d_{Cu-N} = 2.1025$ (2.1294) [7] $d_{P-N} = 1.68074$ (1.6385) [7] $u = 0.3270$ $B_0 = 224.44$ $B' = 5.23$ $\Delta a/a = +1.05$ $\Delta c/c = +1.63$ $\varphi = 34.10^\circ$ (32.4°) [7] $\varphi(\beta\text{-Cristobalite}) = 0^\circ$ $\varphi(\text{Chalcopyrite}) = 45^\circ$ $\theta_{(P-N-P)} = 125.41^\circ$ (128.3°) [7] $\theta(\beta\text{-Cristobalite}) = 180^\circ$ $\theta(\text{Chalcopyrite}) = 109.5$	$a = 4.6556$ (4.6182) [9] $c = 7.8221$ (7.0204) [9] $c/a = 1.6801$ $d_{H-N} = 2.12459$ $d_{P-N} = 1.64545$ (1.599) [9] $u = 0.3333$ $B_0 = 101.52$ $B' = 4.68$ $\Delta a/a = +0.8$ $\Delta c/c = +10.2$ $\varphi = 36.38^\circ$ $\varphi(\beta\text{-Cristobalite}) = 0^\circ$ $\varphi(\text{Chalcopyrite}) = 45^\circ$ $\theta_{(P-N-P)} = 123.08^\circ$ $\theta(\beta\text{-Cristobalite}) = 180^\circ$ $\theta(\text{Chalcopyrite}) = 109.5^\circ$	$a = 4.6113$ (4.5750) [8] $c = 7.3129$ (7.1180) [8] $c/a = 1.5858$ (1.556) [8] $d_{Li-N} = 2.10656$ (2.093) [8] $d_{P-N} = 1.67378$ (1.645) [8] $u = 0.3269$ (0.3301) [8] $B_0 = 199.16$ $B' = 5.24$ $\Delta a/a = +0.78$ $\Delta c/c = +2.66$ $\varphi = 34.68^\circ$ (34.2°) [13] $\varphi(\beta\text{-Cristobalite}) = 0^\circ$ $\varphi(\text{Chalcopyrite}) = 45^\circ$ $\theta_{(P-N-P)} = 123.04^\circ$ (123.6°) [13] $\theta(\beta\text{-Cristobalite}) = 180^\circ$ $\theta(\text{Chalcopyrite}) = 109.5$	$a = 5.0256$ (4.9721) [8] $c = 7.1014$ (6.9760) [8] $c/a = 1.4130$ (1.403) [8] $d_{Na-N} = 2.41119$ (2.409) [8] $d_{P-N} = 1.64245$ (1.639) [8] $u = 0.3733$ (0.3761) [8] $B_0 = 174.67$ $B' = 5.42$ $\Delta a/a = +1.06$ $\Delta c/c = +1.76$ $\varphi = 27.56^\circ$ (26.4°) [13] $\varphi(\beta\text{-Cristobalite}) = 0^\circ$ $\varphi(\text{Chalcopyrite}) = 45^\circ$ $\theta_{(P-N-P)} = 133.80^\circ$ (135.8°) [13] $\theta(\beta\text{-Cristobalite}) = 180^\circ$ $\theta(\text{Chalcopyrite}) = 109.5^\circ$
LDA	$a = 4.4728$ (4.5029) [7] $c = 7.6991$ (7.6156) [7] $c/a = 1.7212$ $d_{Cu-N} = 2.09014$ (2.1294) [7] $d_{P-N} = 1.65771$ (1.6385) [7] $u = 0.3310$ $B_0 = 243.70$ $B' = 3.53$ $\Delta a/a = -0.67$ $\Delta c/c = +1.08$ $\varphi = 34.04$ (32.4°) [7] $\varphi(\beta\text{-Cristobalite}) = 0^\circ$ $\varphi(\text{Chalcopyrite}) = 45^\circ$ $\theta_{(P-N-P)} = 125.74^\circ$ (128.3°) [7] $\theta(\beta\text{-Cristobalite}) = 180^\circ$ $\theta(\text{Chalcopyrite}) = 109.5^\circ$	$a = 4.5491$ (4.6182) [9] $c = 7.2141$ (7.0204) [9] $c/a = 1.6901$ $d_{H-N} = 2.11329$ $d_{P-N} = 1.61193$ (1.599) [9] $u = 0.3402$ $B_0 = 117.59$ $B' = 4.78$ $\Delta a/a = 0.43$ $\Delta c/c = +9.66$ $\varphi = 35.31^\circ$ $\varphi(\beta\text{-Cristobalite}) = 0^\circ$ $\varphi(\text{Chalcopyrite}) = 45^\circ$ $\theta_{(P-N-P)} = 121.12^\circ$ $\theta(\beta\text{-Cristobalite}) = 180^\circ$ $\theta(\text{Chalcopyrite}) = 109.5^\circ$	$a = 4.6113$ (4.5750) [8] $c = 7.3129$ (7.1180) [8] $c/a = 1.5858$ (1.556) [8] $d_{Li-N} = 2.08844$ (2.093) [8] $d_{P-N} = 1.64437$ (1.645) [8] $u = 0.3279$ (0.3301) [8] $B_0 = 219.71$ $B' = 4.47$ $\Delta a/a = +0.78$ $\Delta c/c = +2.66$ $\varphi = 34.20^\circ$ (34.2°) [13] $\varphi(\beta\text{-Cristobalite}) = 0^\circ$ $\varphi(\text{Chalcopyrite}) = 45^\circ$ $\theta_{(P-N-P)} = 123.92^\circ$ (123.6°) [13] $\theta(\beta\text{-Cristobalite}) = 180^\circ$ $\theta(\text{Chalcopyrite}) = 109.5^\circ$	$a = 4.9536$ (4.9721) [8] $c = 6.9996$ (6.9760) [8] $c/a = 1.4130$ (1.403) [8] $d_{Na-N} = 2.40213$ (2.409) [8] $d_{P-N} = 1.63582$ (1.639) [8] $u = 0.3761$ (0.3761) [8] $B_0 = 198.86$ $B' = 4.72$ $\Delta a/a = -0.37$ $\Delta c/c = +0.33$ $\varphi = 26.36$ (26.4°) [13] $\varphi(\beta\text{-Cristobalite}) = 0^\circ$ $\varphi(\text{Chalcopyrite}) = 45^\circ$ $\theta_{(P-N-P)} = 135.92$ (135.8°) [13] $\theta(\beta\text{-Cristobalite}) = 180^\circ$ $\theta(\text{Chalcopyrite}) = 109.5^\circ$

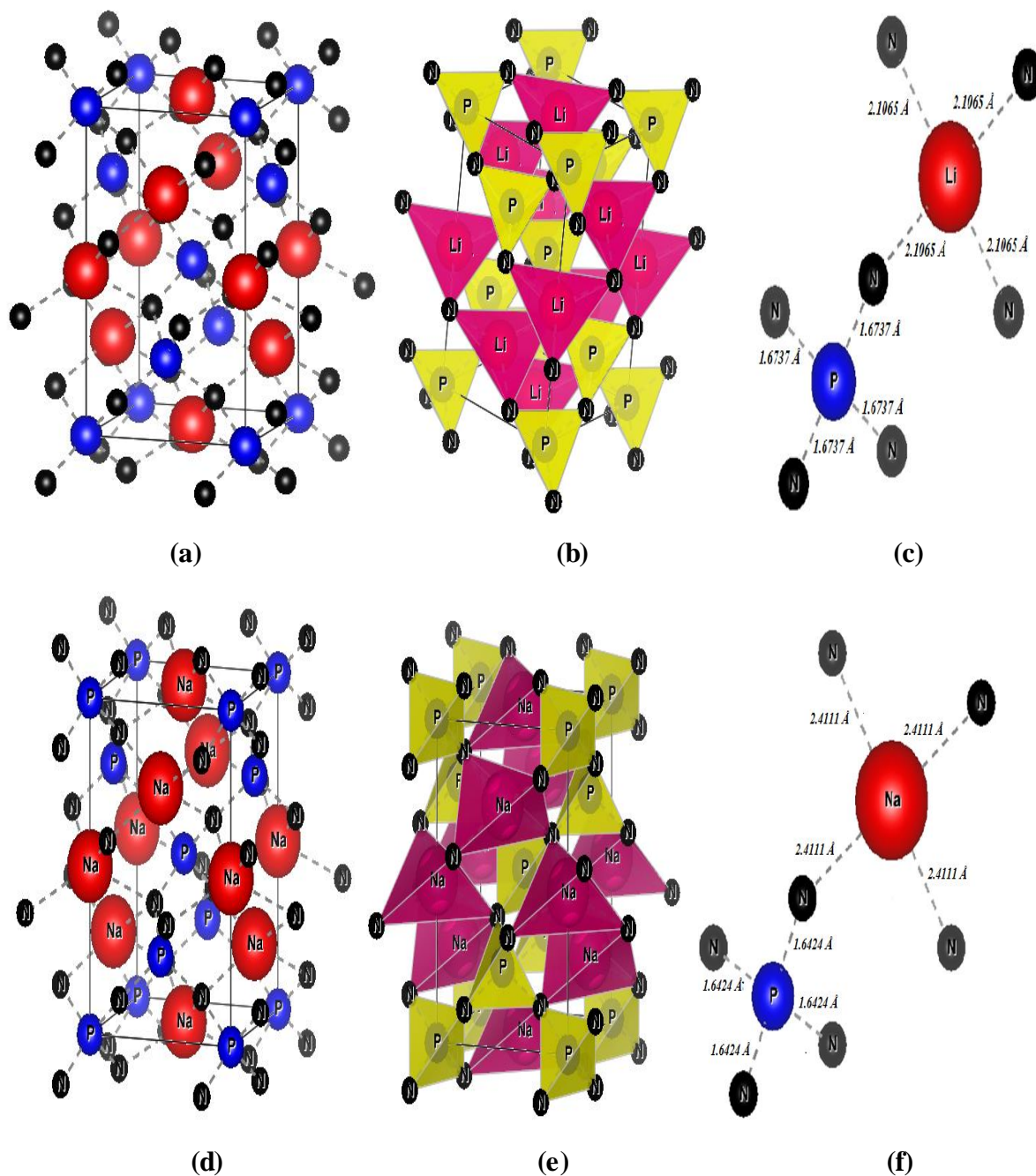


Figure (5. a) : Structure cristalline de XPN_2 ($X=Li, Na$) : (a) et (d) tétragonale centrée (groupe d'espace $I\bar{4}2d$) de $LiPN_2$ et $NaPN_2$ respectivement selon le plan (111), (b) et (e) configuration tétraédrique des groupes dans $LiPN_2$ et $NaPN_2$, (c) et (f) projection dans (110) de $LiPN_2$ et $NaPN_2$ respectivement. Noir : N ; Bleu : P ; Rouge : Li, Na.

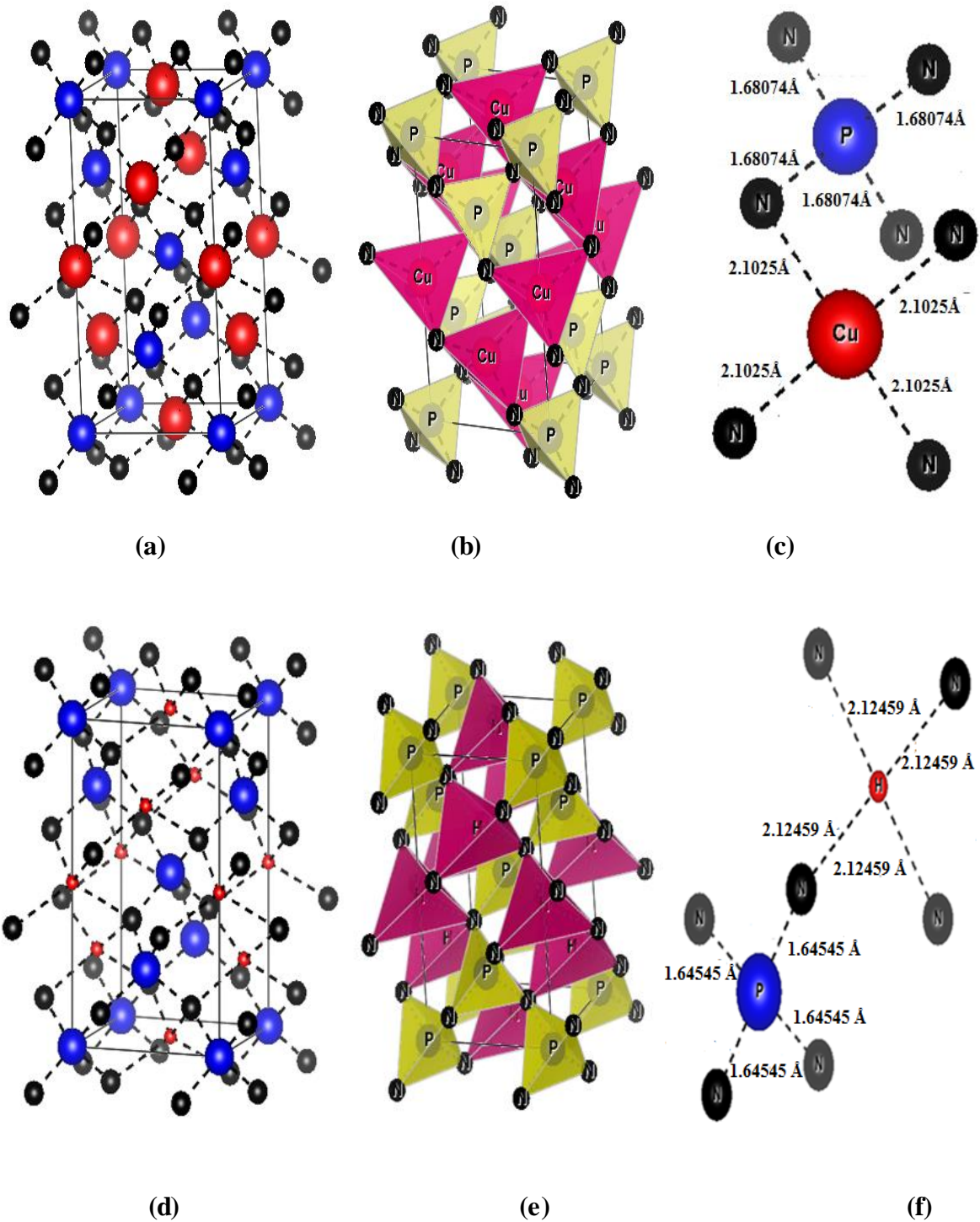


Figure (5. b) : Structure cristalline de XPn_2 ($X=Cu, H$) : (a) et (d) tétragonale centrée (groupe d'espace $I\bar{4}2d$) de $CuPN_2$ et HPN_2 respectivement selon le plan (111), (b) et (e) configuration tétraédrique des groupes dans $CuPN_2$ et HPN_2 , (c) et (f) projection dans (110) et (101) de $CuPN_2$ et HPN_2 respectivement. Noir : N ; Bleu : P ; Rouge : Cu, H.

IV.3.2. Propriétés électroniques

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments du matériau. Ces propriétés comprennent les structures de bandes, les densités de charges et les densités d'états.

IV.3.2.1. La structure de bandes

En physique du solide, la théorie des bandes est une modélisation des valeurs d'énergie que peuvent prendre les électrons d'un solide à l'intérieur de celui-ci. De façon générale, ces électrons n'ont la possibilité de prendre que des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles, lesquels sont séparés par des "bandes" d'énergie interdites sauf pour les métaux. Cette modélisation conduit à parler de bandes d'énergie ou de structure de bandes. Le plus simple rapprochement de la structure de la bande d'énergie pour un composé ternaire chalcopyrite est obtenue par intégration de la structure de bande du zinc blende binaire analogue dans la zone de *Brillouin* de la chalcopyrite (Figure (IV.6)).

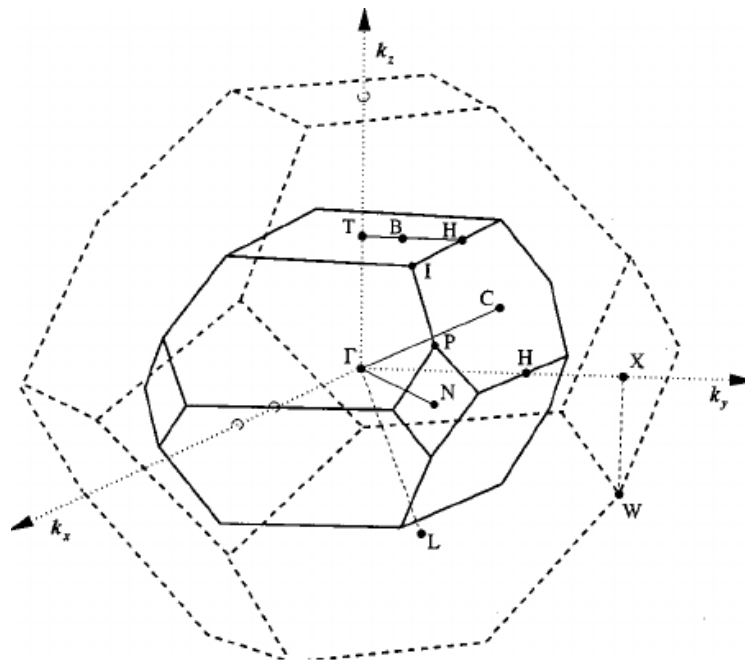


Figure (IV.6) : Représentation graphique de la première zone de *Brillouin* de chalcopyrite.

Le volume de la maille élémentaire du réseau chalcopyrite est quatre fois plus grand que celle du zinc blende, tandis que la zone de *Brillouin* est quatre fois plus petite.

La structure de bandes des chalcopyrites ternaires XPn_2 ($X=H, Li, Na, Cu$) selon les directions symétriques représentatives de la zone de *Brillouin* est obtenue dans les approximations *GGA*, *LDA*, *EV-GGA*, *mBJ-GGA* et *mBJ-LDA*. Le niveau de *Fermi* E_F est représenté par une ligne pointillée horizontale.

L'écart entre les bandes de valence et de conduction en utilisant l'approximation *mBJ-LDA* est 5.69 eV et 6.45 eV pour $LiPn_2$ et $NaPn_2$ respectivement, ce qui confère aux matériaux la nature semi-conductrice avec une large bande interdite.

De plus, les dispersions de bandes dans $LiPn_2$ et $NaPn_2$ sont très similaires. Le maximum de la bande de valence est au point N et le minimum de la bande de conduction est au point Γ pour $LiPn_2$ ce qui donne un gap indirect. La structure de bande de $NaPn_2$ est qualitativement différente et montre une bande interdite directe au point Γ .

L'écart entre les bandes de conduction et de valence calculé dans l'approximation *mBJ-LDA* est de 2.647 eV et de 2.191 eV pour HPn_2 et $CuPn_2$ respectivement, ce qui confère aux HPn_2 et $CuPn_2$ la propriété de devenir un matériau semi-conducteur à large bande interdite. Nous avons observé que les dispersions des bandes dans HPn_2 et $CuPn_2$ sont très similaires.

Le composé HPn_2 est un matériau avec un gap indirect car le maximum de la bande de valence est au point Z et le minimum de la bande de conduction est au point Γ . Tandis que dans $CuPn_2$, le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se trouvent dans la direction $X-\Gamma$ et le point Γ respectivement et mène à une bande interdite indirecte. Les valeurs respectives des bandes interdites calculées sont répertoriées dans le tableau 3.

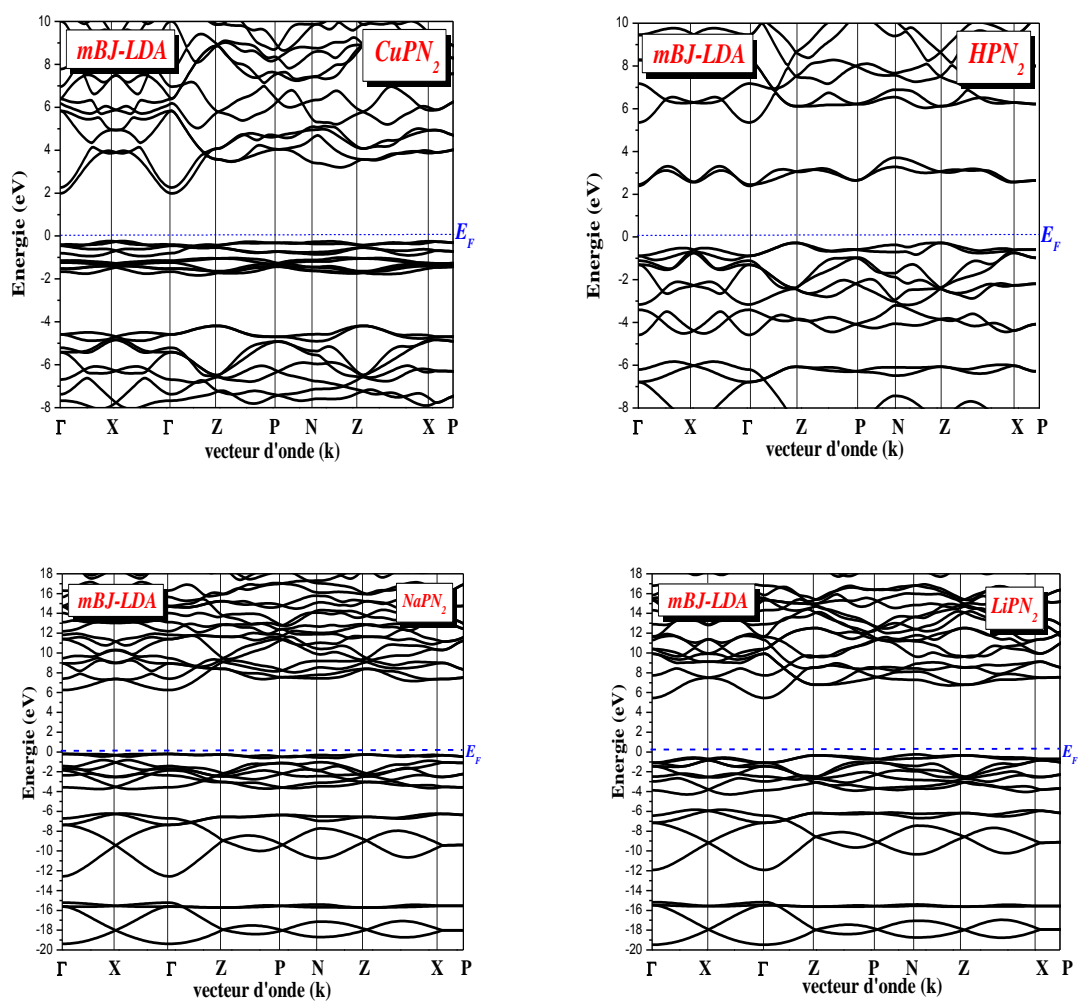


Figure (IV.7) : Structure de bandes le long des lignes de symétrie de la zone de Brillouin pour les chalcopyrites ternaires XPN_2 ($X=H, Li, Na, Cu$). La position du niveau de Fermi est indiquée par la ligne horizontale.

Tableau (IV.3) : Le gap énergétique E_g (eV) calculé dans les approximations LDA , GGA , $EV-GGA$ et mBJ des chalcopyrites ternaires XPN_2 ($X=H, Li, Na, Cu$).

<i>Composés</i>	<i>E_g</i>				
	<i>GGA</i>	<i>LDA</i>	<i>EVGGA</i>	<i>mBJ-LDA</i>	<i>mBJ-GGA</i>
<i>CuPN₂</i>	1.571 1.67[7]	1.791	1.387	2.191	2.135
<i>HPN₂</i>	1.681	1.963	1.942	2.647	2.400
<i>LiPN₂</i>	3.801 3.84[13]	3.612	4.659	5.699	5.626
<i>NaPN₂</i>	4.622 4.66[13]	4.619	5.169	6.459	6.269

IV.3.2.2. La densité d'états (*DOS*)

La densité d'états (*DOS*) est une grandeur physique importante pour comprendre la nature de la structure de bandes électroniques. La plupart des propriétés de transport sont déterminées sur la base de connaissance de la densité d'états. On obtient ainsi les densités d'états partielles qui permettent de déterminer la structure des liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal ou d'une molécule. Les projections de la densité d'état totale dépendent des rayons des sphères sur les quelles sont projetées les densités d'états partielles et ne donnent donc accès qu'à une information qualitative.

Dans la figure (IV. 8), le graphe est tracé entre l'élément contribuant principalement et le *DOS* total pour chaque composé en dessous de l'énergie de *Fermi* (E_F). Les structures de bandes correspondantes et le chemin-k : Γ -X-Z-P-N des quatre composés sont présentés dans la Figure. (IV.7).

Le *DOS* montre clairement que dans HPN_2 , la région située sous E_F est dominée par les états de nitrogène, tandis que dans $CuPN_2$, les états *d* de cuivre sont dominantes. La contribution des états *Cu-d* conduit à une réduction de la bande interdite par rapport à HPN_2 .

Trois bandes d'énergie constituent la bande de valence de HPN_2 , $CuPN_2$, $LiPN_2$ et $NaPN_2$ qui est en accord qualitatif avec la structure de la bande de valence des composés $A^{II}B^{IV}X_2^V$ avec un réseau de chalcopyrite [17]. Cependant, la composition atomique et la forte compression tétragonale dans les cristaux $CuPN_2$, HPN_2 , $LiPN_2$ et $NaPN_2$ font que les bandes de valence de ces composés deviennent différentes. Les structures de la bande de valence de ces cristaux sont qualitativement similaires, car les bandes proviennent essentiellement des états sp^3 des atomes de *P* et de *N*.

Les bandes de valence inférieures des composés $CuPN_2$, HPN_2 , $LiPN_2$ et $NaPN_2$ sont fortement influencées par les états *s* des atomes de nitrogène et de phosphore. La contribution des états *s* de nitrogène est trois fois supérieure à celle des états *s* du phosphore. Les états *p* du phosphore ont une faible contribution, près de 14% par rapport aux états *s* des atomes de nitrogène. Ce qui concorde bien avec les composés $A^{II}B^{IV}X_2^V$.

La prochaine série a une contribution majeure des états *p* de nitrogène et une contribution mineure des états *p* du phosphore. Ceci est atypique des composés ABX_2 de la famille des chalcopyrites, dans lesquels cette bande est essentiellement constituée des états *s* du cation *B*. La contribution des états *p* du phosphore correspond presque à la moitié des états "*p*" de l'atome de nitrogène. Par conséquent, les ensembles inférieurs de $CuPN_2$, HPN_2 , $LiPN_2$ et $NaPN_2$ de la bande de valence sont considérés qualitativement comme étant identiques dans

la contribution dominante provenant des états "s" et "p" du phosphore ou de nitrogène. Les pnictides $A^{II}B^{IV}X_2^V$ et les chalcogénides $A^IB^{III}X_2^{VI}$ diffèrent substantiellement bien qu'ils soient qualitativement similaires dans leurs bandes de valence. Les $A^{II}B^{IV}X_2^V$ ayant la structure chalcopyrite, tandis que le second ensemble des bandes de valence contient généralement deux niveaux d'énergie. Il se compose de trois niveaux dans $CuPN_2$, HPN_2 , $LiPN_2$ et $NaPN_2$ et la topologie du deuxième ensemble est complètement répétée.

De plus, les états "p" de nitrogène forment généralement l'ensemble supérieur et contiennent non seulement les états "p" de nitrogène mais également un ajout significatif des états "p" du phosphore. Le mécanisme de formation de la liaison donneur-accepteur dans $CuPN_2$, HPN_2 , $LiPN_2$ et $NaPN_2$ détermine cette composition partielle, avec la contribution principale des atomes de nitrogène donneur et de phosphore accepteur. Le tétraèdre PN_4 stable est formé à partir des orbitales "p" vides du phosphore. Une orbitale "s" vacante est formée par la perte de l'électron de valence des ions H (Li) et Cu (Na) dans le cristal, qui est plus favorable sur le plan énergétique pour H^+ (Li^+) que pour Cu^{2+} (Na^+), afin de préciser un électron à paire unique de nitrogène. Ceci décrit la plus grande stabilité de liaison dans $CuPN_2$ ($LiPN_2$) que dans HPN_2 ($NaPN_2$)

Une autre caractéristique des composés XPN_2 ($X = H, Cu, Li, Na$) est l'élargissement significatif de la bande de valence des niveaux d'énergie autorisés par rapport aux bandes du réseau de chalcopyrite $A^{II}B^{IV}X_2^V$, décrit par le degré accru d'hybridation "s", "p", "d" des états atomiques qui sont responsables de l'établissement des orbitales de cristal correspondantes.

La largeur totale de la bande de valence des composés XPN_2 ($X = H, Cu, Li, Na$) est d'environ 20 eV, soit près de 1.5 fois la largeur habituelle de la famille des chalcopyrites. Cela est dû aux atomes de nitrogène entrant dans la composition de ces composés.

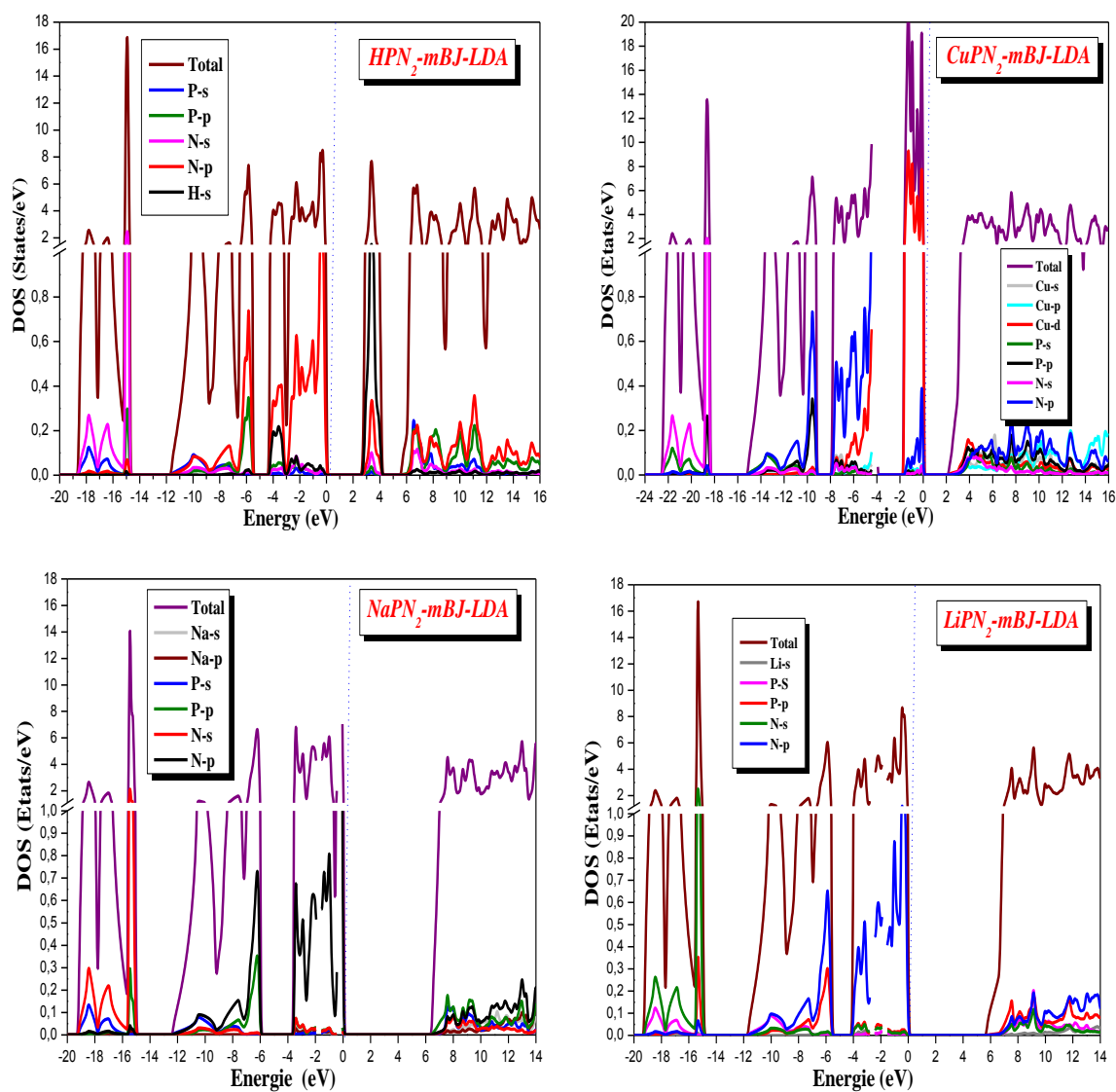


Figure (IV. 8) : Densité d'états totale et partielle calculée pour les composés $CuPN_2$, HPN_2 , $LiPN_2$ et $NaPN_2$. Le graphe est mis à l'échelle pour 0 eV au niveau de $Fermi (E_F)$.

IV.3.3. 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 [18].

Les interactions rayonnement-matière et plus particulièrement lorsqu'il y a échange d'énergie, comme c'est le cas dans les composants optoélectroniques, la représentation corpusculaire du rayonnement est mieux adaptée. Einstein a suggéré que l'énergie du rayonnement n'était pas étalée dans tout l'espace mais concentrée dans certaines régions se propageant comme des particules qu'il a appelées des photons. L'énergie du photon est donnée par [19] :

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

L'étude des propriétés optiques des solides s'est avérée être un outil puissant dans notre compréhension des propriétés électroniques des matériaux. Pour cela, on a calculé certaines grandeurs comme la fonction diélectrique complexe [20] donnée par :

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

La partie imaginaire ε_2 traduit l'absorption du matériau tandis que la partie réelle ε_1 est liée à la polarisation du milieu.

La partie imaginaire ε_2 pour une fréquence ω est proportionnelle à la somme de toutes les transitions entre les états occupés et les états vides séparés en énergie par $\hbar\omega$ [21-22] :

$$\varepsilon_2(\omega) = \left(\frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \right) \sum_{i,j} \int | \langle i | M | j \rangle |^2 f_i (1-f_i) \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) d^3k \quad (\text{IV.6})$$

Où les $\langle i | M | j \rangle$ représentent les composantes de la matrice du moment dipolaire, i et j sont les l'état initial et final respectivement, f_i est la fonction de distribution de *Fermi* du $i^{\text{ème}}$ état et E_i est l'énergie de l'électron du $i^{\text{ème}}$ état. Le produit $| \langle i | M | j \rangle |^2 f_i (1-f_i) = P_{vc}$ est l'élément de matrice représentant la probabilité de transition entre les états i de la bande de valence et les états j de la bande de conduction. La conservation de l'énergie au cours des transitions est représentée par la fonction de Dirac $\delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$.

En effet, les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique sont données par la relation Kramers-Kronig [23, 24] :

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

$$\varepsilon_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon_1(\omega') - 1}{(\omega'^2 - \omega^2)} d\omega' \quad (\text{IV.8})$$

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

$$P = \lim_{a \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\omega-a} \frac{\alpha(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' + \int_{\omega+a}^{+\infty} \frac{\alpha(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (\text{IV.9})$$

Dans ces équations, la dispersion dans l'espace (variation avec k) est négligée, car pour la plupart des phénomènes optiques, la longueur d'onde de la lumière est grande comparée aux dimensions du système. Ces résultats ne sont valables également qu'en absence du champ magnétique.

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).

Puisque l'onde plane se propage entre deux milieux avec des constants diélectriques différents, elle sera divisée en deux, une onde réfléchie et une onde réfractée. L'indice de réfraction complexe N est donné par :

$$N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) \quad (\text{IV.10})$$

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

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

Pour une incidence normale du rayonnement sur la surface d'un solide le coefficient de réflexion s'écrit :

$$R = \left| \frac{N-1}{N+1} \right|^2 = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (\text{IV.11})$$

Pour $k = 0$, n est réel et le coefficient de réflexion devient :

$$R = \left| \frac{N-1}{N+1} \right|^2 = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \quad (\text{IV.12})$$

Elles sont définies par les relations suivantes [25, 26] :

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

$$k(\omega) = \left\{ \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} - \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (\text{IV.14})$$

Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ obtenu directement à partir de la relation [27, 28] :

$$I(\omega) = \frac{\sqrt{2}}{c} \omega \sqrt{-\varepsilon_1(\omega) + \sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2}} \quad (\text{IV.15})$$

Le spectre de la réflectivité $R(\omega)$, pour une incidence normale sur la surface d'un cristal, se déduit à partir de la relation [29] :

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega) - 1}}{\sqrt{\varepsilon(\omega) + 1}} \right|^2 \quad (\text{IV.16})$$

IV.3.3.1 La partie imaginaire de la fonction diélectrique

La variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie des photons est illustrée dans la Figure (IV. 9). Cette courbe, qui reflète l'absorption du matériau, permet d'obtenir les différentes transitions entre les bandes. Les résultats de calcul de la partie imaginaire de la fonction diélectrique dans un intervalle d'énergie de 0 à 40 eV pour les composés de $LiPN_2$, $NaPN_2$, $CuPN_2$ et HPN_2 sont illustrés dans la Figure (IV. 9).

L'analyse de ces spectres montre que le comportement de $\varepsilon_2(\omega)$ est presque similaire pour tous les chalcopyrites XPN_2 ($X = H, Cu, Li, Na$) et que les premiers points critiques de la fonction diélectrique correspondant aux seuils d'absorption fondamentale qui commencent à environ (2.1905, 2.6259) eV et (5.66735, 6.4082) eV pour ($CuPN_2$, HPN_2) et ($LiPN_2$, $NaPN_2$) respectivement. L'origine de ces points est due à la transition optique entre la bande de valence la plus élevée et la bande de conduction la plus basse. Les valeurs des points critiques correspondent alors à la transition ($X-\Gamma \rightarrow \Gamma$) et ($Z-\Gamma$) pour $CuPN_2$ et HPN_2 respectivement et à la transition ($N \rightarrow \Gamma$) et à ($\Gamma \rightarrow \Gamma$) pour $LiPN_2$ et $NaPN_2$ respectivement. Ainsi, on remarque à côté du pic fondamental que les pics principaux qui reflètent l'absorption maximale sont situés à (8.96 et 3.66) eV, (9.42 et 8.83) eV pour ($CuPN_2$ et HPN_2), ($LiPN_2$ et $NaPN_2$) respectivement. Ainsi, la partie imaginaire de la fonction diélectrique montre un pic principal dans la région ultra-violet pour tous les composés. Après ce pic, la partie imaginaire de la fonction diélectrique diminue rapidement pour tous les composés.

IV.3.3.2 Coefficient d'extinction

L'évolution du coefficient d'extinction en fonction de l'énergie des composés étudiés est illustrée dans la figure (IV. 9). Les spectres sont similaires avec de petites différences de détail. La valeur maximale du coefficient d'extinction observée sur les spectres et correspondant aux énergies (11.19, 3.82) eV et (15.46 et 15.98) eV pour les composés ($CuPN_2$ et HPN_2) et ($LiPN_2$ et $NaPN_2$) respectivement ce qui correspond au zéro de la partie réelle de la fonction diélectrique. L'énergie où le coefficient d'extinction atteint sa valeur maximale est celle où la partie réelle de la fonction diélectrique est nulle.

IV.3.3.3 Partie réelle de la fonction diélectrique et l'indice de réfraction

La partie réelle de la fonction diélectrique est obtenue à partir de la partie imaginaire à l'aide des transformations de Kramers-Kronig [30], présentée dans la Fig. (IV. 10). Les constantes diélectriques statiques à partir de la limite de fréquence nulle sont calculées et résumées dans le Tableau 4. Il est à noter que ces spectres optiques représentés sur cette figure sont similaires avec de petites différences (la position et la hauteur des pics) :

- ▀ La figure (IV. 10) montre les résultats calculés de la partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ (dispersive) de la fonction diélectrique des composés XPN_2 ($X = H, Cu, Li, Na$). Le passage à zéro des spectres signifie la non-existence de la diffusion. Nous avons remarqué que pour tous ces composés, la fonction $\varepsilon_1(\omega)$ devient nulle, où la dispersion à ces valeurs d'énergie est nulle et, par conséquent, l'absorption est maximale.
- ▀ À partir des valeurs $\varepsilon_1(0)$, la partie réelle augmente avec l'augmentation de l'énergie des photons, atteint les pics majeurs et devient nulle. Après avoir traversé un minimum, la partie $\varepsilon_1(\omega)$ dispersive atteint à nouveau le zéro.

Les principaux pics de $\varepsilon_1(\omega)$ obtenus à partir des calculs *mBJ-LDA* sont situés à (3.63 eV, 3.24 eV), (7.91 eV, 7.85 eV) pour les composés ($CuPN_2$, HPN_2) et ($LiPN_2$, $NaPN_2$) respectivement. Ceux-ci sont situés dans le spectre ultra-violet. La partie réelle de la fonction diélectrique devient nulle aux énergies (11.15 eV, 3.67 eV) et (14.29 eV et 14.31 eV) pour ($CuPN_2$, HPN_2) et ($LiPN_2$ et $NaPN_2$) respectivement. Le pic principal est suivi d'une structure oscillante autour de zéro, puis le spectre devient négatif, un minimum suivi d'une lente progression vers zéro autour de 26.89 eV pour $LiPN_2$ et $CuPN_2$ et à environ 24.63 eV (24.06 eV) pour $NaPN_2$ (HPN_2). Le pic d'intensité la plus élevée est observé pour HPN_2 ,

La partie réelle de la fonction diélectrique dans la région de basse énergie est négative, ce qui est principalement dû à une valeur de coefficient d'extinction $k(\omega)$ supérieure à l'indice de réfraction $n(\omega)$ [31] et ces valeurs correspondent à la réflexion maximale des photons incidents dans ces régions. La grande valeur négative de ε_1 des basses énergies est due au mécanisme à électrons libres et la valeur positive de ε_1 est généralement liée aux transitions entre bandes d'électrons de liaison [32].

- Une légère anisotropie pour les deux composés $CuPN_2$ et HPN_2 dans la partie réelle de la fonction diélectrique proche du pic principal. De plus, $CuPN_2$ présente une constante diélectrique supérieure à celle du composé HPN_2 . Penn

a expliqué cet effet par l'équation suivante $\varepsilon_1(0) \approx 1 + \left(\frac{\hbar\omega_p}{E_g}\right)^2$ [33], où E_g et ω_p

sont respectivement la bande interdite énergétique et la fréquence du plasma, la bande interdite de HPN_2 est supérieure à celle du composé $CuPN_2$. Cela signifie qu'un petit écart énergétique E_g donne une grande valeur de $\varepsilon_1(0)$.

- Ainsi on a remarqué une légère anisotropie dans la partie réelle de la fonction diélectrique pour les composés $LiPN_2$ et pour $NaPN_2$ près du pic principal. De plus, $LiPN_2$ présente une constante diélectrique supérieure à $NaPN_2$. Ce

fait est expliqué par le modèle de Penn $\varepsilon_1(0) \approx 1 + \left(\frac{\hbar\omega_p}{E_g}\right)^2$ [33], la bande

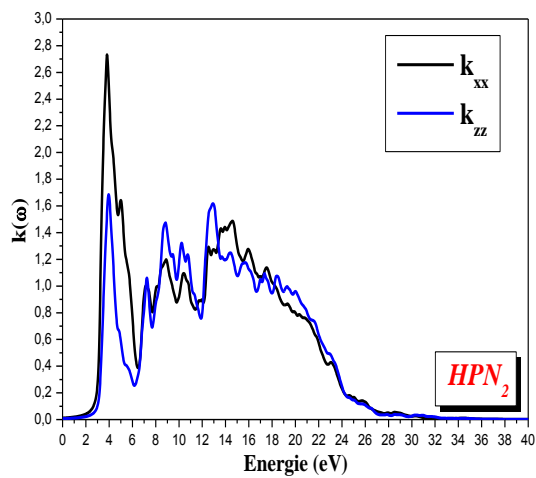
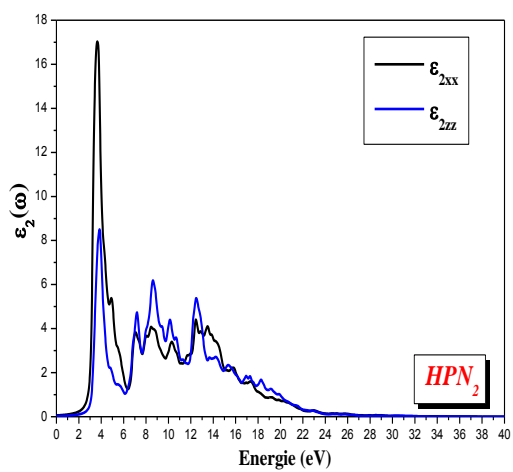
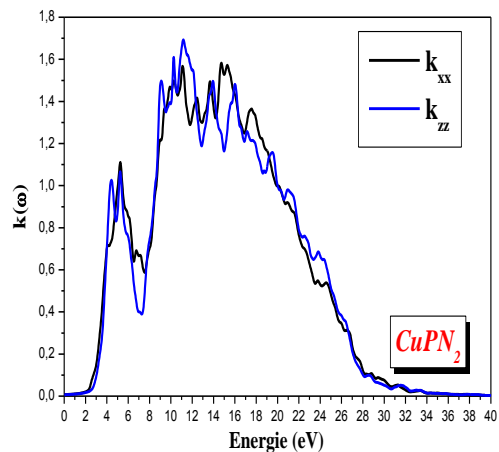
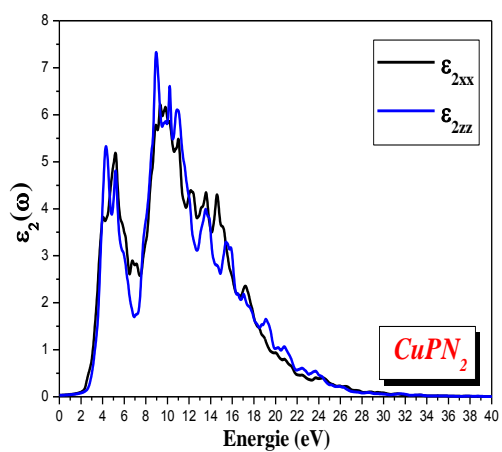
interdite de $NaPN_2$ est supérieure à celle du composé $LiPN_2$. Cela signifie qu'un petit écart énergétique donne une grande valeur de $\varepsilon_1(0)$.

Les propriétés optiques telles que les spectres de réflectivité $R(\omega)$ et le coefficient d'absorption $I(\omega)$ peuvent être estimées à partir des parties réelle et imaginaire obtenues à partir de la fonction diélectrique dépendante de la fréquence des photons.

L'indice de réfraction détermine la quantité de la lumière réfléchiée après avoir atteint l'interface. Dans les dispositifs optiques, pour la réflexion interne totale, il détermine également l'angle critique. Ces propriétés optiques renforcent son importance dans de nombreuses applications. Les spectres sont représentés sur la figure 10 où l'indice de réfraction suit généralement la forme de la partie réelle à laquelle il est lié par $n(0) = \sqrt{\varepsilon_1(0)}$.

Dans ces spectres d'indice de réfraction, les transitions excitoniques provoquent les pics nets

au bord de la bande interdite d'énergie. Les indices de réfraction à fréquence zéro des composés sont respectivement 2.42, 2.32, 1.84 et 1.74 eV pour HPN_2 , $CuPN_2$, $LiPN_2$ et $NaPN_2$ respectivement. La valeur de l'indice de réfraction diminue avec l'augmentation de la fréquence jusqu'à 10 eV et après cela, elle commence à augmenter jusqu'à 25 eV et elle a également présenté un comportement non linéaire. L'indice de réfraction $n(0)$ statique calculé est résumé dans le même tableau avec $\varepsilon_1(0)$. À notre connaissance, aucune donnée expérimentale n'est disponible pour la comparaison. Les résultats calculés montrent également que la partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et l'indice de réfraction $n(\omega)$ sont légèrement anisotropes.



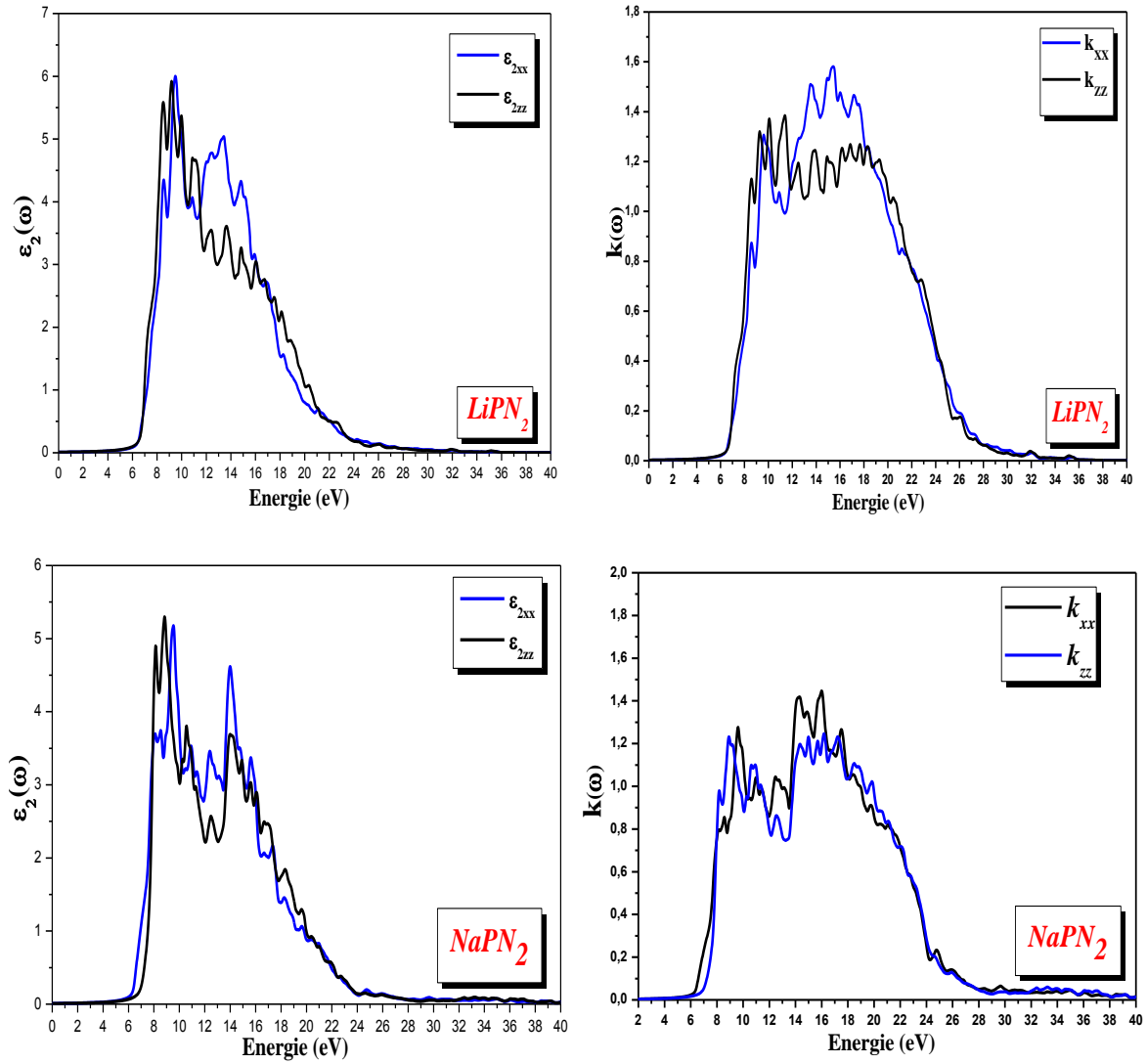
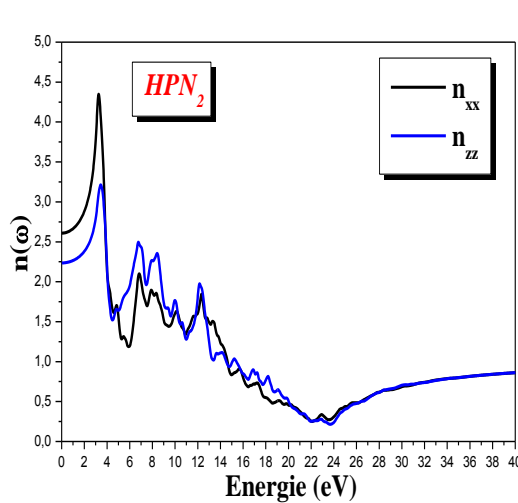
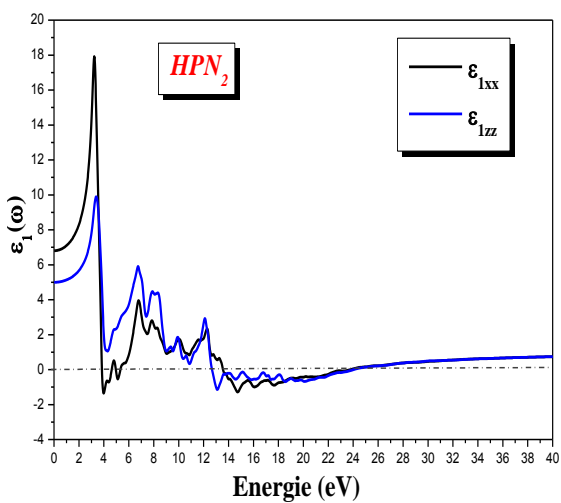
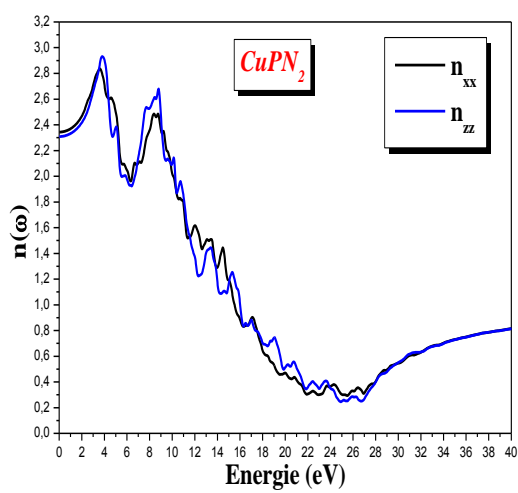
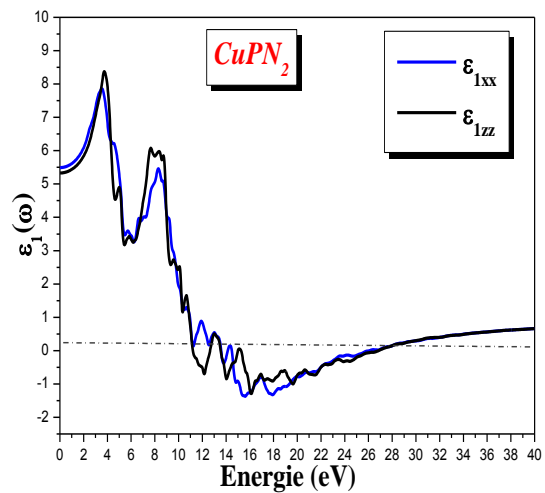


Figure (IV. 9) : Variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique et du coefficient d'extinction en fonction de l'énergie des photons pour les chalcopyrites ternaires XPN_2 ($X = H, Cu, Li, Na$) avec *mBJ-LDA*.



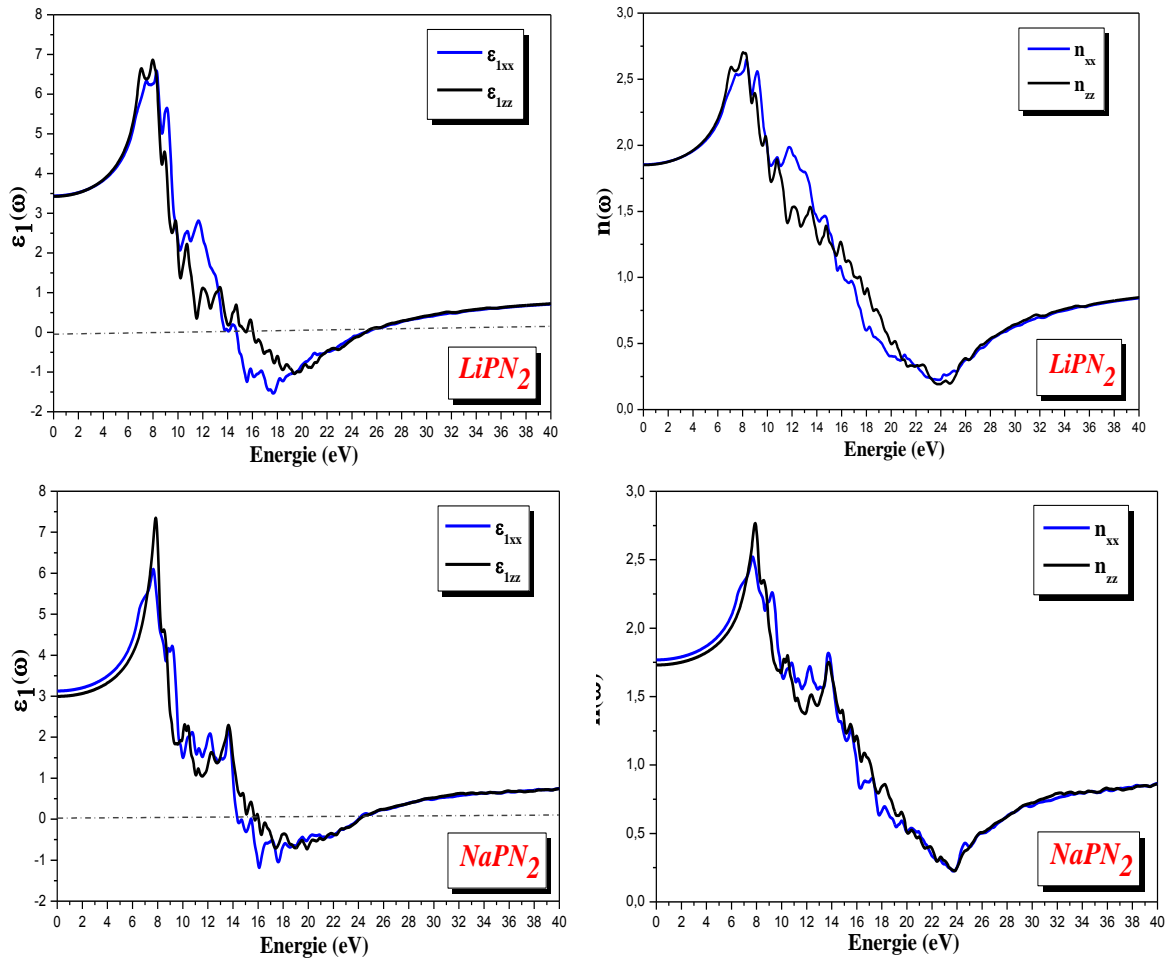


Figure (IV. 10) : Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique et l'indice de réfraction en fonction de l'énergie des photons pour les chalcopyrites ternaires XPN_2 ($X = H, Cu, Li, Na$) avec *mBJ-LDA*.

Tableau (IV.4) : $\varepsilon_1(0)$ et $n(0)$ calculés des chalcopyrites ternaires XPn_2 ($X = H, Cu, Li, Na$) avec les approximations *LDA*, *GGA*, *EV-GGA* et *mBJ*.

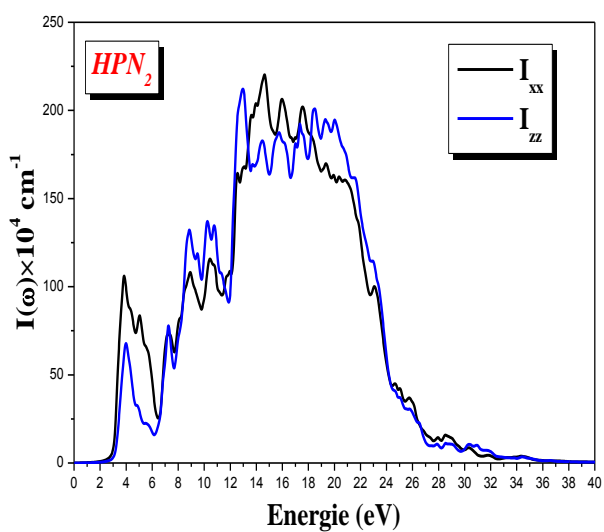
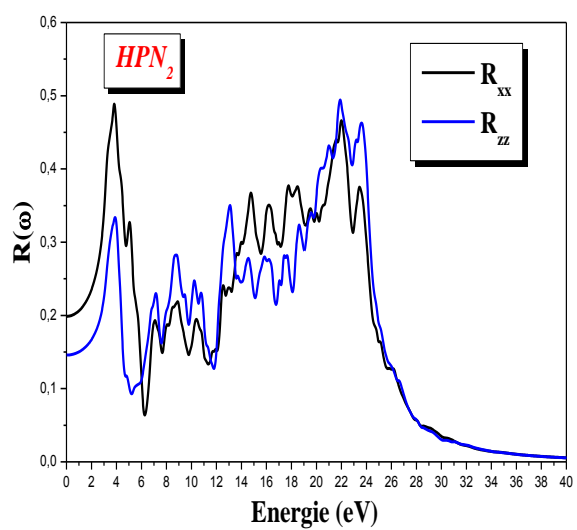
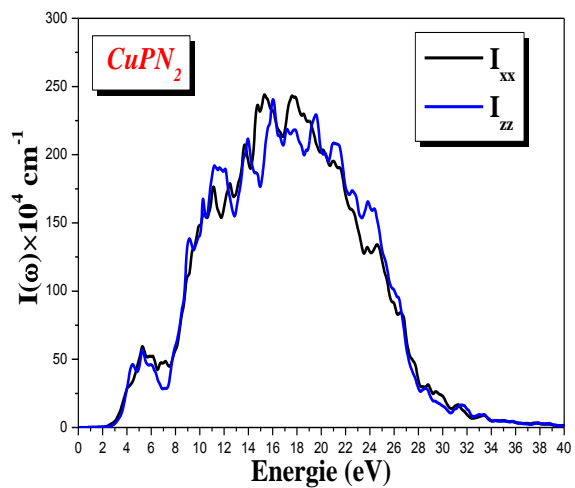
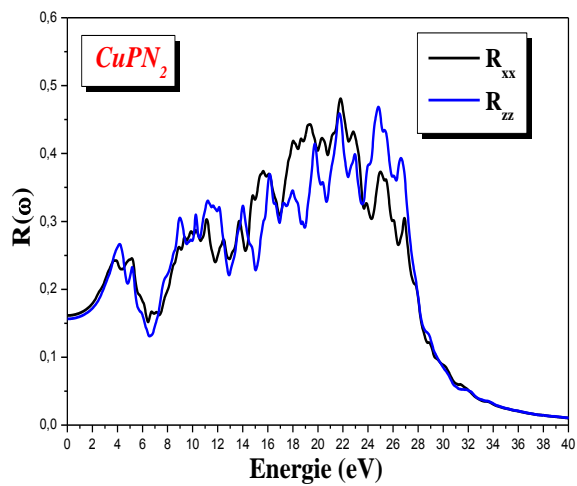
Composés	$\varepsilon_1(0)$						$n(0)$					
		<i>GGA</i>	<i>LDA</i>	<i>EVGGA</i>	<i>mBJ</i> <i>GGA</i>	<i>mBJ</i> <i>LDA</i>		<i>GGA</i>	<i>LDA</i>	<i>EVGGA</i>	<i>mBJ</i> <i>GGA</i>	<i>mBJ</i> <i>LDA</i>
<i>CuPN</i> ₂	ε_{lxx}	9.7560	6.8188	11.2714	5.5920	5.4914	n_{xx}	3.1235	2.61131	3.3573	2.36477	2.34339
	ε_{lzz}	6.5950	6.6230	7.04795	5.4075	5.3303	n_{zz}	2.5681	2.57354	2.6548	2.32542	2.30876
<i>HPN</i> ₂	ε_{lxx}	6.4585	9.4133	6.11869	6.9081	6.8061	n_{xx}	2.5413	3.06816	2.47361	2.62836	2.60889
	ε_{lzz}	6.2091	6.6068	5.92921	5.1421	4.9974	n_{zz}	2.4918	2.57041	2.43501	2.26765	2.23552
<i>LiPN</i> ₂	ε_{lxx}	3.9903	4.4436	4.02003	3.5173	3.4375	n_{xx}	1.9975	2.10799	2.00501	1.87547	1.85407
	ε_{lzz}	3.9774	4.5069	3.96224	3.4933	3.4245	n_{zz}	1.9943	2.12295	1.99054	1.86905	1.85056
<i>NaPN</i> ₂	ε_{lxx}	3.8671	4.2022	3.85829	3.2398	3.1273	n_{xx}	1.9665	2.0499	1.96426	1.17556	1.76843
	ε_{lzz}	3.6514	4.0664	3.64817	3.0824	2.9963	n_{zz}	1.9108	2.01654	1.91002	1.75568	1.73099

IV.3.3.4 Le spectre de réflectivité

La variation de la réflectivité est représentée dans la figure (IV. 11) en fonction de l'énergie pour les chalcopyrites ternaires XPN_2 ($X = H, Cu, Li, Na$) avec *mBJ-LDA*. Selon cette figure, il est observé qu'à basse énergie, ces semi-conducteurs des chalcopyrites ont une faible réflectivité. Elle commence à 9% pour $LiPN_2$, à 7% pour $NaPN_2$, 15% pour $CuPN_2$, 20% pour HPN_2 . Aux énergies des photons intermédiaires et élevées, la réflectivité augmente rapidement, cette réflectivité atteint son maximum autour de 23.72 eV pour $LiPN_2$, 23.62 eV pour $NaPN_2$, 21.79 eV pour $CuPN_2$, 3eV pour HPN_2 . Ces maximums de réflectivité résultent de transitions interbandes.

IV.3.3.5 Le 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 XPN_2 ($X = Li, Na, Cu, Na$) sont illustrés dans la Figure (IV. 11). À partir cette figure, il y a une augmentation considérable du coefficient d'absorption qui est présente dans les basses énergies, il est à noter qu'aux énergies les plus élevées cette augmentation atteint sa valeur maximale. Le coefficient d'absorption est supérieur (10^4 cm^{-1}) et augmente rapidement. Pour $NaPN_2$, le pic fort est observé à 16.00 eV le long de l'axe des "x". Les spectres d'absorption indiquent des maximums dans un intervalle d'énergie entre 13.76-22.19 eV. Pour $LiPN_2$, le pic fort est observé à 17.47 eV le long de l'axe des "x". Les spectres d'absorption indiquent des maximums dans un intervalle d'énergie entre 12.40-22.75 eV. Pour $CuPN_2$ (HPN_2), I_{xx} est le plus élevé et apparaît à 15.31 (14.65) eV avec des spectres d'absorption indiquant des maximums dans un intervalle d'énergie de 9.29 à 24.88 (12.13-22.02) eV. Ainsi, dans la région ultra-violet de tous les composés, les pics d'absorption les plus élevés se produisent. Les transitions interbande dans le spectre de bande électronique entre diverses symétries élevées sont responsables de la production de ces pics. Alors dans la région ultraviolet, il a été noté que pour tous les composés, les pics d'absorption les plus élevés se produisent. Pour les quatre semi-conducteurs, étant donné que l'absorption le long des axes x et y ($E \perp c$) est supérieure à celle de l'axe z ($E \parallel c$), les pics principaux pour I_{xx} sont supérieurs aux résultats I_{zz} . Ensuite, ces composés peuvent bien absorber le spectre ultra-violet faible et moyen, comme le montre la figure 11. Aux basses énergies (~ 12 eV), les transitions entre des niveaux d'énergie très proches entraînent la dégradation du spectre d'absorption. Cependant, pour HPN_2 , un pic net à 3.6 eV est observé et peut être lié aux transitions nettes qui se produisent entre les bandes de conduction et de valence bien séparées.



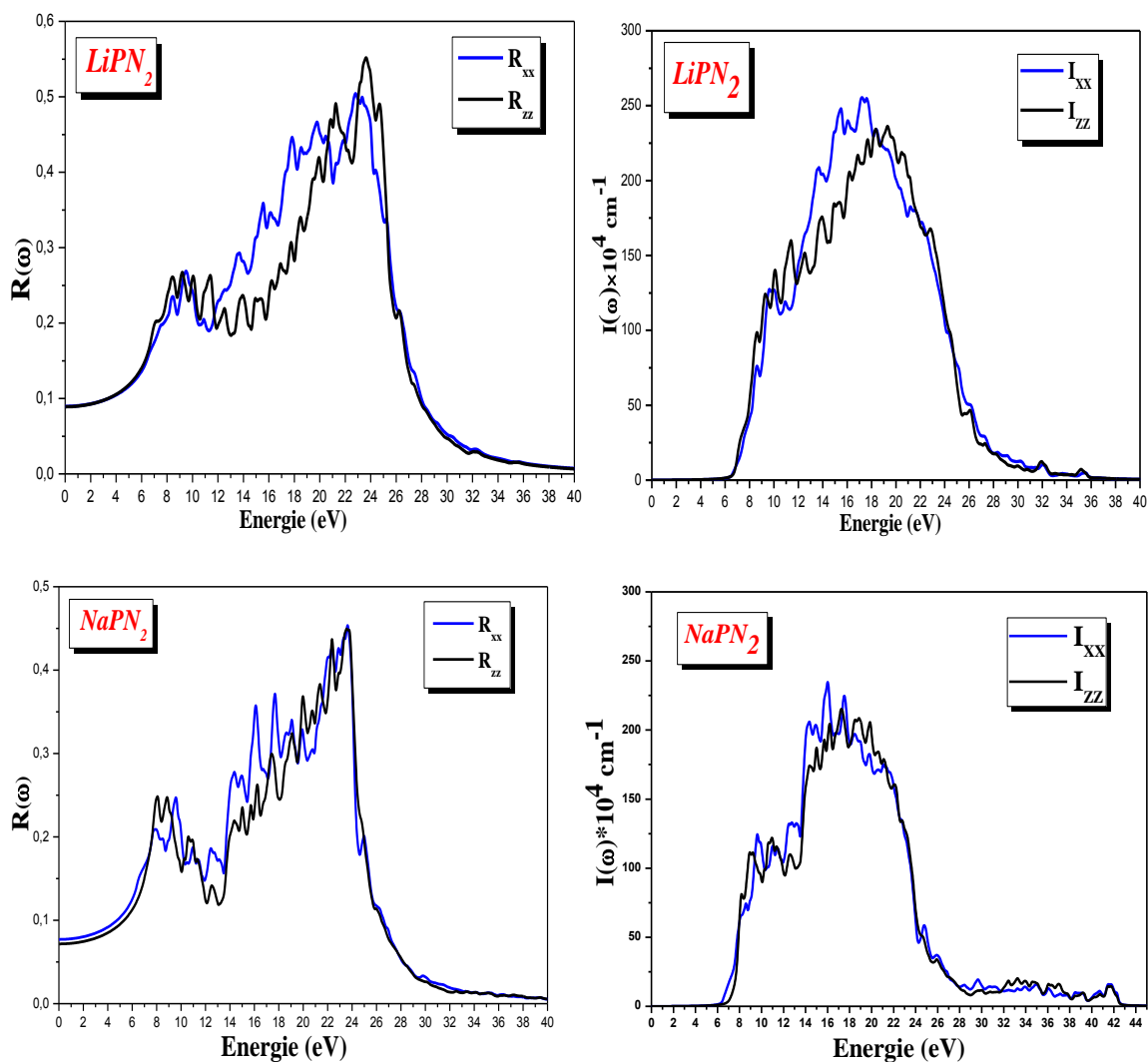


Figure (IV. 11) : Variation de la réflectivité et du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie des photons pour les chalcopyrites ternaires XPN_2 ($X = H, Cu, Li, Na$) avec $mBJ-LDA$.

IV.3.3.6 La conductivité optique

La conductivité optique $\sigma(\omega)$ relie le champ électrique oscillant $E(\omega)$ à la densité du courant $j(\omega)$ de la manière suivante [34] :

$$j(\omega) = E(\omega)\sigma(\omega) \quad (\text{IV.17})$$

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 [35] :

$$\sigma(\omega) = \frac{\omega}{4\pi} \varepsilon_2 \quad (\text{IV.18})$$

Plusieurs pics correspondant aux transitions entre les bandes sont présents dans le spectre de conductivité optique présenté dans la Figure (IV.12). Des arêtes vives apparaissent à 8-16 eV dans la région ultra-violet.

IV.3.3.7 La fonction de perte d'énergie

La fonction de perte d'énergie est un facteur essentiel décrivant la perte d'énergie d'électrons se déplaçant rapidement dans le matériau. La fonction de perte d'énergie peut être calculée à partir de la fonction diélectrique. Cela peut être décrit par l'expression :

$$L(\omega) = \text{Im} \left(-\frac{1}{\varepsilon(\omega)} \right) \quad (\text{IV. 19})$$

Cela peut aussi être écrit comme suit

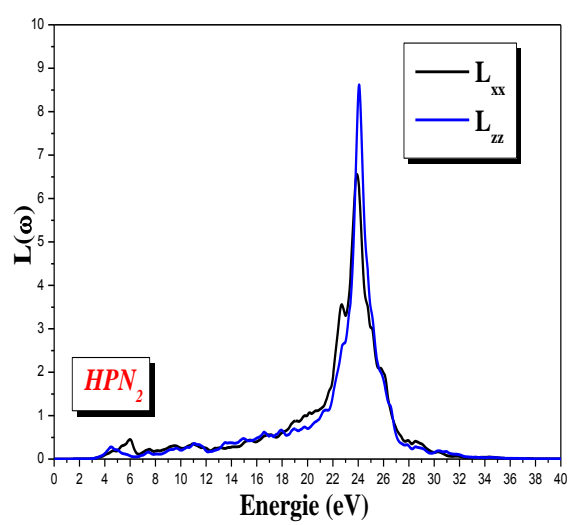
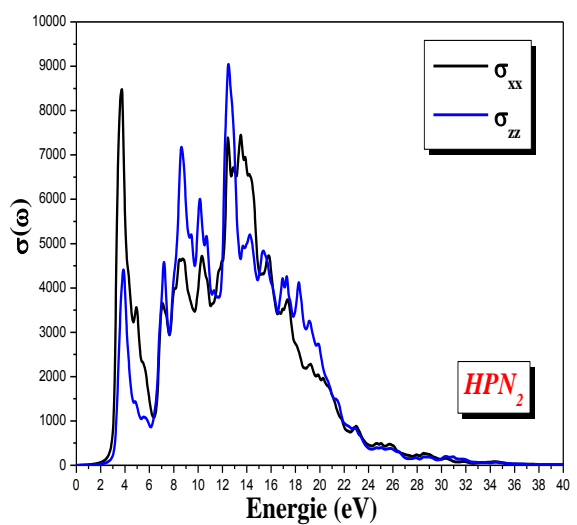
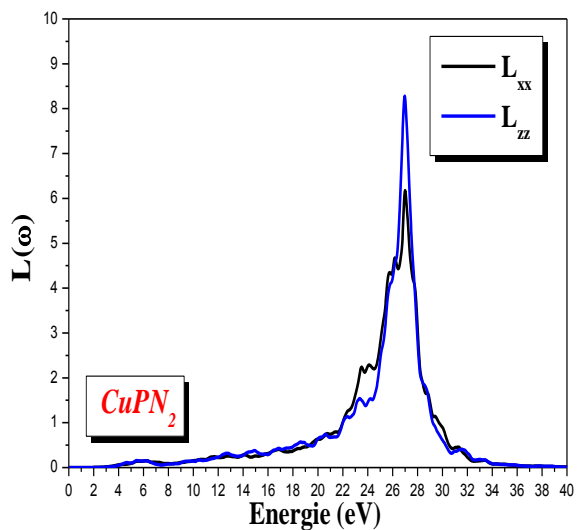
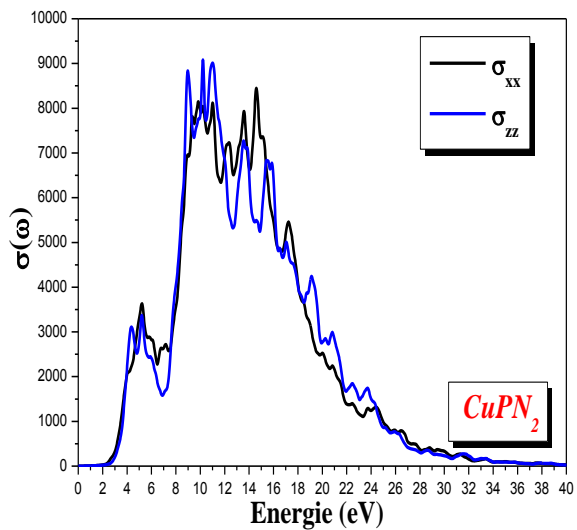
$$L(\omega) = \left(\frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} \right) \quad (\text{IV. 20})$$

Comme le montre la figure (IV. 12) :

- ▀ Les spectres de perte d'énergie montrent des valeurs significatives dans la région d'énergie comprise entre 25.70 et 27.86 eV pour CuPN_2 . Le pic intense est observé à une énergie de 27.05 eV. En ce qui concerne HPN_2 , son intervalle d'énergie est de 23.46-24.53 eV se caractérise par une perte d'énergie importante. Le pic le long de l'axe des "z" est le plus élevé à 24.09 eV pour HPN_2 .
- ▀ Le pic intense est observé à une énergie de 25.17 (24.05) eV pour LiPN_2 (NaPN_2) le long de tous les axes cartésiens. Les spectres de perte d'énergie montrent des valeurs significatives dans la région d'énergie entre 24.03 et

26.54 (23.62-25.35) eV pour $LiPN_2$ ($NaPN_2$).

Notez que pour les semi-conducteurs des chalcopyrites ternaires XPN_2 ($X = H, Cu, Li, Na$), le pic principal se produit lorsqu'il $\varepsilon_2(\omega)$ est très petit et $\varepsilon_1(\omega)$ atteint à nouveau zéro. La fréquence du plasma ω_p est le pic moyen de la fonction de perte d'énergie. Par conséquent, à titre d'exemple, l'énergie plasmatique $\hbar\omega_p$ de sa position de pic est de (27.05 eV, 24.09 eV) et (25.17 eV, 24.05 eV) pour ($CuPN_2, HPN_2$) et ($LiPN_2, NaPN_2$) respectivement.



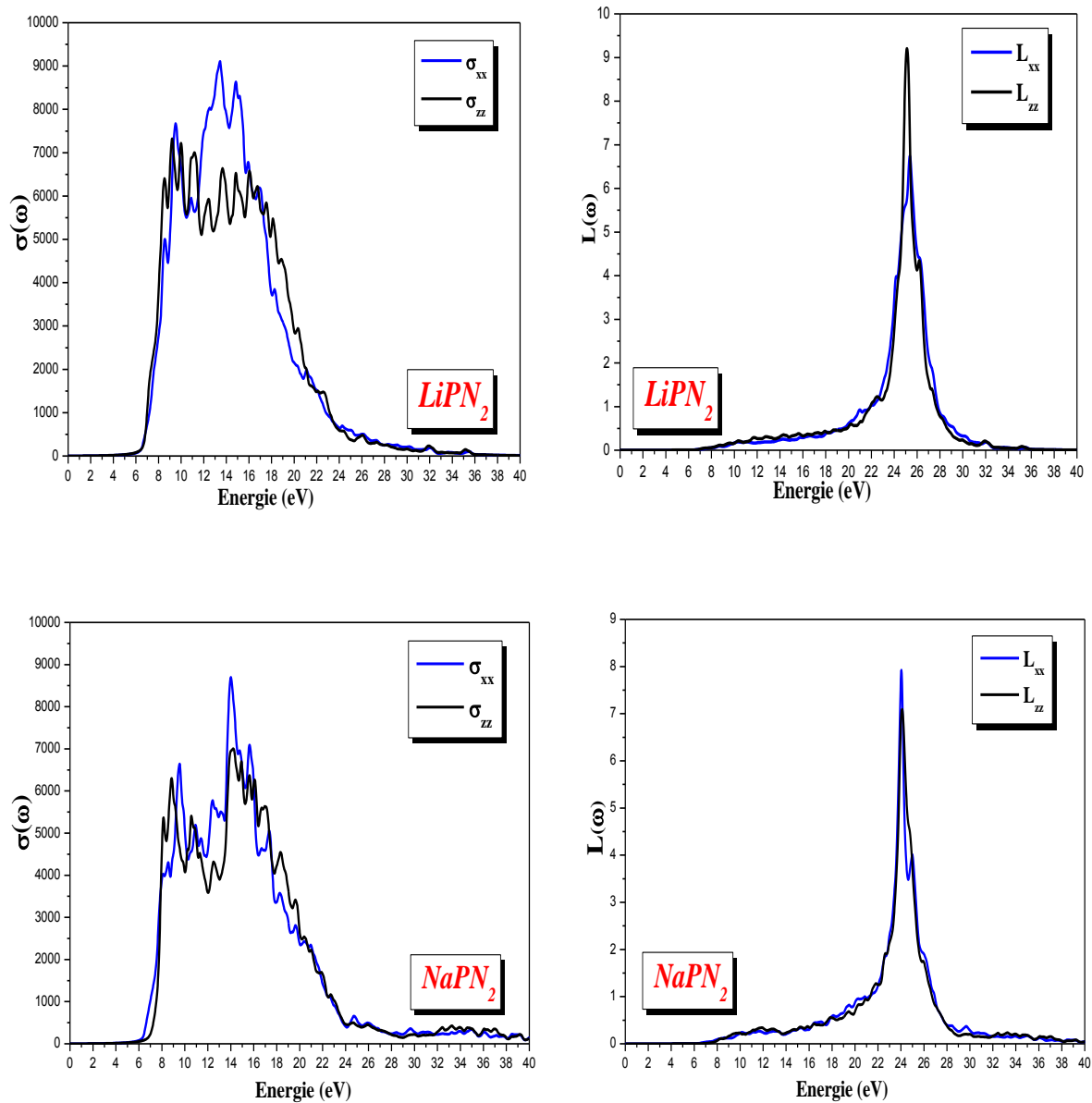


Figure (IV.12) : Variation de la conductivité optique et de la fonction de perte d'énergie en fonction de l'énergie des photons pour les chalcopyrites ternaires XPN_2 ($X = H, Cu, Li, Na$) avec $mBJ-LDA$.

IV.3.4. Propriétés thermoélectriques

IV.3.4. 1. Les effets thermoélectriques

L'effet thermoélectrique est un phénomène physique caractéristique de certains matériaux contribuant à la conversion de l'énergie. Un matériau thermoélectrique permet de transformer directement de la chaleur en électricité (génération d'électricité) ou de déplacer des calories par l'application d'un courant électrique (application de réfrigération) ; Ainsi l'énergie thermique peut être transformée en énergie électrique et réciproquement.

IV.3.4. 1.1. L'effet Seebeck

En 1821, le physicien allemand Thomas Seebeck remarqua qu'une aiguille métallique est déviée lorsqu'elle est placée entre deux conducteurs de natures différentes et soumis à un gradient de température. Il attribua le phénomène à l'apparition d'un champ magnétique et crut ainsi trouver une explication au champ magnétique terrestre [36]. Plus tard, on expliquera le phénomène par l'apparition d'une différence de potentiel à la jonction de deux matériaux soumis à une différence de température (Figure. IV.13). Un matériau thermoélectrique va donc permettre de transformer directement la chaleur en électricité.

L'utilisation la plus connue de cet effet est la mesure de la température à l'aide d'un thermocouple.

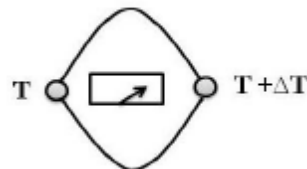


Figure (IV.13) : Premier dispositif expérimental décrit par Seebeck.

IV.3.4. 1.2. L'effet Peltier

En 1834, le physicien français Jean Peltier découvrit le second effet thermoélectrique : une différence de température apparaît aux jonctions de deux matériaux de nature différente soumis à un courant électrique. Un matériau thermoélectrique permettra donc de générer du froid ou de la chaleur par l'application d'un courant électrique.

IV.3.4. 1.3. L'effet Thomson

En 1851, le physicien anglais William Thomson (Lord Kelvin) montra que les effets Seebeck et Peltier sont liés. On met cette correspondance en évidence lorsqu'on applique

simultanément un gradient de température et un courant électrique, la génération ou l'absorption de chaleur dans chaque segment du thermocouple. La différence fondamentale avec les deux premiers effets est ce dernier ne concerne qu'un seul matériau et ne nécessite pas la présence d'une jonction.

IV.3.4. 2. Coefficients thermoélectriques

Les matériaux thermoélectriques sont caractérisés par trois paramètres :

- Le coefficient Seebeck (V/K)
- La conductivité électrique ($\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$)
- La conductivité thermique (W/m. K)

Des bons matériaux thermoélectriques ont un coefficient Seebeck et une conductivité électrique élevés et par ailleurs une conductivité thermique faible. Ils présentent l'avantage d'être peu encombrant et peu coûteux. Cependant, leur faible rendement énergétique constitue un inconvénient majeur. Les métaux simples, sont de mauvais thermoélectriques et la mise au point des matériaux thermoélectriques suffisamment performants pour envisager des applications est récente, et fait appel à des composés assez complexes. Les meilleurs comportements thermoélectriques sont obtenus avec des matériaux peu conducteurs mais non isolants électriquement, et très mauvais conducteurs de la chaleur. Ce sont essentiellement des matériaux semi-conducteurs.

Un gradient de température (dT) appliqué aux extrémités d'un barreau conducteur (Figure. IV.14) engendre spontanément une différence de potentiel (dV) proportionnelle à la différence de température. La constante de proportionnalité S constitue le coefficient de Seebeck :

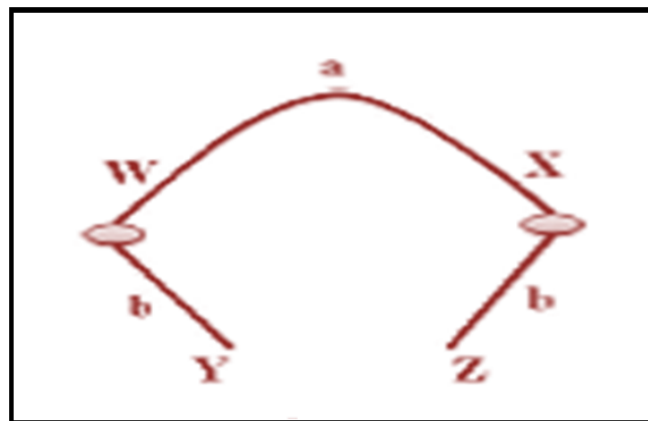


Figure (IV.14) : Schéma descriptif de l'effet Seebeck.

$$S_{AB} = \frac{dV}{dT} \quad (\text{IV. 21})$$

Dans le cas de l'effet Peltier, la quantité de la chaleur absorbée (Q) ou générée est proportionnelle au courant électrique (I). La constante de proportionnalité π est le coefficient de Peltier :

$$\pi = \frac{Q}{I} \quad (\text{IV. 22})$$

Dans chaque segment dx du matériau, le gradient de flux thermique est donné par :

$$\frac{dQ}{dT} = \tau I \frac{dT}{dx} \quad (\text{IV. 23})$$

Où x est la coordonnée spatiale et τ est le facteur de Thomson, donné par la relation :

$$\tau_a - \tau_b = T \frac{dS_{ab}}{dT} \quad (\text{IV. 24})$$

Les trois coefficients absolus S , π et τ sont liés par les relations :

$$\pi = \tau ST \quad (\text{IV. 25})$$

$$\tau = T \frac{dS}{dT} \quad (\text{IV. 26})$$

Les applications des effets thermoélectriques nécessitent la présence de deux matériaux différents a et b qui constitueront la jonction. Les coefficients thermoélectriques sont donc liés au couple de matériaux pris séparément selon :

$$S_{ab} = S_a - S_b \quad (\text{IV. 27})$$

IV.3.4. 3. Facteur de mérite

Un TEG (Générateur Thermoélectrique) peut être vu comme une sorte de moteur thermique qui fonctionne en transférant de l'énergie d'une source chaude vers un dissipateur (source froide) en convertissant une partie de cette énergie thermique en électricité. Le rendement η_{TE} d'un module thermoélectrique est défini par le rapport de la puissance électrique produite Pe , sur le flux thermique qui traverse la face chaude Q_C . Son expression est donnée ci-dessous (IV.29) [37, 38]. Cette formule a été obtenue en utilisant les hypothèses suivantes :

- Les propriétés thermoélectriques des matériaux sont constantes.
- La température de chaque côté du module est uniforme.
- Tout le flux thermique transitant de la source chaude à la source froide traverse les matériaux thermoélectriques (les résistances parasites et les résistances de contact sont négligées).

- Les contacts électriques entre les matériaux thermoélectriques sont supposés parfaits.

$$\eta_{TE} = \frac{Pe}{Qc} = \frac{\Delta T}{T_c} \cdot \frac{\frac{m}{m+1}}{1 + \frac{(m+1)}{Z T_c} - \frac{\Delta T}{2 T_c \cdot (m+1)}} \quad (\text{IV. 28})$$

Avec ΔT est la différence de température entre le côté chaud et le côté froid du module, T_c , la température du module côté chaud, m le rapport de la résistance électrique de charge sur la résistance électrique interne du module thermoélectrique. Le facteur de mérite du matériau thermoélectrique, Z (K^{-1}) s'exprime comme suit :

$$ZT = S^2 \sigma T / \kappa \quad (\text{IV. 29})$$

Avec : T la température absolue (en Kelvin), S le pouvoir thermoélectrique (ou coefficient de Seebeck), σ la conductivité électrique et κ la conductivité thermique.

Les propriétés de ces matériaux varient de manière significative avec la température, particulièrement en génération thermoélectrique où le gradient de température entre les deux faces du module est important. L'expression de ce rendement devra donc être utilisée avec précaution. On peut tout de même calculer le rendement maximum qui est obtenu pour m_{opt} et vaut [39] :

$$\eta_{TEmax} = \frac{Pe}{Qc} = \frac{\Delta T}{T_c} \cdot \frac{\sqrt{1+ZT} - 1}{\sqrt{1+ZT} - \frac{T_F}{T_c}} m_{opt} = \sqrt{1+ZT} \quad (\text{IV. 30})$$

Où T est la température moyenne du module et T_F la température du module côté froid. Malgré la simplicité des hypothèses formulées précédemment, cette formule donne une très bonne estimation du rendement d'un TEG. On remarque que cette formule fait apparaître le facteur de mérite adimensionnel ZT et que son influence est importante sur le rendement. La Figure (IV.15) représente ce rendement pour différentes valeurs du facteur ZT .

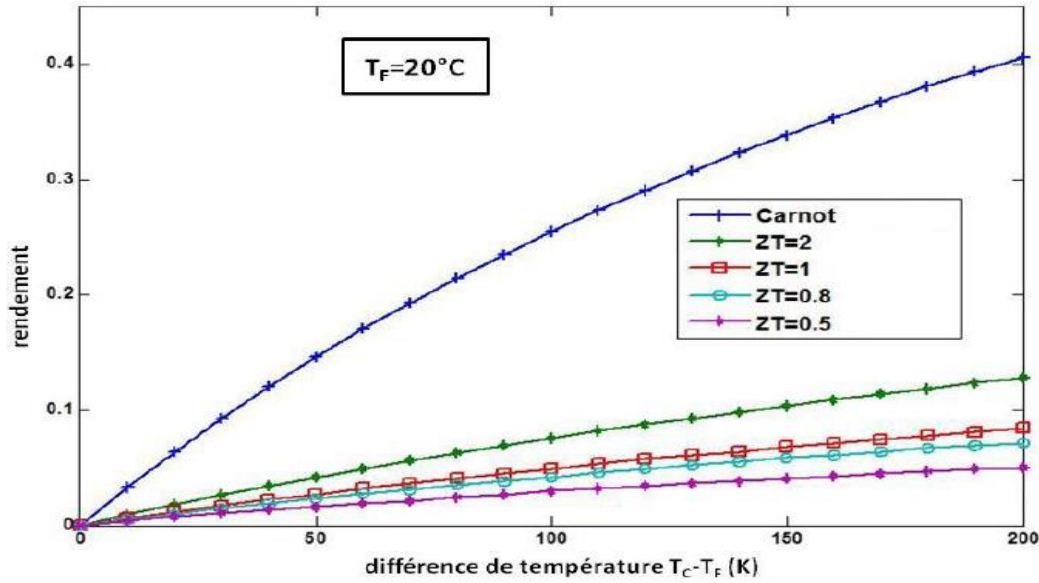


Figure (IV.15) : Rendement thermoélectrique en fonction de la différence de température paramétrée par le facteur de mérite.

Nous venons de voir que les matériaux thermoélectriques performants se devaient avoir un facteur ZT important donc un facteur de mérite Z élevé. Si l'on revient à son expression (IV.30), on peut établir les propriétés d'un bon matériau thermoélectrique. Le coefficient Seebeck doit être élevé (influence au carré), la résistivité électrique et la conductivité thermique doivent être faibles. Malheureusement ces deux caractéristiques sont fortement corrélées : les bons conducteurs thermiques sont également des bons conducteurs électriques. La Figure (IV.16) donne un aperçu de l'évolution des caractéristiques physiques en fonction de la concentration des charges.

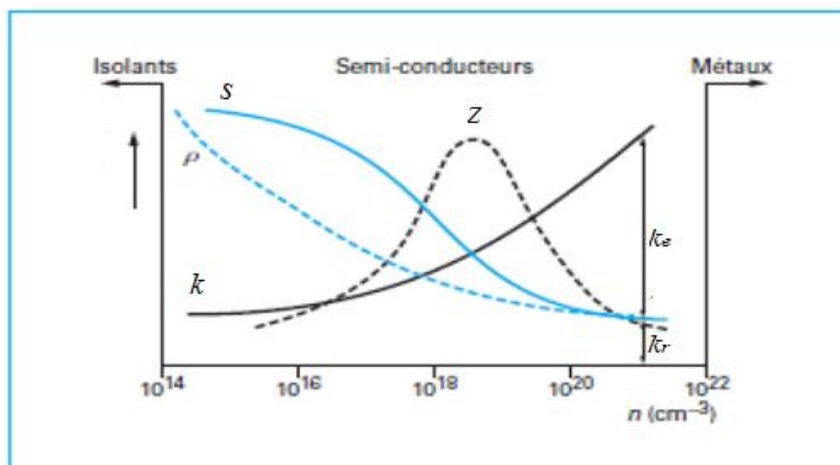


Figure (IV.16) : Coefficient S , ρ ($\sigma = 1/\rho$), κ et Z en fonction de la concentration des porteurs à température ambiante [40].

On peut ainsi s'apercevoir qu'il existe une densité de charge optimale à la maximisation de Z , et que celle-ci correspond au domaine des semi-conducteurs. Par exemple, un module Bi_2Te_3 disponible dans le commerce a un facteur ZT de l'ordre de 1. En laboratoire, un facteur ZT supérieur à 2 [41] a déjà été obtenu, mais il reste encore un certain nombre d'années avant que ce type de matériaux soit disponible pour l'industrie. De plus, comme le facteur de mérite varie avec la température, il est plus exact de prendre en compte un facteur de mérite moyen. Pour les modules disponibles dans le commerce, ce dernier est de l'ordre de 0.5 à 0.8. La figure IV.17 suivante permet de visualiser le facteur de mérite adimensionnel des principaux matériaux thermoélectriques.

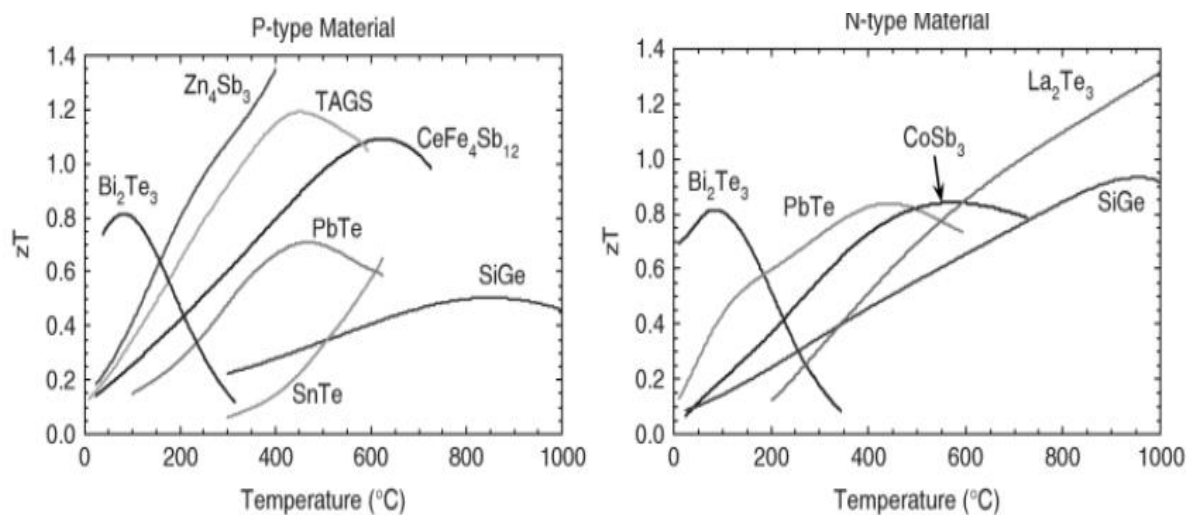


Figure (IV.17) : Facteur de mérite des matériaux thermoélectriques [42].

Les recherches portent à présent sur l'amélioration des performances des matériaux éprouvés (diminution de la conductivité du réseau et l'amélioration des propriétés électriques), sur l'étude d'autres matériaux (Zintl, skutterudites [43-44]), ainsi que leurs combinaisons et leurs géométries (couples segmentés [45]).

IV.3. 4.4. Conversion d'énergie par effet thermoélectrique

Les couples thermoélectriques sont constitués de deux matériaux semi-conducteurs, l'un de type p ($S > 0$) et l'autre de type n ($S < 0$), joints par un matériau conducteur dont le pouvoir thermoélectrique est supposé nul. Afin d'optimiser le flux thermique et la résistance électrique du module, les couples (Figure. IV.18) sont connectés en série électriquement et en parallèle thermiquement. Sous l'effet d'un courant électrique imposé, les porteurs de charges (électron et trous) se déplacent de la source froide à la source chaude. Le flux thermique

(transfert d'entropie) se fait donc de la source froide vers la source chaude, s'opposant à celui de la conduction thermique. Si le premier effet est plus important que le second, la chaleur sera transférée de la source froide à la source chaude faisant ainsi un matériau réfrigérant. Dans le cas de la génération d'électricité, c'est le flux de chaleur qui entraîne un déplacement des porteurs de charge et donc l'apparition d'un courant électrique.

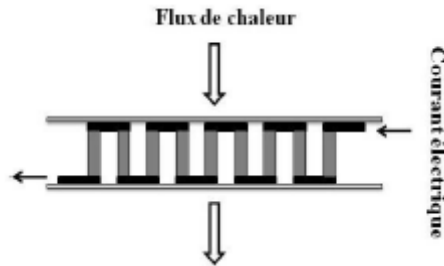


Figure (IV.18) : Module connecté en série électriquement et en parallèle thermiquement.

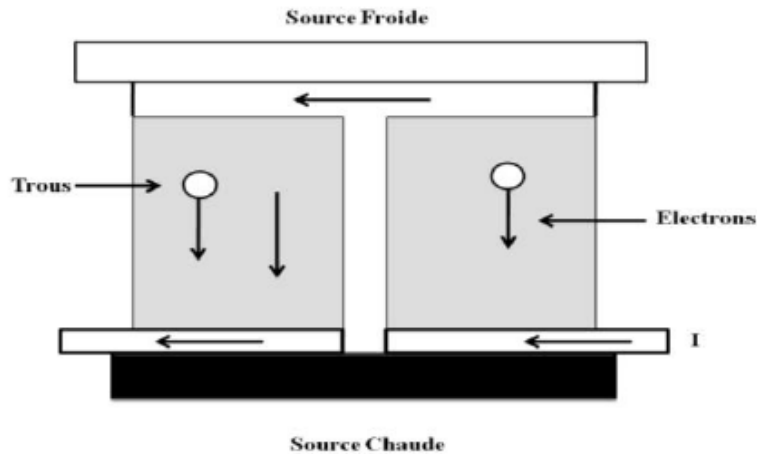


Figure (IV.19) : Schéma descriptif du principe d'un couple $p-n$ utilisé pour la réfrigération thermoélectrique.

IV.3.4. 5. Sélection des matériaux thermoélectriques

Comme nous l'avons expliqué auparavant, la qualité d'un matériau thermoélectrique est quantifiée par le facteur de mérite $ZT = S^2 \sigma T / \kappa$ qui est en fonction de la conductivité électrique, de la conductivité thermique et du coefficient de Seebeck.

L'optimisation des matériaux pour une utilisation dans la conversion d'énergie par effet thermoélectrique consiste à maximiser ce facteur de mérite par l'amélioration des propriétés de transport électriques et thermiques. Un bon matériau thermoélectrique présentera donc un

coefficient de Seebeck élevé, une conductivité électrique importante et une conductivité thermique faible.

Quel est donc l'influence de ces différents paramètres sur le facteur de mérite, comment choisir les bons matériaux ? Comment améliorer les matériaux existants déjà.

C'est ce que nous allons tenter de comprendre au travers des différents moyens d'intervenir sur ce facteur de mérite, c'est à dire le coefficient de Seebeck, la résistivité électrique et la conductivité thermique.

Dans cette section, nous explorons le comportement de transport des composés XPN_2 ($X = Cu, H, Li, Na$) ou les matériaux thermoélectriques efficaces de ces composés présentent des caractéristiques évidentes et attrayantes qui les rendent prometteurs en tant que convertisseurs d'énergie thermoélectriques dans la gamme des températures moyennes.

Le facteur de qualité d'un composé thermoélectrique est défini par $ZT = S^2 \sigma T / \kappa$, où S , σ et κ sont le coefficient de Seebeck, la conductivité électrique et la conductivité thermique, respectivement. Pour les excellents matériaux thermoélectriques, ZT est d'environ ou plus grand que l'unité [46]. Pour le calcul de ZT , nous avons d'abord étudié le coefficient de Seebeck, puis nous avons discuté les conductivités thermiques et électriques. Enfin, les ZT calculés sont donnés par rapport aux variables thermoélectriques (la température, la concentration des porteurs de charge et le potentiel chimique).

IV.3.4. 5.1. Coefficient de Seebeck

Une différence de potentiel est créée par le gradient de température entre les deux matériaux différents dans l'effet de Seebeck. Le mouvement des électrons libres va de la température la plus haute à la température la plus basse. L'unité du coefficient Seebeck est le volt par kelvin [47].

Nous avons calculé et représenté le coefficient de Seebeck des composés XPN_2 ($X = H, Cu, Li, Na$) en fonction de la température (Figure IV.20). Le coefficient de Seebeck atteint une valeur maximale de (2.3 $\mu\text{V/K}$ à 200 K) et (2.52 $\mu\text{V/K}$ à 346 K) pour $CuPN_2$ et $LiPN_2$ respectivement ensuite il diminue rapidement à partir de cette température. Par contre. Le coefficient de Seebeck de HPN_2 et $NaPN_2$ décroît avec l'augmentation de la température.

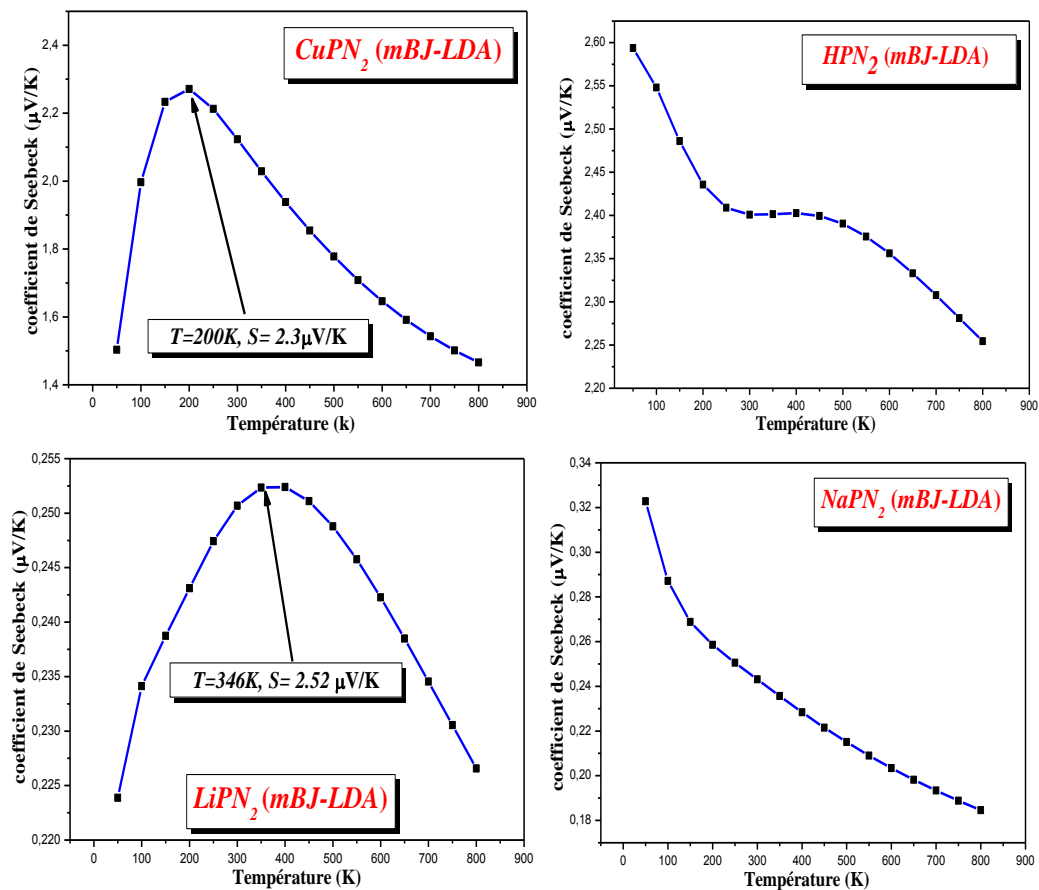


Figure (IV.20) : Variation du coefficient de Seebeck en fonction de la température des composés CuPN_2 , HPN_2 , LiPN_2 et NaPN_2 .

La figure (IV.21) montre la variation du coefficient de Seebeck en fonction du potentiel chimique des semi-conducteurs de chalcopyrite XPN_2 ($X = H, Cu, Li, Na$) à 300K (température ambiante), 500 K et 800 K.

Les valeurs de μ_0 sont 0.73Ry, 0.25Ry, 0.42Ry et 0.38Ry pour $CuPN_2$, HPN_2 , $LiPN_2$ et $NaPN_2$ respectivement. Le résultat montre que le coefficient de Seebeck a une valeur la plus élevée : à la température ambiante pour $CuPN_2$ et HPN_2 ; à la température de 800 K et de 500 K pour $LiPN_2$ et $NaPN_2$ respectivement. Pour les composés de type p ($S > 0$) le graphe du coefficient de Seebeck augmente avec les températures à (300 K, 500 K et 800 K) pour les matériaux XPN_2 ($X=H, Cu, Li, Na$), puis décroît de manière presque exponentielle avec la température et atteint une valeur maximale de (3.1048 $\mu V/K$), (2.9314 $\mu V/K$), (3.032 $\mu V/K$) et (3.1134 $\mu V/K$) pour $CuPN_2$, HPN_2 , $LiPN_2$ et $NaPN_2$ respectivement.

Pour les composés de type n ($S < 0$) de $CuPN_2$, HPN_2 , $LiPN_2$ et $NaPN_2$, les coefficients de Seebeck augmentent avec les températures pour $CuPN_2$ et HPN_2 . Par contre, il diminue avec la température pour les matériaux $LiPN_2$ et $NaPN_2$

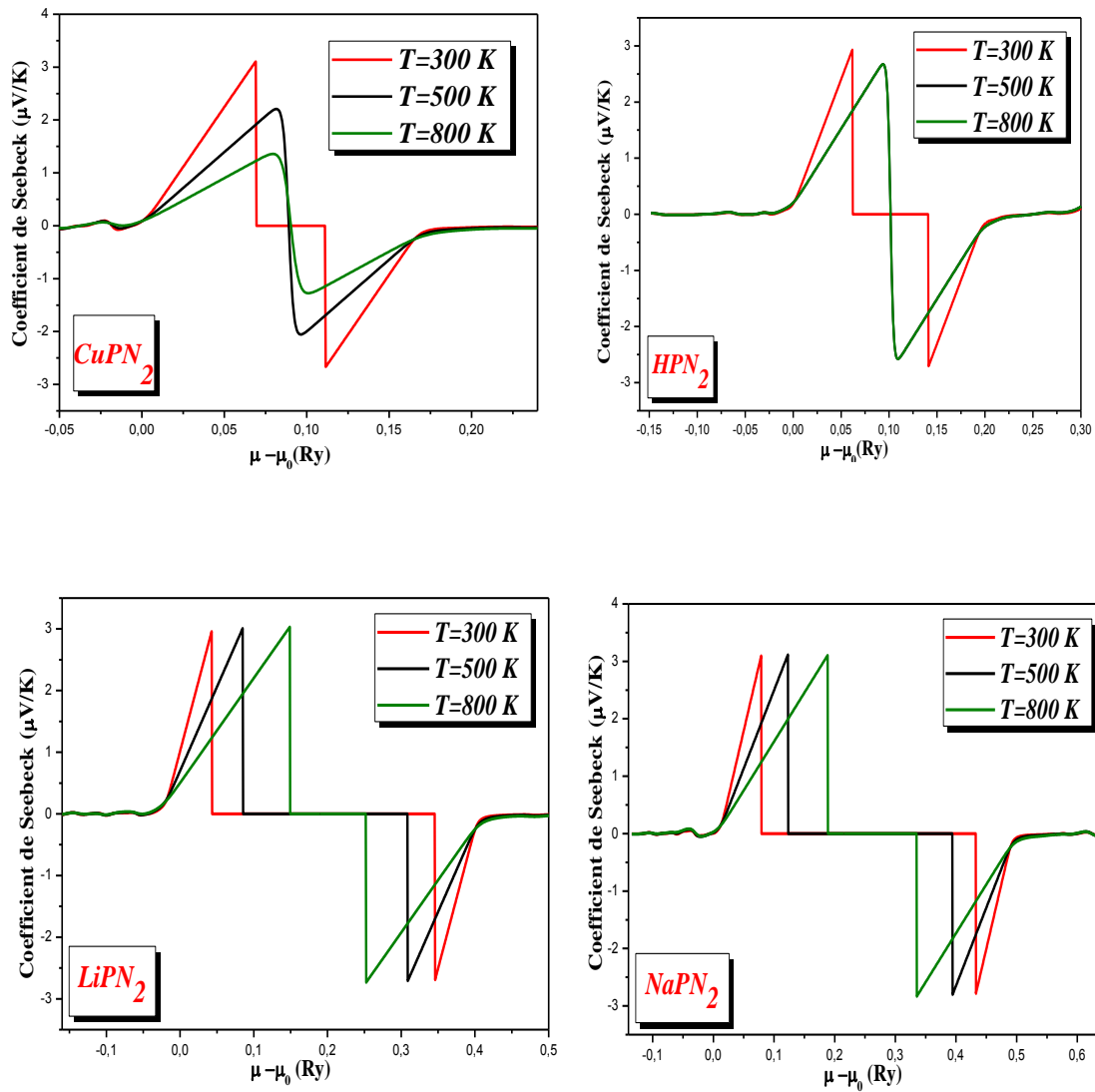


Figure (IV.21) : Coefficients de Seebeck pour CuPN_2 , HPN_2 , LiPN_2 et NaPN_2 en fonction du potentiel chimique à 300 K, 500 K et 800 K.

IV.3. 4. 5. 2. Conductivités thermiques

Les contributions thermiques électroniques et du réseau définissent la conductivité thermique, autrement dit la conduction de la chaleur dans un matériau [48]. Dans les calculs actuels, la partie électronique de la conductivité thermique, κ_{el} , est obtenue en supposant qu'elle est indépendante du temps de relaxation τ , auquel on donne κ_{el}/τ . Les bons matériaux thermoélectriques ont une faible conductivité thermique.

À partir de la Figure (IV.22) nous remarquons que la conductivité thermique des composés $CuPN_2$, HPN_2 , $LiPN_2$ et de $NaPN_2$ augmente avec l'augmentation de la température et haut de la valeur (10^{14}) peut rendre ces matériaux avec de faibles propriétés thermoélectriques.

La figure (IV.23) présente les conductivités thermiques des composés XPN_2 ($X = H, Cu, Li, Na$) à 300 K (température ambiante), 500 K et 800 K. La conductivité thermique à ces températures reste approximativement nulle entre le potentiel chimique (0.069-0.114) Ry, (0.062-0.143) Ry, (0.043-0.345) Ry et (0.079-0.432) Ry pour les composés $CuPN_2$, HPN_2 , $LiPN_2$ et $NaPN_2$ respectivement. L'efficacité maximale est obtenue dans cette région.

La figure (IV.23) montre une diminution de la conductivité thermique électronique avec la température pour le type p de XPN_2 ($X = Cu, H, Li, Na$), puis augmente avec la température pour le type n de XPN_2 ($X = Cu, H, Li, Na$). Cette propriété augmente avec les températures pour les semi-conducteurs de chalcopyrite XPN_2 ($X = Cu, H, Li, Na$) dans les types n et p .

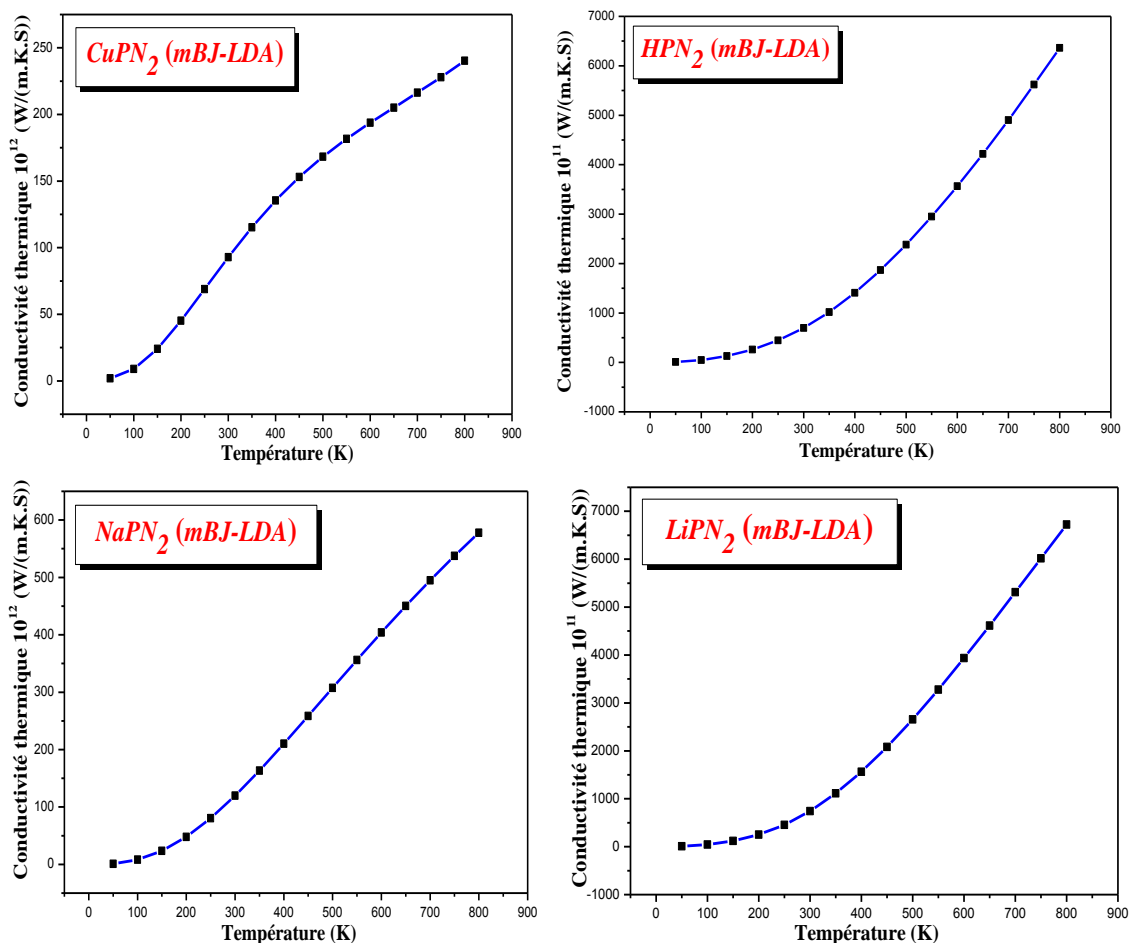


Figure (IV.22) : Evolution de la conductivité thermique des composés CuPN_2 , HPN_2 , LiPN_2 et NaPN_2 en fonction de la température.

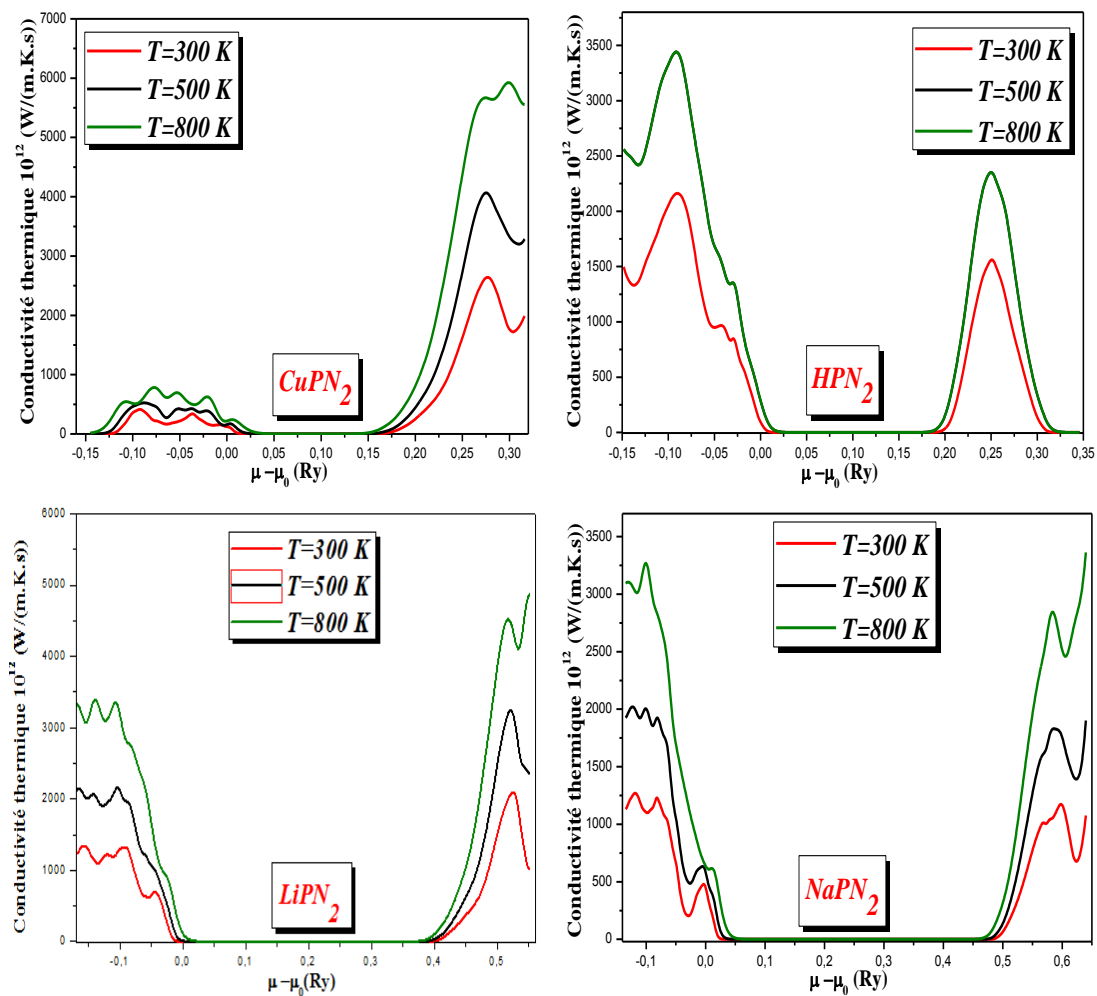


Figure (IV.23) : Conductivité thermique pour CuPN_2 , HPN_2 , LiPN_2 et NaPN_2 en fonction du potentiel chimique à 300 K, 500 K et 800 K.

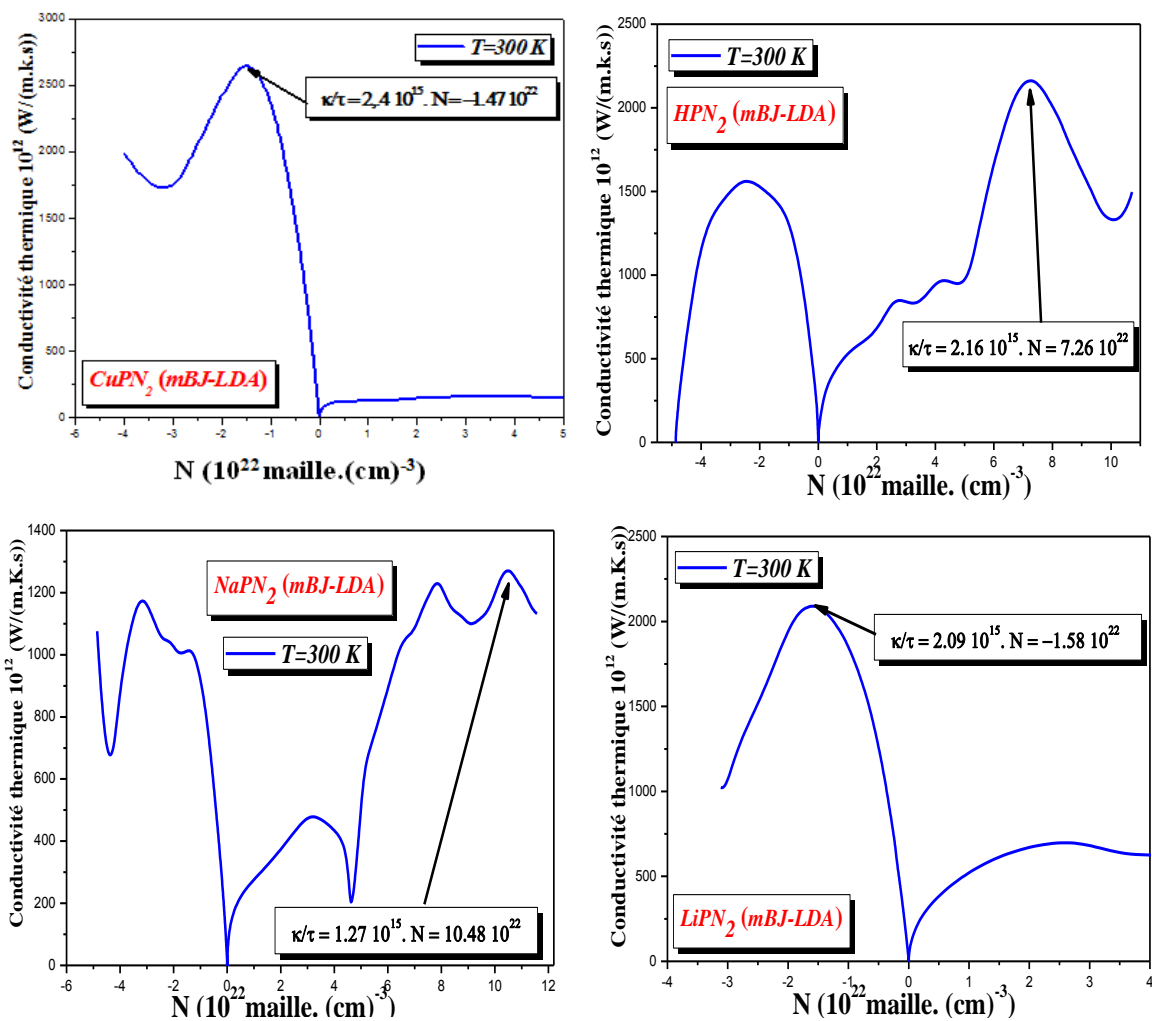


Figure (IV.24) : Variation de la conductivité thermique des composés $CuPN_2$, HPN_2 , $LiPN_2$ et $NaPN_2$ en fonction de nombre des porteurs de charge par maille (N).

La figure (IV.24) montre que la conductivité thermique prend des valeurs très élevées pour les porteurs de charge négatifs (type n) et inversement pour les valeurs positives (type p) des deux composés $CuPN_2$ et $LiPN_2$. elle atteint une valeur maximale de $(2.64 \cdot 10^{15} \text{ w/(m. K. s)})$ à $(N = -1.47 \cdot 10^{22} \text{ maille.cm}^{-3})$ et $(2.09 \cdot 10^{15} \text{ w/(m. K. s)})$ à $(N = -1.58 \cdot 10^{22} \text{ maille.cm}^{-3})$ pour $CuPN_2$ et $LiPN_2$ respectivement. Par contre, la conductivité thermique augmente avec l'augmentation des porteurs de charge à droite et à gauche du zéro pour HPN_2 et $NaPN_2$ et de super-valeur $2.16 \cdot 10^{15} \text{ w/(m. K. s)}$ et $1.27 \cdot 10^{15} \text{ w/(m. K. s)}$ respectivement pour type n de HPN_2 , la courbe est une parabole.

IV.3. 4. 5. 3. Conductivité électrique

La conductivité électrique est définie par le flux d'électrons libres dans un composé. Le mouvement des électrons des régions à haute température aux régions à basse température est un courant électrique [49]. Les bons matériaux thermoélectriques ont une conductivité électrique élevée.

La conductivité électrique des semi-conducteurs des chalcopyrites XPN_2 ($X = Cu, H, Li, Na$) est illustrée dans les figures (IV.25-27) par rapport à la température, le potentiel chimique et des porteurs de charge par maille (N) respectivement.

La conductivité thermique augmente lorsque la température augmente De même que les variations de la conductivité électrique (Figure IV.25), mais avec des valeurs de (10^{19}) .

La Figure. IV.26 montre une diminution de la conductivité électrique avec la température de 300 K à des températures plus élevées données pour les semi-conducteurs XPN_2 ($X = Cu, H, Li, Na$), alors c'est la même chose à d'autres températures dans les types n et p .

Les courbes de la conductivité thermique (figure (IV.27)) a le même comportement pour la conductivité électrique. Elle atteint une valeur maximal de $(37.41 \cdot 10^{19} (\Omega.m.s)^{-1})$, $(29.43 \cdot 10^{19} (\Omega. m.s)^{-1})$, $29.84 \cdot 10^{19} (\Omega.m.s)^{-1}$ et $17.76 \cdot 10^{19} (\Omega.m.s)^{-1}$ à des valeur du porteurs de charge $(N= -1.6780 \cdot 10^{22} \text{ maille.cm}^{-3})$, $(N= -1.74 \cdot 10^{22} \text{ maille.cm}^{-3})$, $(N= 7.23 \cdot 10^{22} \text{ maille.cm}^{-3})$ et $(N= 8.28 \cdot 10^{22} \text{ maille.cm}^{-3})$ pour $CuPN_2$, $LiPN_2$, HPN_2 et $NaPN_2$ respectivement.

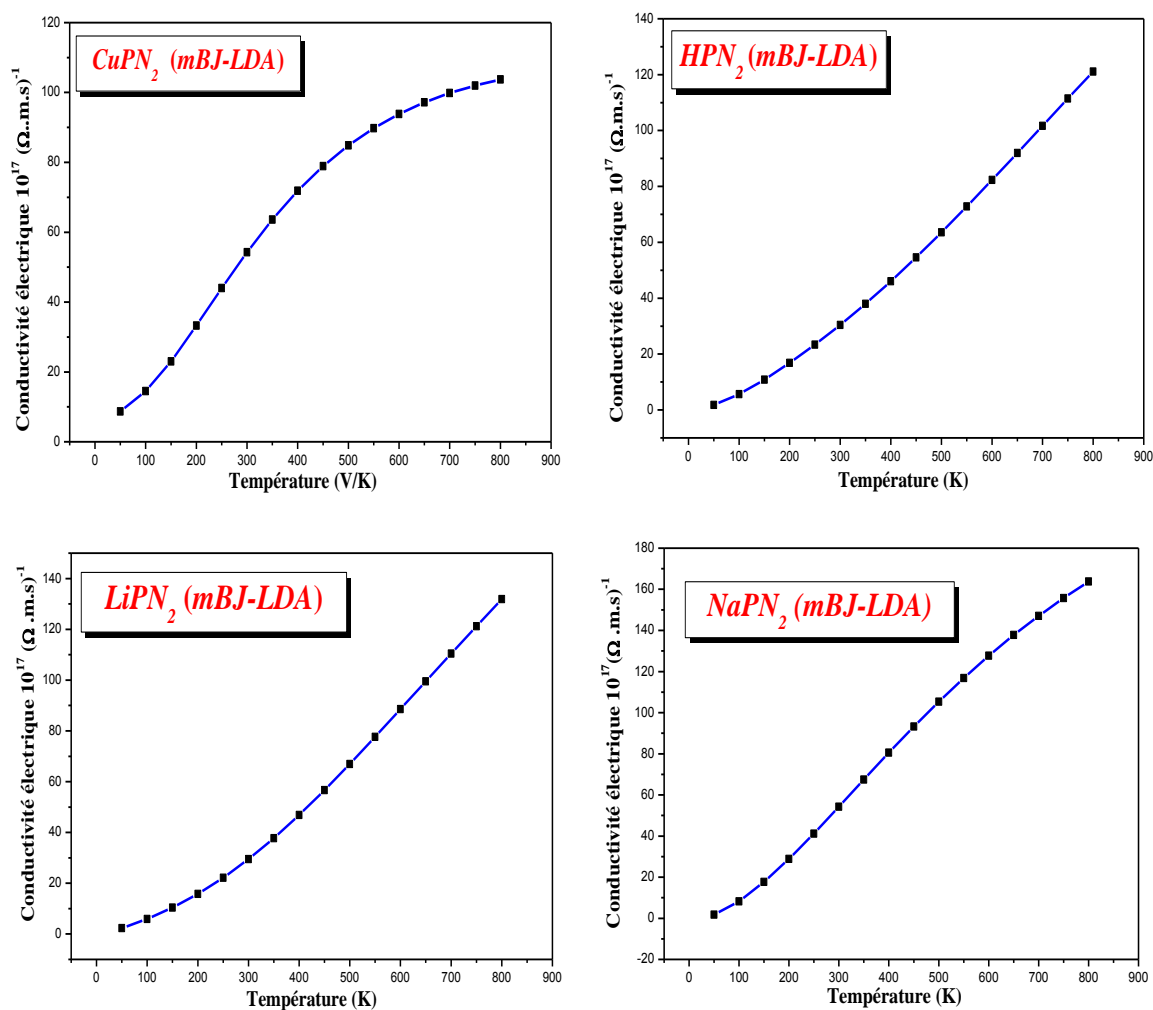


Figure (IV.25) : Evolution de la conductivité électrique des composés $CuPN_2$, HPN_2 , $LiPN_2$ et $NaPN_2$ en fonction de la température calculée par *mBJ-LDA*.

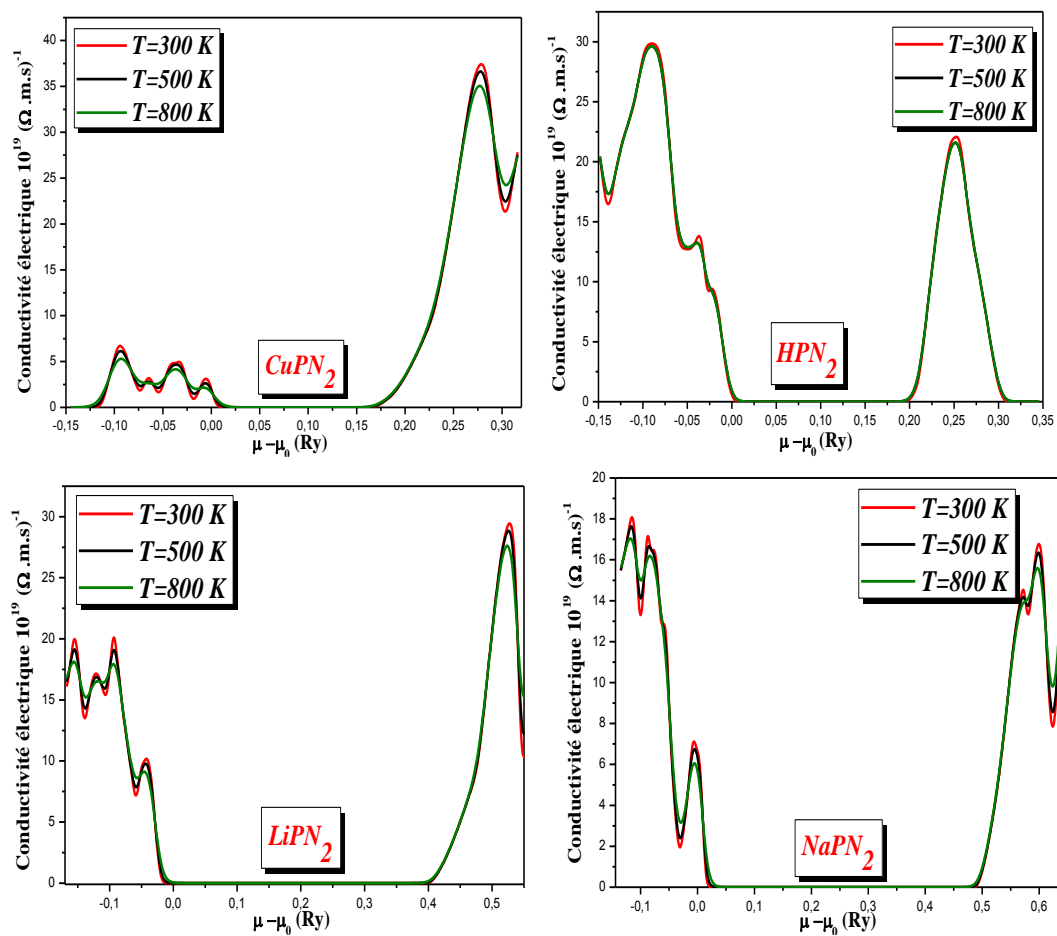


Figure (IV.26) : Conductivités électriques pour CuPN_2 , HPN_2 , LiPN_2 et NaPN_2 en fonction du potentiel chimique à 300 K, 500 K et 800 K.

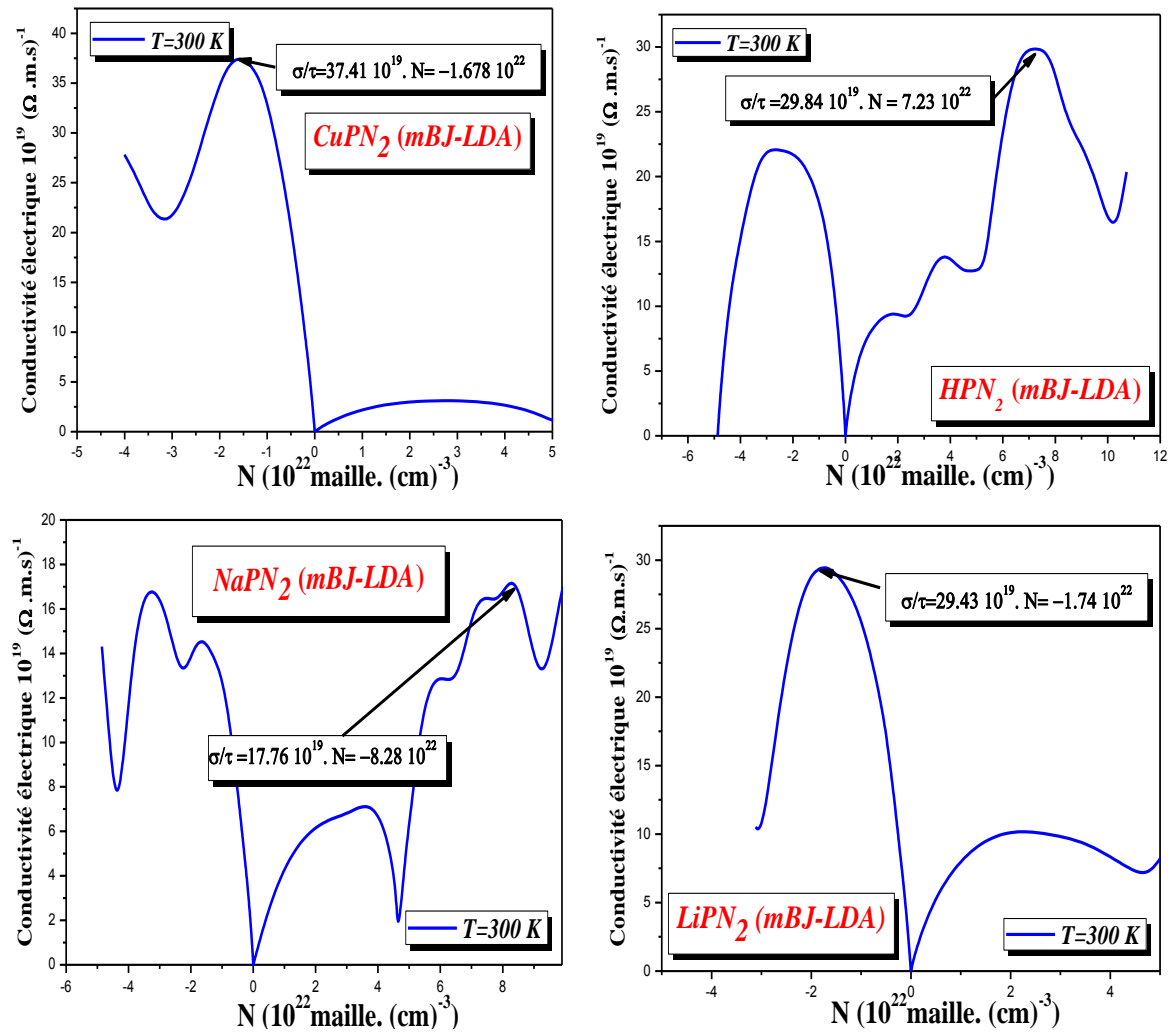


Figure (IV.27) : Variation de la conductivité électrique des composés CuPN_2 , HPN_2 , LiPN_2 et NaPN_2 en fonction de nombre des porteurs de charge par maille (N).

IV.3.4. 5.4. Facteur de mérite

La Figure (IV.28) représente la variation du facteur de mérite ZT des composés $CuPN_2$, HPN_2 , $LiPN_2$ et $NaPN_2$ avec la température. À partir cette figure on voit que :

- ▀ Pour le composé $CuPN_2$ la valeur de ZT augmente avec l'accroissement de la température jusque $T = 400$ K puis se stabilise aux températures (400 K-550 K) ensuite diminue lentement à partir de cette température.
- ▀ Pour le composé HPN_2 la courbe de ZT est caractérisés par deux points représentant une valeur maximale de 0.77 à (150 K et 750 K) et une valeur pas loin du premier de 0.75 à 350 K représentant le minimum.
- ▀ Pour le composé $LiPN_2$ le facteur de mérite ZT augmente lentement avec l'accroissement de la température.
- ▀ Pour le composé $NaPN_2$ la valeur de ZT diminue lentement avec la température.

La figure (IV.29) montre le facteur de mérite ZT pour les semi-conducteurs des chalcopyrites XPn_2 ($X=Cu, H, Li$ et Na). Elle montre qu'à la température ambiante, la valeur de ZT pour HPN_2 , $CuPN_2$, $LiPN_2$ et $NaPN_2$ est très proche de l'unité pour les types n et p . ZT augmente brusquement à partir de zéro et la valeur maximale est obtenue. Par conséquent, ces composés peuvent être utilisés pour les dispositifs thermoélectriques. Ces résultats montrent que le ZT diminue avec la température pour tous les matériaux de type n et p .

En dernier point, nous avons représenté la variation du facteur de mérite (ZT) en fonction de nombre des porteurs de charge par maille (N) des composés $CuPN_2$, HPN_2 , $LiPN_2$ et $NaPN_2$ à température ambiante (300 K) (Figure (IV.30)). Le facteur de mérite atteint une valeur maximale très proche de l'unité de 0.99 à ($N = -0.017 * 10^{22}$ maille.(cm)⁻³), ($N= 0.014 * 10^{22}$ maille. (cm)⁻³) et ($N=0.004 * 10^{22}$ maille. (cm)⁻³) pour $CuPN_2$, HPN_2 et ($LiPN_2$ - $NaPN_2$) respectivement.

La valeur de l'efficacité ou du facteur de mérite sur les trois figures confirme également la fiabilité des matériaux étudiés pour les applications thermoélectriques. Ainsi, les matériaux étudiés ont la capacité de minimiser les pertes thermiques et de répondre aux exigences de la crise énergétique dans le monde, en particulier dans les régions à haute température.

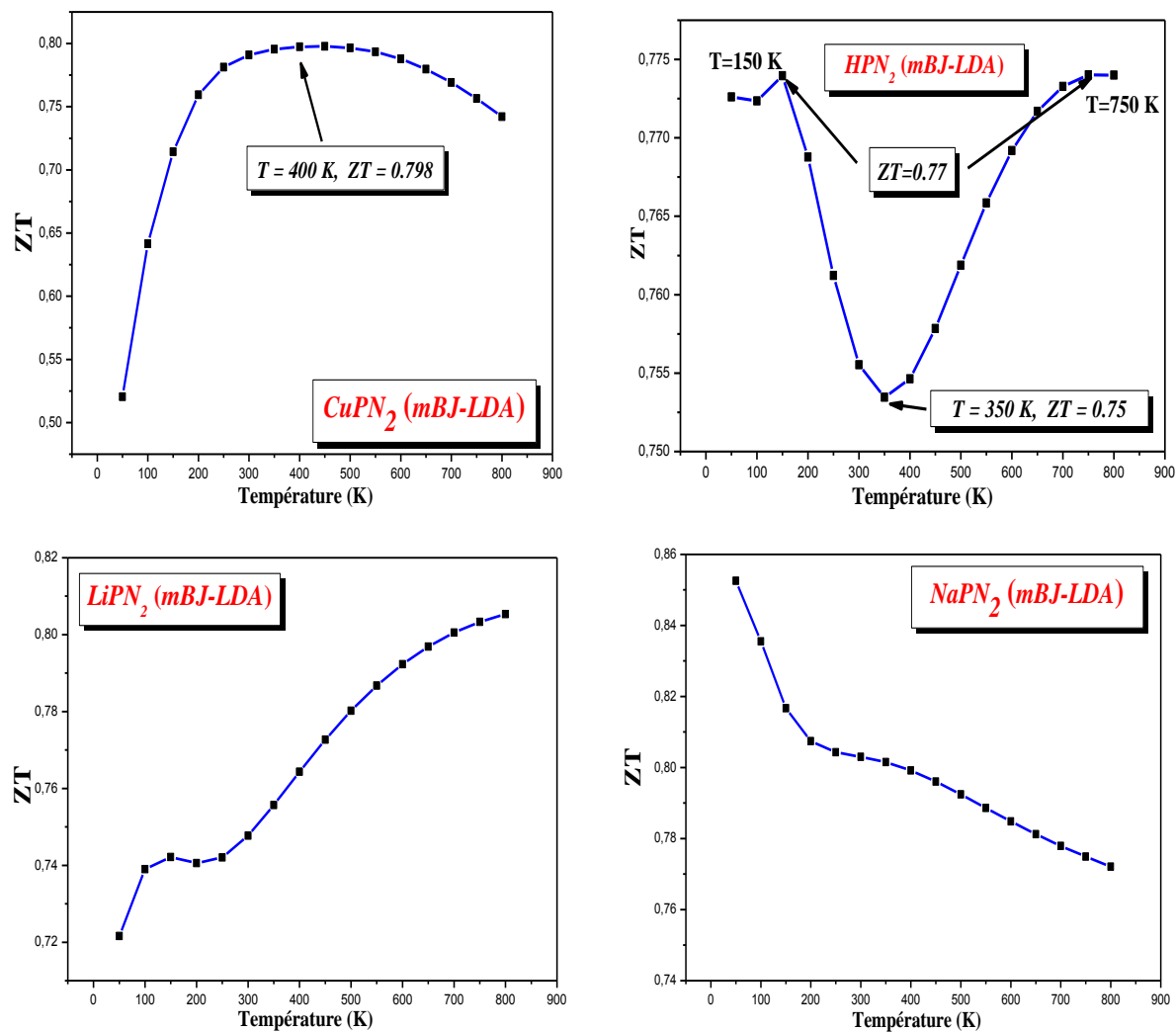


Figure (IV.28) : Variation du facteur de mérite ZT en fonction de la température des composés $CuPN_2$, HPN_2 , $LiPN_2$ et $NaPN_2$.

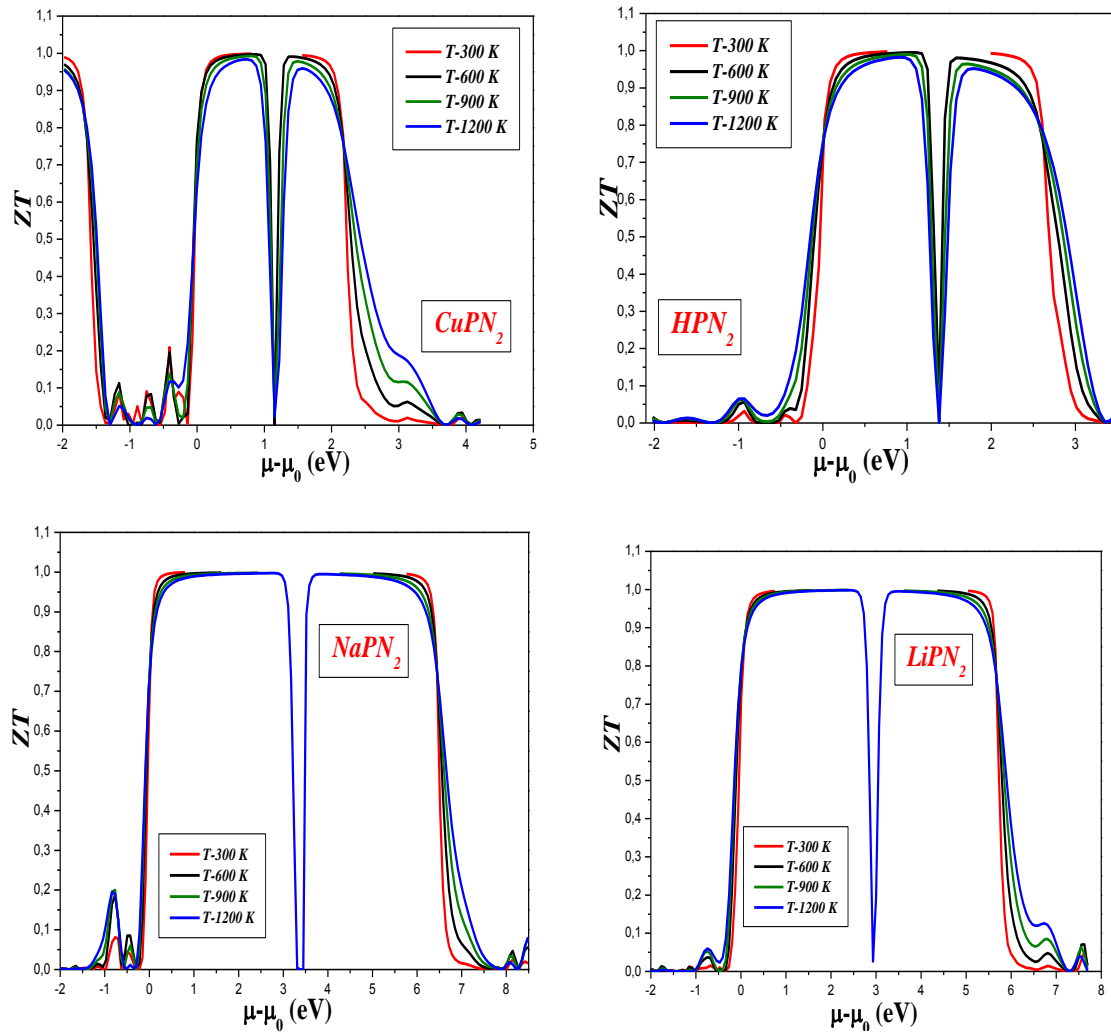


Figure (IV .29) : Facteur de mérite (ZT) pour CuPN_2 , HPN_2 , LiPN_2 et NaPN_2 en fonction du potentiel chimique à 300 K, 600 K, 900 K et 1200 K.

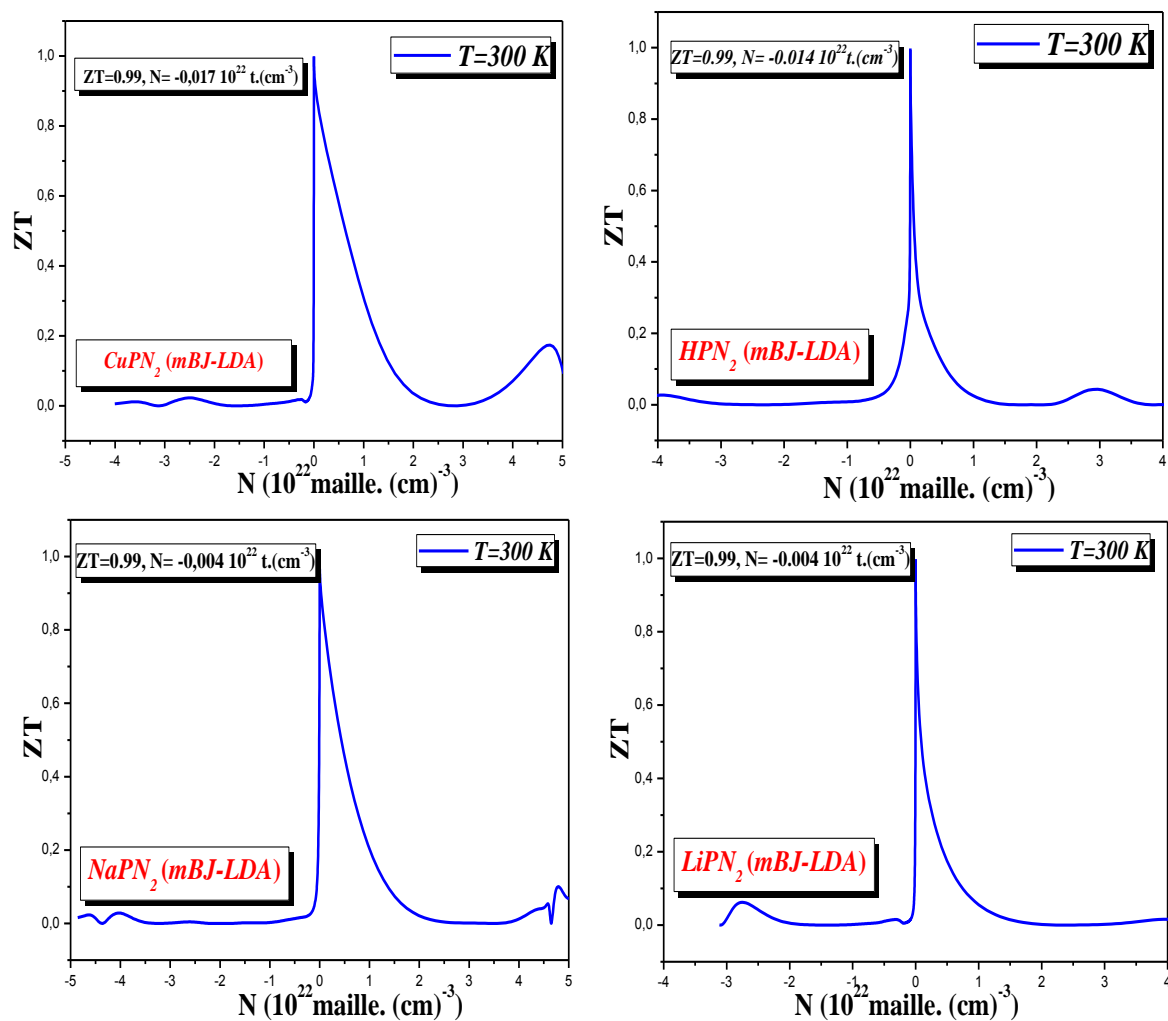


Figure (IV.30) : La variation du facteur de mérite (ZT) en fonction de nombre des porteurs de charge par maille (N) des composés $CuPN_2$, HPN_2 , $LiPN_2$ et $NaPN_2$.

Référence :

- [1] P. Hohenberg et W. Kohn, *Phys. Rev.* B136 (1964) 864-871.
- [2] W. Kohn et L. J. Sham, *Phys. Rev.* 140 (1965) 1133-1138.
- [3] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, et J. Luitz, *WIEN2K*, édité par K. Schwarz, *Vienna University of Technology, Austria*, (2001).
- [4] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865-3868.
- [5] J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 13244-13249.
- [6] F. D. Murnaghan, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 30 (1944) 244.
- [7] Florian J. Pucher, Franziska Hummel, et Wolfgang Schnick, *Eur. J. Inorg. Chem.*
- [8] W. Schnick et J. Lücke, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 19 (1990) 588.
- [9] W. Schnick et J. Lücke, *Solid State Ionics* 38 (1990) 271.
- [10] C. S. Wang, W. E. Pickett, *Phys. Rev. Lett.* 51 (1983) 597-600
- [11] R. O. Jones et O. Gunnarsson, *Rev. Mod. Phys.* 61, (1989) 689-746.
- [12] J. E. Jaffe et A. Zunger *Phys. Rev. B* 29 (1984) 1882.
- [13] K. Landskron, S. Schmid, et W. Schnick, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 627 (2001) 2469-2472.
- [14] A. V. Kosobutsky, *J. Phys. Condens. Matter* 21(2009) 405404.
- [15] M. O'Keeffe, B. G. Hyde, *Acta Crystallogr., Sect. B*32 (1976) 2923-2936.
- [16] R. D. Shannon, *Acta Cryst A* 32, (1976) 751-767.
- [17] N. A. Goryunova et Yu. A. Valov (eds.), *Sovetskoe Radio, Moscow* (1974).
- [18] S. Adachi, *J. Appl. Phys.* 61 (1987) 4869.
- [19] H. Mathieu, *4 Ed. Masson* 21-30 (1998) 419-420.
- [20] N.V. Smith, *Phys. Rev. B*3 (1971) 1862.
- [21] F. Bassani, G. Pastori, Parravicini, *Pergamon Press, Oxford*, (1973).
- [22] C. Ambrosch-Draxl, R. Abt, The Calculation of Optical Properties Within WIEN97, ICTP Lecture Notes 1998, unpublished; S. Sharma, C. Ambrosch-Draxl, M.A. Khan, P. Blaha, S. Auluck, *Phys. Rev. B* 60 (1999) 8610.
- [23] C. A. Draxl, R. Abt, *ICTP lecture notes, unpublished*, (1998).
- [24] P. Y. Yu, M. Cardona, *Berlin: Springer-Verlag*, (1999) 233.
- [25] A. Delin, A. O. Eriksson, R. Ahuja, B. Johansson, M. S. Brooks, T. Gasche, et al. *Phys. Rev. B* 54 (1996) 1673.
- [26] M. Dressel, G. Gruner, *Cambridge University Press*. (2002).

- [27] G. Murtaza, B. Amin, S. Arif, M. Maqbool, I. Ahmad, A. Afaq, S. Nazir, M. Imran, et M. Haneef, *Computational Materials Science*. 58 (2012) 71.
- [28] J. L. Erskine et E. A. Stern, *Phys. Rev. B* 12 (1975) 5016.
- [29] D.R. Hartree. *Proc.Camb. Philos. Soc.* 24 (1928) 89.
- [30] W. Shan, W. Walukiewicz, J.W. Ager III, E.E. Haller, J. F. Geisz, D. J. Friedman, J. M. Olson, et S. R. Kurtz, *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999) 1221.
- [32] A. Bakhshayeshi, M.M.Sarmazdeh, R.T.Mendi, A. Boochani: *J. Electron. Mater* 1.
- [33] D. R. Penn, *Phys. Rev.B* 128 (1962) 2093.
- [34] J.M. Khoshman, P. Jakkala, D.C.Ingram, M.E.Kordesch: *J. NonCryst. Solids* 31 (2016) 440.
- [35] C. Ambrosch-Draxl, J.O. Sofo: *Computer Physics Communications* 1 (2006) 175.
- [36] T. J. Seebeck, Magnetische Polarisation der Metalle und Erze durch TemperaturDifferenz, Abhandlungen der Königlich-Preußischen Akademie der Wissenschaften zu Berlin 265 (1823).
- [37] G. J. Snyder, *Thermoelectrics Handbook Macro to Nano*, CRC Press (2006).
- [38] H. Julian Goldsmid, *Springer Berlin Heidelberg*, (2010) 7–21.
- [39] D. M. Rowe, *CRC Handbook of Thermoelectrics*. CRC Press, (2006).
- [40] B. Lenoir, “Thermoélectricité : des principes aux applications,” *Transport*, (1990)1–19.
- [41] R. L. Cataldo et G. L. Bennett, U.S. - *Applications in Physical Sciences* (2011).
- [42] R. D. Abelson, *Thermoelectrics Handbook*, 6 (2010) 56.
- [43] T. Caillat, J. Sakamoto, A. J. A, C. K. Huang, J. Cheng, J. Paik, P. Gogna, et P. J. Fleurial, “Status of skutterudite-based segmented thermoelectric technology components development at JPL,” in STAIF 23rd Symposium on Space Nuclear Power and Propulsion, Albuquerque, *New Mexico*, (2006).
- [44] T. Caillat, S. Firdosy, S. C. B. Li, J.-A. Paik, C.-K. Huang, J. Cheng, J.-P. Fleurial, V. Ravi, et E. J. Brandon, “advanced high-temperature thermoelectric devices,” in DOE Thermoelectric Applications Workshop, (2009).
- [45] J.-P. Fleurial, S. Bux, C.-K. Huang, B. J. Cheng, T. Vo, P. von Allmen, T. Caillat, Y. Pei, A. Lalonde, A. Zevkink, A. May, E. Toberer, G. Snyder, D. King, K. Star, J. Ma, R. Kaner, B. Dunn, et C. C. S. Kauzlarich, *Proceedings of Nuclear and Emerging Technologies for Space 2011*, A. nuclear society, (2011).
- [46] H. A. Rahnamaye Aliabad, M. Ghazanfari, Iftikhar Ahmad, M. A. Saeed, *Comput. Mater.Sci.* 65 (2012) 509-519.

[47] M. Bilal, Banaras Khan, H. A. Rahnamaye Aliabad, M. Maqbool, S. Jalali Asadabadi, Iftikhar Ahmad, *Comput. Phys. Commun.* 185 (2014) 1394–1398.

[48] H.A. Rahnamaye Aliabad, Z. Parvizi, *Comput. Mater. Sci.* 93 (2014) 125–132.

[49] H.A. Rahnamaye Aliabad, M. Kheirabadi, *Physica B: Condens. Matt.* 433 (2014) 157-164.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, optiques et thermoélectriques des chalcopyrites ternaires XPN_2 ($X = H, Cu, Li$ et Na), en utilisant la méthode des ondes planes augmentées plus orbitales locales ($APW+lo$) avec un potentiel total implémenté dans le code *Wien2k* et dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Les paramètres structuraux tels que la constante du réseau, le rapport tétragonal, le déplacement des anions pour les semi-conducteurs de chalcopyrite XPN_2 ($X = H, Cu, Li$ et Na), sont calculés en utilisant les approximations *GGA* et *LDA*. Pour calculer la bande interdite d'énergie électronique, les approximations *GGA*, *LDA*, *EV-GGA*, *mBJ-LDA* et *mBJ-GGA* sont utilisées.

La structure de la chalcopyrite est décrite par trois paramètres deux constantes de réseau a et c , et le paramètre interne u , qui définit la position des anions dans le plan de base de la cellule unitaire (plan xy).

- ✓ Les valeurs du paramètre interne u expérimental et théorique ont un intervalle de (0.32-0.34), tandis que le rapport c/a a un intervalle de (1.68-1.72) caractérisant la distorsion tétragonale. Ainsi, les composés XPN_2 ($X = H, Cu$) peuvent être révélés comme un groupe discret de composés de chalcopyrite extrêmement comprimés.
- ✓ Les composés XPN_2 ($X = Li, Na$) peuvent être considérés comme composés de chalcopyrite fortement comprimés car le rapport c/a caractérisant la distorsion tétragonale est à l'intérieur des limites de 1.41 à 1.58.

Selon les données théoriques et expérimentales, le remplacement de l'atome Li par le plus grand atome de Na augmente la longueur de la liaison entre les atomes de métal alcalin et le nitrogène ($Li-N$ et $Na-N$) de 12.86% (13.33%) avec la *GGA* (*LDA*), alors que la longueur de la liaison $P-N$ change très faiblement selon la valeur expérimentale, une réduction de 1.82% (0.61%) se produit avec la *GGA* (*LDA*). Une longueur de liaison $Na-N$ plus grande entraîne une augmentation de 14% du paramètre u dans $NaPN_2$ comparé à $LiPN_2$.

La transition de la β -cristobalite (SiO_2) à la structure idéale de la chalcopyrite s'accompagne d'une rotation du tétraèdre d'un angle compris entre 0 et 45° autour du quadruple axe (β -cristobalite = 0° ; $NaPN_2 = 27.56^\circ$ (26.36°) ; $LiPN_2 = 34.68^\circ$ (34.20°) avec *GGA* (*LDA*) ; chalcopyrite idéale $\phi = 45^\circ$).

Les paramètres structuraux de XPN_2 ($X = H, Cu$) présentent des différences substantielles liées aux tailles différentes des atomes. Les données théoriques suggèrent que le

remplacement des atomes de H par un plus grand atome de Cu diminue très faiblement la longueur de la liaison entre les atomes de nitrogène et ces atomes de 0.95% ; alors que la longueur de liaison de $P-N$ augmente de 2.38% (2.42%) avec GGA (LDA).

L'écart entre les bandes de valence et de conduction utilisant l'approximation $mBJ-LDA$ est entre 5.69 eV et 6.45 eV pour $LiPN_2$ et $NaPN_2$ respectivement, ce qui confère aux matériaux la nature des semiconductrice avec une large bande interdite.

De plus, les dispersions de bandes dans $LiPN_2$ et $NaPN_2$ sont très similaires. Le maximum de la bande de valence est au point N et le minimum de la bande de conduction est au point Γ pour $LiPN_2$. La structure de bande du $NaPN_2$ est qualitativement différente et montre une bande interdite directe au point Γ .

L'écart entre les bandes de conduction et de valence calculées dans l'approximation $mBJ-LDA$ est de 2.647 eV et de 2.191 eV pour HPN_2 et $CuPN_2$ respectivement, ce qui confère aux HPN_2 et $CuPN_2$ la propriété de devenir un matériau semi-conducteur à large bande interdite. Nous avons observé que les dispersions de bandes dans HPN_2 et $CuPN_2$ sont très similaires. Parmi les grandeurs déterminées figurent la densité d'états totale et partielle des composés XPN_2 ($X = H, Cu, Li$ et Na). Ces courbes ont donné une explication détaillée de la contribution des différentes orbitales.

Les propriétés optiques de XPN_2 ($X = H, Cu, Li$ et Na) ont également été présentées ici. Les modèles généraux de paramètres optiques tels que la partie réelle et imaginaire de la constante diélectrique, le coefficient d'absorption et l'indice de réfraction présentent des caractéristiques similaires pour la polarisation xx ($E \perp axe-c$) et zz ($E \parallel axe-c$), l'index a un caractère similaire pour les deux polarisations, xx ($E \perp c$ -axe), alors qu'elles révèlent de petites différences d'énergie entre elles. La constante diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ et l'indice de réfraction $n(0)$ augmentent de $CuPN_2$ ($LiPN_2$) à HPN_2 ($NaPN_2$). On observe également que les composés XPN_2 ($X = H, Cu, Li$ et Na) se situent dans la région des UV et que ces matériaux peuvent être de bons candidats pour les photo-détecteurs UV , les émetteurs de lumière UV et les applications électroniques de puissance en raison de leurs limites d'absorption fondamentales et des pics d'absorption les plus élevés.

Les propriétés de transport des semi-conducteurs des chalcopyrites XPN_2 ($X = Cu, H, Li$ et Na) sont décrites en calculant le coefficient de Seebeck, la conductivité thermique électronique, la conductivité électrique et le facteur de mérite ZT . La valeur ZT maximale obtenue des structures considérées pour $CuPN_2$, HPN_2 , $LiPN_2$ et $NaPN_2$ est très proche de l'unité pour les types n et p . Le résultat lié aux propriétés de transport suggère que ces matériaux peuvent être utilisés dans des dispositifs thermoélectriques.

Liste des tableaux

<i>N°</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
Tableau (IV.1)	Positions atomiques calculées (coordonnées fractionnaires) de XPN_2 ($X=H, Li, Na, Cu$) avec les approximations <i>LDA</i> et <i>GGA</i> .	46
Tableau (IV.2)	Paramètres structuraux théoriques et expérimentaux, distances interatomiques (en Å) et les angles (en degré) au sein de PN_4 en utilisant la <i>LDA</i> et la <i>GGA</i> des chalcopyrites XPN_2 ($X=H, Li, Na, Cu$).	55
Tableau (IV.3)	Le gap énergétique E_g (eV) calculé dans les approximations <i>LDA</i> , <i>GGA</i> , <i>EV-GGA</i> et <i>mBJ</i> des chalcopyrites ternaires XPN_2 ($X=H, Li, Na, Cu$).	60
Tableau (IV.4)	$\varepsilon_1(0)$ et $n(0)$ calculés des chalcopyrites ternaires XPN_2 ($X = H, Cu, Li, Na$) avec les approximations <i>LDA</i> , <i>GGA</i> , <i>EV-GGA</i> et <i>mBJ</i> .	74

Liste des figures

<i>N°</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
Figure (I.1)	Structure de la maille élémentaire du zinc-blende (ZnS).	8
Figure (I.2)	Diagramme de substitution cationique avec les structures correspondantes, les nouvelles familles sont signalées en pointillé.	9
Figure (I.3)	Structure cristalline de la cellule unitaire de la chalcopyrite ABX_2 . Les flèches et les directions indiquées dans le plan et hors du plan indiquent les déplacements de l'anion par rapport à la structure tétraédrique.	10
Figure (I.4)	La distorsion selon l'axe des z et la position interne μ pour la structure chalcopyrite.	11
Figure (II.1)	Cycle des calculs SCF pour la résolution des équations de Kohn-Sham .	30
Figure (III.1)	Représentation de la partition de l'espace selon la méthode APW, région « Muffin-Tin », région interstitielle.	33
Figure (III.2)	Les fenêtres d'énergie multiple.	37
Figure (III.3)	Les programmes du calcul auto-cohérent du code <i>Wien2K</i> .	41
Figure (IV.1)	Variation de l'énergie totale $E(Ry)$ en fonction du volume pour les chalcopyrites ternaires XPN_2 ($X=H, Li, Na, Cu$) sans et avec spin polarisé avec la <i>LDA</i> .	47
Figure (IV.1)	Variation de l'énergie totale $E(Ry)$ en fonction du volume pour les chalcopyrites ternaires XPN_2 ($X=H, Li, Na, Cu$) sans et avec spin polarisé avec la <i>GGA</i> .	48
Figure (IV.3)	Variation de l'énergie totale $E(Ry)$ en fonction du rapport c/a pour les chalcopyrites ternaires XPN_2 ($X=H, Li, Na, Cu$) avec la <i>LDA</i> .	49
Figure (IV.4)	Variation de l'énergie totale $E(Ry)$ en fonction du rapport c/a pour les chalcopyrites ternaires XPN_2 ($X=H, Li, Na, Cu$) avec la <i>GGA</i> .	50

Figure (5. a)	Structure cristalline de XPN_2 ($X=Li, Na$) : (a) et (d) tétragonale centrée (groupe d'espace $I\bar{4}2d$) de $LiPN_2$ et $NaPN_2$ respectivement selon le plan (111), (b) et (e) configuration tétraédrique des groupes dans $LiPN_2$ et $NaPN_2$, (c) et (f) projection dans (110) de $LiPN_2$ et $NaPN_2$ respectivement. Noir : N ; Bleu : P ; Rouge : Li, Na.	56
Figure (5. b)	Structure cristalline de XPN_2 ($X=Cu, H$) : (a) et (d) tétragonale centrée (groupe d'espace $I\bar{4}2d$) de $CuPN_2$ et HPN_2 respectivement selon le plan (111), (b) et (e) configuration tétraédrique des groupes dans $CuPN_2$ et HPN_2 , (c) et (f) projection dans (110) et (101) de $CuPN_2$ et HPN_2 respectivement. Noir : N ; Bleu : P ; Rouge : Cu, H.	57
Figure (IV.6)	Représentation graphique de la première zone de Brillouin de chalcopyrite.	58
Figure (IV.7)	Structure de bandes le long des lignes de symétrie de la zone de Brillouin pour les chalcopyrites ternaires XPN_2 ($X=H, Li, Na, Cu$). La position du niveau de Fermi est indiquée par la ligne horizontale.	60
Figure (IV. 8)	Densité d'états totale et partielle calculée pour les composés $CuPN_2$, HPN_2 , $LiPN_2$ et $NaPN_2$. Le graphe est mis à l'échelle pour 0 eV au niveau de Fermi (E_F).	63
Figure (IV. 9)	Variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique et du coefficient d'extinction en fonction de l'énergie des photons pour les chalcopyrites ternaires XPN_2 ($X = H, Cu, Li, Na$) avec <i>mBJ-LDA</i> .	68-69
Figure (IV.10)	Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique et l'indice de réfraction en fonction de l'énergie des photons pour les chalcopyrites ternaires XPN_2 ($X = H, Cu, Li, Na$) avec <i>mBJ-LDA</i> .	72-73
Figure (IV.11)	Variation de la réflectivité et du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie des photons pour les chalcopyrites ternaires XPN_2 ($X = H, Cu, Li, Na$) avec <i>mBJ-LDA</i> .	76-77
Figure (IV.12)	Variation de la conductivité optique et de la fonction de perte d'énergie en fonction de l'énergie des photons pour les chalcopyrites ternaires XPN_2 ($X = H, Cu, Li, Na$) avec <i>mBJ-LDA</i> .	80-81
Figure (IV.13)	Premier dispositif expérimental décrit par Seebeck.	82

Figure (IV.14)	Schéma descriptif de l'effet Seebeck.	83
Figure (IV.15)	Rendement thermoélectrique en fonction de la différence de température paramétrée par le facteur de mérite.	86
Figure (IV.16)	Coefficient S , ρ ($\sigma = 1/\rho$), κ et Z en fonction de la concentration des porteurs à température ambiante [40].	86
Figure (IV.17)	Facteur de mérite des matériaux thermoélectriques [42].	87
Figure (IV.18)	Module connecté en série électriquement et en parallèle thermiquement.	88
Figure (IV.19)	Schéma descriptif du principe d'un couple $p-n$ utilisé pour la réfrigération thermoélectrique.	88
Figure (IV.20)	Variation du coefficient de Seebeck en fonction de la température des composés $CuPN_2$, HPN_2 , $LiPN_2$ et $NaPN_2$.	90
Figure (IV.21)	Coefficients de Seebeck pour $CuPN_2$, HPN_2 , $LiPN_2$ et $NaPN_2$ en fonction du potentiel chimique à 300 K, 500 K et 800 K.	92
Figure (IV.22)	Evolution de la conductivité thermique des composés $CuPN_2$, HPN_2 , $LiPN_2$ et $NaPN_2$ en fonction de la température.	94
Figure (IV.23)	Conductivité thermique pour $CuPN_2$, HPN_2 , $LiPN_2$ et $NaPN_2$ en fonction du potentiel chimique à 300 K, 500 K et 800 K.	95
Figure (IV.24)	Variation de la conductivité thermique des composés $CuPN_2$, HPN_2 , $LiPN_2$ et $NaPN_2$ en fonction de nombre des porteurs de charge par maille (N).	96
Figure (IV.25)	Evolution de la conductivité électrique des composés $CuPN_2$, HPN_2 , $LiPN_2$ et $NaPN_2$ en fonction de la température calculée par $mBJ-LDA$.	98
Figure (IV.26)	Conductivités électriques pour $CuPN_2$, HPN_2 , $LiPN_2$ et $NaPN_2$ en fonction du potentiel chimique à 300 K, 500 K et 800 K.	99
Figure (IV.27)	Variation de la conductivité électrique des composés $CuPN_2$, HPN_2 , $LiPN_2$ et $NaPN_2$ en fonction de nombre des porteurs de charge par maille (N).	100
Figure (IV.28)	Variation du facteur de mérite ZT en fonction de la température des composés $CuPN_2$, HPN_2 , $LiPN_2$ et $NaPN_2$.	102

Figure (IV.29)	Facteur de mérite (ZT) pour $CuPN_2$, HPN_2 , $LiPN_2$ et $NaPN_2$ en fonction du potentiel chimique à 300 K, 600 K, 900 K et 1200 K.	103
Figure (IV.30)	La variation du facteur de mérite (ZT) en fonction de nombre des porteurs de charge par maille (N) des composés $CuPN_2$, HPN_2 , $LiPN_2$ et $NaPN_2$.	104

Résumé :

Cette thèse rapporte sur les propriétés électroniques, optiques et structurales des semi-conducteurs des chalcopyrites XPN_2 ($X=H, Na, Li, Cu$) en impliquant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec la méthode des ondes planes augmentées plus orbitales locales $APW+lo$ avec un potentiel total implémenté dans le code *Wien2k*. Les paramètres électroniques et structuraux calculés tels que la bande interdite d'énergie, le déplacement des anions, le rapport tétragonal et les paramètres du réseau ont montré un bon accord avec les résultats expérimentaux et théoriques antérieurs. Les propriétés optiques sont décrites en calculant les coefficients d'absorption, la fonction diélectrique ainsi que les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique. Enfin, la théorie semi-classique de *Bolzmann* est appliquée avec le code *BolzTrap* pour calculer les propriétés de transport telles que la conductivité thermique, électrique, le facteur de mérite et le coefficient de Seebeck pour ces matériaux.

Mots-clés : Chalcopyrite, semi-conducteurs, propriétés optiques, propriétés de transport, théorie fonctionnelle de la densité.

Abstract :

This thesis reports the electronic, optical and structural properties of XPN_2 ($X=H, Na, Li, Cu$) chalcopyrite semiconductors by implying the density functional theory (DFT) with full potential linearized augmented plane wave plus local orbitals $APW+lo$ method implemented in the *Wien2k* code. The calculated electronic and structural parameters such as energy band gap, anion displacement, tetragonal ratio and lattice parameters have shown good agreement with the previous experimental and theoretical results. The optical properties are described by calculating the absorption coefficients, dielectric function along with real and imaginary part of the dielectric function. Finally, the semi-classical *Bolzmann* theory is applied with *BolzTrap* code to compute the transport properties such as thermal, electrical conductivity, figure of merit and Seebeck coefficient for these materials.

Keywords : Chalcopyrite, Semiconductors, Optical properties, Transport properties, Density functional theory.

ملخص :

في هذا العمل قمنا بدراسة الخصائص البنيوية، الالكترونية والضوئية لأنصاف النواقل الثلاثية في بنية $Chalcopyrite XPN_2$ ($X= H, Na, Li, Cu$) وذلك باستعمال تقريب الامواج المستوية المترابطة للمدارات المحلية ($APW+ lo$) في إطار نظرية دالية الكثافة (DFT) بحساب كمون تبادل - ارتباط المدمج في برنامج *wien2k*.

وجدنا ان الثوابت الالكترونية والبنيوية مثل عصابة الطاقة الممنوعة، الانتقالات الأيونية، معامل النسبة الرباعي وثوابت الشبكة البلورية جد متوافقة مع النتائج التجريبية السابقة، ولوصف الخواص الضوئية قمنا بحساب الجزء الحقيقي والخيالي لثابت العزل الكهربائي ومعاملات الامتصاص وطيف الانكسار ومعامل فقدان الطاقة، باستخدام نظرية *بولتزمان* شبه الكلاسيكية المطبقة في برنامج *BolzTrap*. حسبنا خصائص النقل مثل معامل Seebeck والناقلية الكهربائية، الحرارية ومعامل الجدارة لهذه المواد.

الكلمات المفتاحية : Chalcopyrite ، أنصاف النواقل، الخواص الضوئية، خواص النقل، نظرية دالية الكثافة