



UNIVERSITE AHMED. DRAIA-ADRAR  
FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE  
DEPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIERE



# THÈSE

En vue de l'obtention du diplôme de :

**Doctorat en sciences**

**Filière : Physique**

**Option : Physique des Matériaux**

**Par**

**Mohammed GUENFOUD**

**Thème**

**Etude des propriétés optiques, structurales et vibrationnelles  
en infrarouge des matériaux semi-conducteurs en vue  
d'application photovoltaïque**

**Soutenue le : .. /.. /2022**

**Devant le Jury composé de :**

<b>Nom et Prénom</b>	<b>Grade</b>		
<b>Mr. Ali BENATIALLAH</b>	Professeur	Univ. d'Adrar	Président
<b>Mr. Messaoud HAMOUDA</b>	Professeur	Univ. d'Adrar	Rapporteur
<b>Mr. Nordine SAHOUANE</b>	MRA	URER-MS. Adrar	Examineur
<b>Mr. Samir MOUHADJER</b>	MRA	URER-MS. Adrar	Examineur
<b>Mr. Mohammed BLAL</b>	MRA	URER-MS. Adrar	Examineur
<b>Mlle. Lahouaria BOUDAUD</b>	MCA	Univ. d'Adrar	Examineur

**Année Universitaire : 2021/2022**

# Résumé

---

Dans ce manuscrit, nous avons étudié les propriétés structurales, élastiques, électroniques, optiques, vibrationnelles et thermodynamiques sous l'effet de la pression hydrostatique des matériaux chalcopyrites des composés ternaires  $\text{CdXP}_2$  ( $X = \text{Ge}, \text{Si}$ ),  $\text{LiXTe}_2$  ( $X = \text{Ga}, \text{Al}$ ) et quaternaire  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ . L'optimisation structurale et les propriétés vibrationnelles ont été obtenues à l'aide du code VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) dans le cadre de la théorie de la densité fonctionnelle (DFT). Tous les calculs ont été effectués dans le cadre de l'approximation de gradient généralisée (GGA) avec la fonction de corrélation d'échange de Perdew-Burke-Ernzerhof, l'approximation de la densité locale (LDA), l'approximation du gradient généralisé amélioré (GGA-PBESol) et l'approximation GGA plus la correction de Hubbard (GGA + U). Les paramètres structuraux à l'état fondamental ont été calculés et comparés aux résultats disponibles. Les paramètres de maille ont été estimés pour tous les composés étudiés. Les constantes élastiques de ces composés ont été calculées et employées dans l'étude de la stabilité mécanique. Une analyse des spectres de dispersion et des densités d'états des phonons ont été faites afin de vérifier leurs stabilités dynamiques et comprendre la contribution des phonons dans le transport thermique dans ces matériaux. De plus, une étude sur les propriétés électroniques et optique a été menée en calculant les structures de bandes, les densités de charges, ... Les propriétés thermodynamiques des matériaux étudiés, telles que l'énergie libre de Helmholtz  $F$ , l'énergie interne  $E$ , l'entropie  $S$  et la capacité thermique  $C_V$ , les paramètres de grüneisen ont été prédit à l'aide de l'approximation quasi-harmonique.

**Mots clés :** propriétés élastiques ; propriétés vibrationnelles ; DFPT ; haute pression ; approximation quasi harmonique ; phonon.

# Abstract

---

In this manuscript, we have studied the structural, elastic, electronic, optical, vibrational and thermodynamic properties under the effect of hydrostatic pressure of chalcopyrite materials of ternary compounds  $\text{CdXP}_2$  ( $X = \text{Ge, Si}$ ),  $\text{LiXTe}_2$  ( $X = \text{Ga, Al}$ ) and quaternary  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ . The structural optimization and vibrational properties were obtained using the Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) code within the framework of functional density theory (DFT). All calculations were performed under the generalized gradient approximation (GGA) with the Perdew-Burke-Ernzerhof exchange correlation function, the local density approximation (LDA), the gradient approximation generalized improved (GGA-PBESol) and the GGA approximation plus Hubbard's correction (GGA + U). During our study, different structural phases were examined. The structural parameters at the ground state were calculated and compared with the available results. All mesh parameters were estimated for the compounds studied. The elastic constants of these compounds were calculated and used in the study of mechanical stability. An analysis of the dispersion spectra and state densities of the phonons was done in order to verify their dynamic stabilities and understand the contribution of phonons in thermal transport in these materials. In addition, a study on the electronic and optical properties was carried out by calculating the band structures, the charge densities, ... The thermodynamic properties of the materials studied, such as the free energy of Helmholtz  $F$ , the internal energy  $E$ , entropy  $S$  and heat capacity  $CV$ , the grüneisen parameters were predicted using the quasi-harmonic approximation.

**Keywords:** Elastic properties; vibrational properties; DFPT; high pressure quasi-harmonic approximation, phonons.

## ملخص

في هذ البحث، قمنا بدراسة الخصائص البنيوية والبصرية والمرنة والاهتزازية والديناميكية الحرارية تحت تأثير الضغط الهيدروستاتيكي لمركبات أشباه الموصلات  $\text{LiXTe}_2$  ( $X = \text{Ga}, \text{Te}$ )،  $\text{CdXP}_2$  ( $X = \text{Ge}, \text{Si}$ )،  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ . تم الحصول على الخصائص البنيوية والخصائص الاهتزازية باستخدام كود Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) في إطار نظرية دالة الكثافة الإلكترونية (DFT). ، تم إجراء جميع الحسابات وفقاً لتقريب التدرج المعمم وتحسين ، Perdew-Burke-Ernzerhof باستخدام وظيفة (GGA) (LDA) وتقريب الكثافة المحلية (Hubbard (GGA)) بالإضافة إلى تصحيح GGA وتقريب (GGA-PBESol) تقريب التدرج المعمم خلال دراستنا ، تم فحص المراحل الهيكلية المختلفة. تم حساب المعلمات الهيكلية ومقارنتها مع النتائج المتاحة. تم تقدير جميع معلمات الشبكة للمركبات المدروسة. تم حساب الثوابت المرنة لهذه المركبات واستخدامها في دراسة الثبات الميكانيكي. تم إجراء تحليل لأطياف التشتت وكثافة حالة الفونونات من أجل التحقق من ثباتها الديناميكي وفهم مساهمة الفونونات في النقل الحراري في هذه المواد. بالإضافة إلى ذلك ، تم إجراء دراسة حول الخصائص الإلكترونية والبصرية من خلال حساب هياكل النطاق ، وكثافة الشحنة ، باستخدام التقريب شبه التوافقي grünstein. تم S والسعة الحرارية Cv.

**الكلمات المفتاحية :** خصائص مرنة؛ خصائص اهتزازية ; DFPT ؛ تقريب شبه متناسق عالي الضغط ، فونونات.

# Dédicaces



*Louange à Dieu tout puissant, qui m'a permis de voir ce jour tant attendu*

*Je dédie cette thèse*

*A la mémoire de mon père et mes frères qui ont laissés un vide fatal...*

*A ma chère mère*

*Qui est la joie de ma vie et qui me procure tant de soutien, d'amour et d'affection ; ma moindre réussite est le fruit de son sacrifice, dévouement et persévérance ; je lui dédie ce travail en signe d'une sincère reconnaissance et d'une gratitude éternelle. Que Dieu le Tout Puissant vous garde et vous procure santé et bonheur.*

*A ma chère femme*

*Aucune dédicace ne pourrait exprimer mon amour et mon attachement à toi. Depuis que je t'ai connu, tu n'as cessé de me soutenir et de m'épauler... Tu as partagé avec moi les meilleurs moments de ma vie, aux moments les plus difficiles de ma vie, Que Dieu le Tout Puissant vous garde et vous procure santé et bonheur.*

*A mes enfants Maria, Amir et Achraf*

*A mes frères et à mes sœurs*

*À toi Tahar*

*A tous qui m'ont aidé de près ou de loin, ...*

*M. Guenfoud*



# Remerciement

Ce travail a été réalisé au laboratoire de développement durable et d'informatique (*LDDI*) à l'université d'Adrar.

Tout d'abord, Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur M. HAMOUDA, Professeur à l'Université d'Adrar et directeur de thèse pour son soutien qu'il n'a cessé de m'apporter, sa disponibilité et ses précieux conseils qui ont permis de mener à bien ce travail.

Ma profonde gratitude s'adresse particulièrement à Monsieur A. BENATIALLAH Professeur à l'université d'Adrar, pour avoir eu l'amabilité de présider ce jury.

J'adresse mes remerciements à Monsieur N. SAHOUANE, Maitre de recherche à l'unité de recherche en énergies renouvelables en milieu saharien (URER.MS), Monsieur S. MOUHADJER, Maitre de recherche à l'unité de recherche en énergies renouvelables en milieu saharien (URER.MS), M. BLAL, Maitre de recherche à l'unité de recherche en énergies renouvelables en milieu saharien (URER.MS) et Mlle. L. BOUDAUD, Maitre de conférences à l'université d'Adrar, pour avoir acceptés de juger ce travail.

Je témoigne enfin toute ma reconnaissance à toutes celles et tous ceux qui m'ont donné le soutien moral et la volonté pour que ma thèse soit achevée, je citerai notamment mes collègues Mr. D. Choguer, Mr. M. Mediani et tous les autres collègues que je ne peux pas tous les citer ici.

# *Nomenclature*

---

<b>VASP</b>	Cambridge Serial Total Energie Package
<b>DFT</b>	Théorie de la fonctionnelle de la densité ( <b>D</b> ensity <b>F</b> unctional <b>T</b> heory)
<b>DFPT</b>	Théorie de la fonctionnelle de densité perturbative ( <b>D</b> ensity <b>F</b> unctional <b>P</b> erturbation <b>T</b> heory)
<b>KS</b>	Khon et Sham
<b>LDA</b>	Type de fonctionnelle d'échange-corrélation qui dépend uniquement de la densité locale (Local Density Approximation)
<b>GGA</b>	GGA Type de fonctionnelle d'échange-corrélation qui dépend de la densité locale et de sa dérivée (Generalized Gradient Approximation)
<b>LO -TO</b>	Splitting Séparation des modes de phonon optiques longitudinal et transverse (Longitudinal optical-Transverse optical splitting)
<b>PAW</b>	Type de pseudopotentiel (Projector Augmented Waves)
<b>PBE</b>	Fonctionnelle d'échange-corrélation GGA, Perdew-Burke-Ernzerhof
<b>PW</b>	Onde plane (Plane Wave)
<b>bct</b>	face-centered cubic tetragonal (body centered tetragonal)
<b>EOS</b>	Equation d'état (Equation of state)
<b>B0</b>	Module de compressibilité (Bulk modulus)
<b>NLO</b>	Non Linear Optic.
<b>Cij</b>	Constantes élastiques
<b>TDOS / PDOS</b>	Densité d'états totale /partielle (Total/Partial density of states)
<b>ZB</b>	Zone de Brillouin (Brillouin zone)
<b>Eg</b>	Bande interdite (Energy band gap)
<b>DOS</b>	Densité d'états (Density of states)
<b>G</b>	Module de cisaillement (Shear modulus)
<b>E</b>	Module de Young (Young Modulus)
<b>v</b>	Coefficient de Poisson (Poisson coefficient)

# Table des Figures

Figure 1.1 – Représentation du système de coordonnées .....	9
Figure 1.2 – <i>Organigramme utilisé pour résoudre les équations de Kohn-Sham.</i> .....	16
Figure 1.3 – Comparaison de la densité (DOS) théorique calculé par la LDA et LDA+U pour (a) MnO et (b) FeO.....	23
Figure 2.1 – Troncature du développement de l'onde plane dans l'espace réciproque.....	28
Figure 2.2 – Comparaison d'une fonction d'onde dans le potentiel de Coulomb du noyau.....	30
Figure 2.2 : Représentation schématique de la construction de la pseudo-fonction d'onde ...	30
Figure 2.3 – Principe du cycle auto-cohérent de VASP.....	33
Figure 3.1 – Les courbes de potentiel. ....	37
Figure 3.2 – Représentation d'une chaîne linéaire d'atomes identiques.....	38
Figure 3.3 – Relation de dispersion des phonons d'une chaîne monoatomique.....	39
Figure 3.4 – Représentation d'une chaîne linéaire diatomique.....	40
Figure 3.5 – Relation de dispersion pour une chaîne linéaire diatomique.....	41
Figure 3.6 – Représentation des interactions entre deux atomes déformables dans le modèle de la coquille.....	47
Figure 3.7 – Illustration du modèle de la charge de liaison pour un solide à liaisons tétraédriques.....	48
Figure 3.8 – Illustration des forces entre les ions et les Bond Charge (BC) dans l'Adiabatic Bond Charge Model. ....	50
Figure 3.9 – Spectre de dispersion des phonons dans le silicium.....	50
Figure 3.10 – Représentation 3D des modes contenus dans une calotte entre K et K + dk.....	56
Figure 3.11 – Représentation de l'allure de la densité d'états réelle.....	56
Figure 3.12 – La chaleur spécifique de CdGeP <sub>2</sub> calculé par VASP.....	58
Figure 3.13 – Représentation simultanée des modes électromagnétiques et des ondes de vibration du réseau cristallin.....	61
Figure 4. A. 1 – Structure tétragonale (bct) de type Chalcopyrite de CdXP <sub>2</sub> (X= Ge, Si).....	72
Figure 4. A. 2 – Variation de l'énergie totale en fonction du volume de CdXP <sub>2</sub> (X = Ge, Si).	73
Figure 4. A. 3 – Structure tétragonale (bct) de type Chalcopyrite de LiXTe <sub>2</sub> (X = Ga, Al)...	75
Figure 4. A. 4 – Variation de l'énergie totale en fonction du volume de LiXTe <sub>2</sub> (X = Ga, Al)	75
Figure 4. A. 5 – Structure tétragonale (bct) de type Chalcopyrite de Cu <sub>2</sub> CdGeSe <sub>4</sub> .....	77
Figure 4. A. 6 – Variation de l'énergie totale en fonction du volume de Cu <sub>2</sub> CdGeSe <sub>4</sub> .....	78

## Table des Figures

Figure 4. A. 7 – Variation des paramètres structuraux de CdXP <sub>2</sub> (X = Si, Ge) en fonction de la pression dans la phase chalcopyrite.....	79
Figure 4. A. 8 – Evolution des rapports des paramètres structuraux de CdXP <sub>2</sub> (X = Si, Ge) en fonction de la pression dans la phase chalcopyrite.....	80
Figure 4. A. 9 – Variations relatives des différentes longueurs des liaisons de CdXP <sub>2</sub> (X = Si, Ge) en fonction de la pression dans la phase chalcopyrite.....	80
Figure 4. A. 10 – Évolution des paramètres structuraux de LiGaTe <sub>2</sub> et LiAlTe <sub>2</sub> en fonction de la pression dans la phase chalcopyrite.....	81
Figure 4. A. 11 – Évolution des rapports des paramètres structuraux de LiXTe <sub>2</sub> (X = Ga, Al) en fonction de la pression dans la phase chalcopyrite.....	82
Figure 4. A. 12 – Variations relatives des différentes longueurs des liaisons de LiXTe <sub>2</sub> (X = Ga, Al) en fonction de la pression dans la phase chalcopyrite.....	82
Figure 4. A. 13 – Variation des : a) paramètres structuraux, b) rapports des paramètres structuraux et c) longueur des liaisons de Cu <sub>2</sub> CdGeSe <sub>4</sub> en fonction de la pression.....	83
Figure 4. B. 1 – Constantes élastiques de CdSiP <sub>2</sub> et CdGeP <sub>2</sub> en fonction de la pression.....	98
Figure 4. B. 2 – Constantes élastiques de LiGaTe <sub>2</sub> et LiAlTe <sub>2</sub> en fonction de la pression.....	98
Figure 4. B. 3 – Constantes élastiques de Cu <sub>2</sub> CdGeSe <sub>4</sub> en fonction de la pression.....	99
Figure 4. B. 4 – Variation des modules d'élasticités B, G et E de CdGeP <sub>2</sub> et CdSiP <sub>2</sub> en fonction de la pression.....	99
Figure 4. B. 5 – Variation des modules d'élasticités B, G et E de LiGaTe <sub>2</sub> et LiAlTe <sub>2</sub> en fonction de la pression.....	100
Figure 4. B. 6 – Variation des modules d'élasticités B, G et E de Cu <sub>2</sub> CdGeSe <sub>4</sub> en fonction de la pression.....	100
Figure 4. B. 8 – Variation du Coefficient de poisson et rapport (B/G) des composés LiGaTe <sub>2</sub> et LiAlTe <sub>2</sub> en fonction de la pression.....	101
Figure 4. B. 9 – Variation du Coefficient de poisson et rapport (B/G) de Cu <sub>2</sub> CdGeSe <sub>4</sub> en fonction de la pression.....	101
Figure 4. B. 10 – La dépendance directionnelle du module de Young (GPa) et de ses projections 2D pour le CdGeP <sub>2</sub> à 0 (a,b) et 10 GPa (c,d).....	102
Figure 4. B. 11 – La dépendance directionnelle de la compressibilité linéaire (TPa <sup>-1</sup> ) et de ses projections 2D pour le CdGeP <sub>2</sub> à 0 (a,b) et 10 GPa (c,d).....	103
Figure 4. B. 12 – La dépendance directionnelle du module de Young (GPa) et de ses projections 2D pour le CdSiP <sub>2</sub> à 0 (a,b) et 10 GPa (c,d).....	104

## Table des Figures

Figure 4. B. 13 – La dépendance directionnelle de la compressibilité linéaire (TPa <sup>-1</sup> ) pour le CdSiP <sub>2</sub> à 0(a) et 10 GPa (b).....	104
Figure 4. B. 14 – La dépendance directionnelle du module de Young (GPa) et de ses projections 2D pour LiGaTe <sup>2</sup> à 0 (a,b) et 5 GPa (c,d).....	105
Figure 4. B. 15 – La dépendance directionnelle de la compressibilité linéaire (TPa <sup>-1</sup> ) et de ses projections 2D pour LiGaTe <sub>2</sub> à 0 (a,b) et 5 GPa (c,d).....	105
Figure 4. B. 16 –La dépendance directionnelle du module de Young (a,b) et la compressibilité linéaire (c,d) et de leurs projections 2D pour LiAlTe <sub>2</sub> à 0 GPa.....	106
Figure 4. B. 17 – La dépendance directionnelle du module de Young (GPa) et de ses projections 2D pour le Cu <sub>2</sub> CdGeSe <sub>4</sub> à 0 (a,b) et 10 GPa (c,d).....	106
Figure 4. B. 18 – La dépendance directionnelle de la compressibilité linéaire (TPa <sup>-1</sup> ) pour le Cu <sub>2</sub> CdGeSe <sub>4</sub> à 0 (a) et 10 GPa (b).....	107
Figure 4. C. 1 – Zone de Brillouin de la structure (à gauche) et points de haute symétrie (à droite) de la structure tétragonal (bct).....	113
Figure 4. C. 2 – Zone de Brillouin (à gauche) et points de haute symétrie (à droite) de la structure zinc-blende.....	113
Figure 4. C. 3 – Structure de bande du semi-conducteur CdSiP <sub>2</sub> à P= 0 GPa.....	114
Figure 4. C. 4 – Structure de bande du semi-conducteur CdGeP <sub>2</sub> à P= 0 GPa.....	115
Figure 4. C. 5 – Structure de bande de CdSiP <sub>2</sub> et de son analogue GaP calculés avec la GGA.....	116
Figure 4. C. 6 – Structure de bande du semi-conducteur CdGeP <sub>2</sub> calculé avec la (GGA-U).....	118
Figure 4. C. 7 – Structure de bande du semi-conducteur LiGaTe <sub>2</sub> à P= 0 GPa.....	120
Figure 4. C. 8 – Structure de bande du semi-conducteur LiAlTe <sub>2</sub> à P= 0 GPa.....	120
Figure 4. C. 9 – Structure de bande de Cu <sub>2</sub> CdGeSe <sub>4</sub> à P= 0 GPa.....	121
Figure 4. C. 10 – Structure de bande du semi-conducteur Cu <sub>2</sub> CdGeSe <sub>4</sub> avec la correction GGA+U.....	122
Figure 4. C. 11 – Densité totale et partielle des composés CdSiP <sub>2</sub> et CdGeP <sub>2</sub> en phase à P = 0 GPa.....	124
Figure 4. C. 12 – Carte de densité de charge électronique (en e/A <sup>3</sup> ) de CdXP <sub>2</sub> (X= Si, Ge) calculée dans le plan (110).....	125
Figure 4. C. 13 – Densité totale et partielle des composés LiGaTe <sub>2</sub> et LiAlTe <sub>2</sub> à P = 0 GPa.....	126
Figure 4. C. 14 – Spectre XPS mesuré par [33] (a), la densité d'état totale et partielle des orbitales Ga-3d : (b) calculées dans ce travail, (c) calculées par [33] pour LiGaTe <sub>2</sub> .....	128
Figure 4. C. 15 – Carte de densité de charge électronique (en e/A <sup>3</sup> ) de LiXTe <sub>2</sub> (X= Ga, Al)	

## Table des Figures

calculée dans le plan (110).....	129
Figure 4. C. 16 – Densité totale et partielle des composé $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ chalcopyrite à $P = 0$ GPa.....	130
Figure 4. C. 17 – Carte de densité de charge électronique (en $e/\text{Bohr}^3$ ) de $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ calculée suivant les différents plans : (a) (1 1 0) et (b) $(-1\ 1\ 0)$ .....	131
Figure 4. C. 18 – Structures de bandes des composés (a) $\text{CdSiP}_2$ et (b) $\text{CdSiP}_2$ à $P = 0$ GPa (lignes noires) et $P = 10$ GPa (lignes rouges en pointillé).....	132
Figure 4. C. 19 – Variation des gaps énergétiques en fonction de la pression de $\text{CdXP}_2$ ( $X = \text{Si, Ge}$ ).....	133
Figure 4. C. 20 – Structures de bandes des composés (a) $\text{LiGaTe}_2$ et (b) $\text{LiAlTe}_2$ à $P = 0$ GPa (lignes noires) et $P = 10$ GPa (lignes rouges en pointillé).....	134
Figure 4. C. 21 – Variation des gaps énergétiques en fonction de la pression de $\text{LiXTe}_2$ ( $X = \text{Ga, Al}$ ).....	135
Figure 4. C. 22 – Structures de bandes de composé $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ à $P = 0$ GPa (lignes noires) et $P = 10$ GPa (lignes rouges en pointillé).....	138
Figure 4. C. 23 – Variation des gaps énergétiques en fonction de la pression de $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ .....	138
Figure 4. C. 24 – Densités d'état totales de $\text{CdXP}_2$ ( $X = \text{Si, Ge}$ ) en phase chalcopyrite à $P = 0$ GPa (ligne gris) et $P = 10$ GPa (ligne orange).....	140
Figure 4. C. 25 – Densités d'état totales de $\text{LiXTe}_2$ ( $X = \text{Ga, Al}$ ) en phase chalcopyrite à $P = 0$ GPa (ligne gris) et $P = 10$ GPa (ligne orange).....	141
Figure 4. C. 26 – Densité d'état totale de $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ en phase chalcopyrite à $P = 0$ GPa (ligne gris) et $P = 10$ GPa (ligne orange).....	142
Figure 4. D. 1 – Partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ de $\text{CdSiP}_2$ .....	149
Figure 4. D. 2 – Partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ de $\text{CdGeP}_2$ .....	149
Figure 4. D. 2 – Partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ de $\text{CdGeP}_2$ .....	149
Figure 4. D. 3 – Indice de réfractions $n(\omega)$ et coefficient d'extinction $k(\omega)$ de $\text{CdGeP}_2$ .....	151
Figure. 4. D. 4 – Indice de réfractions $n(\omega)$ et coefficient d'extinction $k(\omega)$ de $\text{CdSiP}_2$ .....	151
Figure 4. D. 5 – Figure 4. D. 6 – La réflectivité $R(\omega)$ et le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ de $\text{CdSiP}_2$ . La réflectivité $R(\omega)$ et le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ de $\text{CdGeP}_2$ .....	152
Figure 4. D. 7 – Partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ de	

## Table des Figures

LiGaTe <sub>2</sub> .....	153
Figure 4. D. 8 – Partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ de LiAlTe <sub>2</sub> .....	154
Figure 4. D. 9 – Indice de réfractons $n(\omega)$ et coefficient d'extinction $k(\omega)$ de de LiGaTe <sub>2</sub> .....	154
Figure 4. D. 10 – Indice de réfractons $n(\omega)$ et coefficient d'extinction $k(\omega)$ de LiAlTe <sub>2</sub> .....	154
Figure 4. D. 11 – La réflectivité $R(\omega)$ et le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ de LiGaTe <sub>2</sub> .....	155
Figure 4. D. 12 – La réflectivité $R(\omega)$ et le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ de LiAlTe <sub>2</sub> .....	156
Figure 4. D. 13 – $\epsilon_1(\omega)$ et $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ de Cu <sub>2</sub> CdGeSe <sub>4</sub> .....	157
Figure 4. D. 14 – Indice de réfractons $n(\omega)$ et coefficient d'extinction $k(\omega)$ de de Cu <sub>2</sub> CdGeSe <sub>4</sub> .....	158
Figure 4. D. 15 – La réflectivité $R(\omega)$ et le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ de Cu <sub>2</sub> CdGeSe <sub>4</sub> .....	159
Figure 4. E. 1 – Relations de dispersion des phonons de CdXP <sub>2</sub> (X = Ge, Si) à P= 0 GPa.....	165
Figure 4. E. 2 – Densité d'états des phonons de CdXP <sub>2</sub> (X = Ge, Si) à P= 0 GPa.....	165
Figure 4. E. 3 – Courbe de dispersion des phonons (a) et densité d'états (b) de LiGaTe <sub>2</sub> à P= 0 GPa.....	166
Figure 4. E. 4 – Courbe de dispersion des phonons (a) et densité d'états (b) de LiAlTe <sub>2</sub> à P= 0 GPa.....	167
Figure 4. E. 5 – Courbe de dispersion des phonons (a) et densité d'états (b) de Cu <sub>2</sub> CdGeSe <sub>4</sub> .....	169
Figure 4. E. 6 – Courbes de dispersion des phonons le long des directions de haute symétrie de CdGeP <sub>2</sub> à différentes pressions : (a) 0 GPa ; (b) 5 GPa ; (c) 10 GPa ; (d) 15 GPa.....	171
Figure 4. E. 7 – Densité d'états Totales et partielles des phonons de CdGeP <sub>2</sub> à différentes pressions : (a) 0 GPa ; (b) 5 GPa ; (c) 10 GPa ; (d) 15 GPa.....	171
Figure 4. E. 8 – Courbes de dispersion des phonons le long des directions de haute symétrie de CdSiP <sub>2</sub> à différentes pressions : (a) 0 GPa ; (b) 5 GPa ; (c) 10 GPa ; (d) 20 GPa.....	172
Figure 4. E. 9 – Densité d'états Totales et partielles des phonons de CdSiP <sub>2</sub> à différentes pressions : (a) 0 GPa ; (b) 5 GPa ; (c) 10 GPa ; (d) 20 GPa.....	172
Figure 4. E. 10 – Courbes de dispersion des phonons le long des directions de haute symétrie de LiGaTe <sub>2</sub> à différentes pressions : (a) 0 GPa ; (b) 5 GPa ; (c) 10 GPa ; (d) 20 GPa.....	173
Figure 4. E. 11 – Densité d'états Totales et partielles des phonons de LiGaTe <sub>2</sub> à différentes pressions : (a) 0 GPa ; (b) 5 GPa ; (c) 10 GPa ; (d) 20 GPa.....	173
Figure 4. E. 12 – Courbes de dispersion des phonons le long des directions de haute symétrie de LiAlTe <sub>2</sub> à différentes pressions : (a) 0 GPa ; (b) 5 GPa ; (c) 10 GPa ; (d) 20 GPa.....	174
Figure 4. E. 13 – Densité d'états Totales et partielles des phonons de LiAlTe <sub>2</sub> à différentes	

## Table des Figures

pressions : (a) 0 GPa ; (b) 5 GPa ; (c) 10 GPa ; (d) 20 GPa.....	174
Figure 4. F. 1 – Variation de l'énergie interne relative $\Delta E$ en fonction de la température pour : CdSiP <sub>2</sub> , CdGeP <sub>2</sub> , LiGaTe <sub>2</sub> , LiAlTe <sub>2</sub> et Cu <sub>2</sub> CdGeSe <sub>4</sub> .....	176
Figure 4. F. 2 – Variation de l'énergie libre de Helmholtz $\Delta F$ en fonction de la température pour : CdSiP <sub>2</sub> , CdGeP <sub>2</sub> , LiGaTe <sub>2</sub> , LiAlTe <sub>2</sub> et Cu <sub>2</sub> CdGeSe <sub>4</sub> .....	178
Figure 4. F. 3 – Variation de l'entropie S des composés CdSiP <sub>2</sub> , CdGeP <sub>2</sub> , LiGaTe <sub>2</sub> , LiAlTe <sub>2</sub> et Cu <sub>2</sub> CdGeSe <sub>4</sub> en fonction de la température.....	179
Figure 4. F. 4 – Variation de CV des composés CdSiP <sub>2</sub> , CdGeP <sub>2</sub> , LiGaTe <sub>2</sub> , LiAlTe <sub>2</sub> et Cu <sub>2</sub> CdGeSe <sub>4</sub> en fonction de la température.....	180
Figure 4. F. 5 – variation du paramètre de Grüneisen (a) de LiGaTe <sub>2</sub> et LiAlTe <sub>2</sub> (b) en fonction de la fréquence.....	182
Figure 4. F. 6 – paramètre de Grüneisen de LiXTe <sub>2</sub> (X =Ga, Al) en fonction de la température.....	182
Figure 4. F. 7 – Le coefficient de dilatation thermique volumique en fonction de la température pour LiGaTe <sub>2</sub> .....	183

# Liste des Tableaux

Tableau 3. A. 1. Configuration électronique pour les éléments Cd, Ge, P, Si, Li, Ga, Al, Te et Cu constituant les composées étudiées.....	69
Tableau 3. A. 2 Paramètres de maille $a$ ( $c$ ) (en unité Å), rapport axial $c/a$ , volume de la maille conventionnelle $V_0$ (Å <sup>3</sup> ), Paramètre interne $u$ et module de compressibilité $B_0$ pour les matériaux CdXP <sub>2</sub> (X = Ge, Si).....	72
Tableau 3. A. 3. Paramètres de maille $a$ ( $c$ ) (en unité Å), rapport axial $c/a$ , volume de la maille conventionnelle $V_0$ (Å <sup>3</sup> ), Paramètre interne $u$ et module de compressibilité $B_0$ pour les matériaux LiXTe <sub>2</sub> (X = Ga, Al).....	74
Tableau 3. A. 4. Paramètres de maille $a$ ( $c$ ) (en unité Å), rapport axial $c/a$ , volume de la maille conventionnelle $V_0$ (Å <sup>3</sup> ), Paramètre interne $u$ et module de compressibilité $B_0$ pour le matériau Cu <sub>2</sub> CdGeS <sub>4</sub> .....	76
Tableau 3. B. 1. Constantes élastiques $C_{ij}$ (en GPa) de CdGeP <sub>2</sub> et CdSiP <sub>2</sub> à P = 0 GPa.....	80
Tableau 3. B. 2. Compressibilités linéaires directionnelles $\beta_a, \beta_c, \beta$ ( $10^{-4}$ (GPa) <sup>-1</sup> ) et le module de compression $B$ (GPa) des composés CdGeP <sub>2</sub> et CdSiP <sub>2</sub> à P = 0 GPa.....	88
Tableau 3. B. 3. Constantes élastiques $C_{ij}$ (en GPa) de LiGaTe <sub>2</sub> et LiAlTe <sub>2</sub> à P = 0 GPa.....	89
Tableau 3. B. 4. Compressibilités linéaires directionnelles $\beta_a, \beta_c, \beta$ ( $10^{-4}$ (GPa) <sup>-1</sup> ) et le module de compression $B$ (GPa) des composés de LiGaTe <sub>2</sub> et LiAlTe <sub>2</sub> à P = 0 GPa.....	89
Tableau 3. B. 5. Constantes élastiques $C_{ij}$ (en GPa) de Cu <sub>2</sub> CdGeSe <sub>4</sub> à P = 0 GPa.....	90
Tableau 3. B. 6. Compressibilités linéaires directionnelles $\beta_a, \beta_c, \beta$ ( $10^{-4}$ (GPa) <sup>-1</sup> ) et le module de compression $B$ (GPa) de Cu <sub>2</sub> CdGeSe <sub>4</sub> à P = 0 GPa.....	90
Tableau 3. B. 7 Modules d'élasticité : $B, G, E$ et $\nu$ pour CdSiP <sub>2</sub> et CdGeP <sub>2</sub> à P = 0 GPa.....	92
Tableau 3. B. 8 Modules d'élasticité : $B, G, E$ et $\nu$ pour LiGaTe <sub>2</sub> et LiAlTe <sub>2</sub> à P = 0 GPa.....	93
Tableau 3. B. 9 Modules d'élasticité : $B, G, E$ et $\nu$ de Cu <sub>2</sub> CdGeSe <sub>4</sub> à P = 0 GPa.....	93
Tableau. 3. C. 1 : Valeurs de l'énergie de gap fondamental (eV) des semi-conducteurs CdXP <sub>2</sub> (X = Si, Ge) en phase chalcopyrites ( $bct$ ) à P = 0 GPa.....	120
Tableau. 4. C. 2. Valeurs de l'énergie de gap fondamental (eV) des semiconducteurs LiXTe <sub>2</sub> (X= Ga, Al) en phase chalcopyrites ( $bct$ ) à P = 0 GPa.....	121
Tableau. 4. C. 3. Valeurs de l'énergie de gap fondamental $E_g$ (eV) de Cu <sub>2</sub> CdGeSe <sub>4</sub> à P = 0 GPa.....	123

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau. 4. C. 4. Energies des gaps $E_g(0)$ (en eV) et coefficients $a$ ( $\text{eV} \times 10^{-2} \text{ (GPa)}^{-1}$ ) et $b$ ( $\text{eV} \times 10^{-3} \text{ (GPa)}^{-2}$ ) pour CdSiP <sub>2</sub> et CdGeP <sub>2</sub> .....	134
Tableau. 4. C. 5. Energies des gaps $E_g(0)$ (en eV) et coefficients $a$ ( $\text{eV} \times 10^{-2} \text{ (GPa)}^{-1}$ ) et $b$ ( $\text{eV} \times 10^{-4} \text{ (GPa)}^{-2}$ ) pour LiGaTe <sub>2</sub> et LiAlTe <sub>2</sub> .....	137
Tableau. 4. C. 6. Energies des gaps $E_g(0)$ (en eV) et coefficients $a$ ( $\text{eV} \times 10^{-2} \text{ (GPa)}^{-1}$ ) et $b$ ( $\text{eV} \times 10^{-3} \text{ (GPa)}^{-2}$ ) pour Cu <sub>2</sub> CdGeSe <sub>4</sub> .....	139
Tableau. 4. D. 1 Constante diélectrique statique $\epsilon(0)$ , de réfraction $n(0)$ et à $P = 0$ GPa des composés CdGeP <sub>2</sub> et CdSiP <sub>2</sub> .....	153
Tableau. 4. D. 2 Constante diélectrique statique $\epsilon(0)$ , de réfraction $n(0)$ et à $P = 0$ GPa des composés LiGaTe <sub>2</sub> et LiAlTe <sub>2</sub> .....	156
Tableau. 4. D. 3. Constante diélectrique statique $\epsilon(0)$ , de réfraction $n(0)$ à $P = 0$ GPa de Cu <sub>2</sub> CdGeSe <sub>4</sub> .....	158
Tableau 4.E. 1. Fréquences des phonons (THz) au centre de la zone (point $\Gamma$ ) de CdXP <sub>2</sub> (X = Ge, Si) à $P = 0$ GPa.....	166
Tableau 4.E. 2. Fréquences des phonons (THz) au point $\Gamma$ de LiGaTe <sub>2</sub> à $P = 0$ GPa.....	167
Tableau 4. E. 3. Fréquences des phonons (THz) au point $\Gamma$ de LiAlTe <sub>2</sub> à $P = 0$ GPa.....	168
Tableau 4. E. 4. Fréquences des phonons (THz) au point $\Gamma$ de Cu <sub>2</sub> CdGeSe <sub>4</sub> à $P = 0$ GPa.....	169
Tableau. 4. F. 1 Valeur de la Capacité thermique à volume constant $C_v$ a différentes températures en (J/mol/K) pour les composés CdSiP <sub>2</sub> , CdGeP <sub>2</sub> , LiGaTe <sub>2</sub> , LiAlTe <sub>2</sub> et Cu <sub>2</sub> CdGeSe <sub>4</sub> .....	181

# Table des matières

<b>Introduction Générale</b>	<b>1</b>
------------------------------	----------

## **Chapitre 1 : Théorie de la fonctionnelle de la densité**

1. 1 Introduction.....	8
1. 2. Equation de Schrödinger .....	8
1. 3 Approximations fondamentales.....	10
1. 3. 1 Approximation de Born-Oppenheimer.....	10
1. 3. 2 Approximations de Hartree.....	11
1. 3. 3 Approximation de Hartree-Fock.....	12
1. 4 Théorie de la fonctionnelle densité (DFT) .....	14
1. 4. 1 Théorèmes de Hohenberg-Khon.....	14
1. 4. 2 Equations de Kohn et Sham.....	15
1. 4. 3 Résolution des équations de Kohn-Sham.....	16
1. 4. 4 Fonctionnelle d'échange-corrélation.....	17
1. 4. 4. 1 L'approximation de la densité locale (LDA)...	17
1. 4. 4. 2 L'approximation du gradient généralisé (GGA).....	18
1. 4. 4. 3 Les fonctionnelles hybrides.....	18
1. 4. 4. 4 L'approximation DFT + U (correction d'Hubbard).....	19
1. 4. 4. 4. 1 Introduction.....	19
1. 4. 4. 4. 2 Problème Standard de La DFT.....	19
1. 4. 4. 4. 3 Isolateurs Mott et modèle Hubbard.....	20
1. 4. 4. 4. 4 DFT+U .....	21
1. 4. 4. 4. 5 Mises en œuvre pratiques de la correction Hubbard.....	23
Références.....	24

# TABLE DES MATIERES

## Chapitre 2 : Ondes planes et pseudopotentiels

2. 1 Théorème de Bloch et bases d'ondes planes.....	27
2. 2 Echantillonnage de la zone de Brillouin.....	29
2. 3 Approximation des Pseudo-Potentiels.....	30
2. 4 Exemple de pseudopotentiels.....	31
2. 4. 1 Pseudo-potential à norme conservé.....	30
2. 4. 2 Pseudo-potential à norme non conservé.....	32
2. 5. Code VASP.....	32
Références.....	34

## Chapitre 3 : Théorie de la dynamique des réseaux

3. 1 Introduction.....	35
3. 2 Défaut du modèle de la maille statique.....	36
3. 3 Approximation du cristal harmonique.....	37
2. 4 Relations de dispersion des phonons.....	38
3. 4. 1 Chaîne linéaire monoatomique.....	38
3. 4. 2 Chaîne linéaire diatomique.....	40
3. 4. 3 Cristal à 3 dimensions.....	42
3. 5. Calcul des spectres des phonons à partir des Modèles phénoménologiques.....	45
3. 5. 1 Modèle de Born et von Karman.....	45
3. 5. 2 Modèle de la coquille.....	47
3. 5. 3 Modèle de la charge de la liaison.....	48
3. 5. 4 Modèle de la charge de liaison adiabatique (ABCM).....	49
3. 6. Calcul des spectres des phonons à partir des méthodes de premiers principes.....	51

# TABLE DES MATIERES

3. 6. 1 Méthode des déplacements petit.....	51
3. 6. 2 Méthode de la réponse linéaire (LR).....	53
3. 6. 2. 1 La théorie de la perturbation fonctionnelle de la densité .....	53
3. 7. Quantification des vibrations du réseau.....	54
3. 8. La densité d'états des phonons.....	55
3. 9. Propriétés thermiques.....	57
3. 9. 1 Chaleur spécifique du réseau (loi de Dulong-Petit) .....	57
3. 9. 2 Contribution des phonons à l'énergie.....	58
3. 10. Propriétés optiques dans l'infrarouge.....	59
3. 11. Les limites de l'approximation harmonique.....	61
3. 12. Au-delà de la théorie harmonique, l'approximation quasi-harmonique.....	62
3. 13. Conclusion.....	65
Références.....	66

## Chapitre 4 : Résultats et discussions

### *4. A Propriétés structurales*

4. A. 1 Introduction.....	70
4. A. 2 Détails de calculs.....	71
4. A. 3 Propriétés structurales à pression nulle (P= 0 GPa).....	72
A) Composées CdXP <sub>2</sub> (X = Si, Ge).....	72
B) Composées LiGaTe <sub>2</sub> (X = Ga, Al).....	75
C) Composée Cu <sub>2</sub> CdGeSe <sub>4</sub> .....	77
4. A. 4 Propriétés structurales à pression non nulle.....	79
A) Composées CdXP <sub>2</sub> (X = Si, Ge).....	79

# TABLE DES MATIERES

B) Composées LiGaTe <sub>2</sub> (X = Ga, Al).....	81
C) Composée Cu <sub>2</sub> CdGeSe <sub>4</sub> .....	83
4. A. 5 Conclusion.....	84
Références.....	86
<i>4. B Propriétés élastiques</i>	
4. B. 1 Introduction.....	89
4. B. 2 Propriétés élastiques à P = 0 GPa.....	90
4. B. 2. 1 Constantes élastiques.....	90
A) Matériaux CdXP <sub>2</sub> (X = Si, Ge).....	90
B) Matériaux LiGaTe <sub>2</sub> (X = Ga, Al).....	92
C) Matériau Cu <sub>2</sub> CdGeSe <sub>4</sub> .....	94
4. B. 2. 2 Anisotropie élastique.....	95
A) Composées CdXP <sub>2</sub> (X = Si, Ge).....	95
B) Composées LiGaTe <sub>2</sub> (X = Ga, Al).....	95
C) Composée Cu <sub>2</sub> CdGeSe <sub>4</sub> .....	95
4. B. 2. 3 Modules élastiques B, G, E et le coefficient $\sigma$ .....	96
A) Matériaux CdXP <sub>2</sub> (X = Si, Ge).....	96
B) Matériaux LiGaTe <sub>2</sub> (X = Ga, Al).....	97
C) Matériau Cu <sub>2</sub> CdGeSe <sub>4</sub> .....	97
4. B. 3 Propriétés élastiques à pression non nulle.....	98
4. B. 3. 1 Constantes élastiques.....	98
4. B. 3. 2 Modules élastiques B, G, E et le coefficient $\nu$ ....	99
Références.....	108

# TABLE DES MATIERES

## *4. C Propriétés électroniques*

4. C. 1 Introduction.....	111
4. C. 2 Détails de calculs.....	111
4. C. 3 Propriétés électroniques à pression nulle .....	112
4. C. 3. 1 Structures de bandes.....	112
A) Composées $\text{CdXP}_2$ ( $X = \text{Si, Ge}$ ).....	112
B) Composées $\text{LiGaTe}_2$ ( $X = \text{Ga, Al}$ ).....	113
C) Composée $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ .....	114
4. C. 3. 2 Densité d'état .....	123
A) Composées $\text{CdXP}_2$ ( $X = \text{Si, Ge}$ ).....	123
B) Composées $\text{LiGaTe}_2$ ( $X = \text{Ga, Al}$ ).....	126
C) Composée $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ .....	129
4. C. 4 Propriétés électroniques à pression nulle .....	131
4. C. 4. 1 Structures de bandes.....	131
A) Composées $\text{CdXP}_2$ ( $X = \text{Si, Ge}$ ).....	131
B) Composées $\text{LiGaTe}_2$ ( $X = \text{Ga, Al}$ ).....	134
C) Composée $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ .....	137
4. C. 4. 2 Densité d'état .....	140
A) Composées $\text{CdXP}_2$ ( $X = \text{Si, Ge}$ ).....	140
B) Composées $\text{LiGaTe}_2$ ( $X = \text{Ga, Al}$ ).....	140
C) Composée $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ .....	141
4. C. 5 Conclusion .....	142
Références.....	143

# TABLE DES MATIERES

## *4. D Propriétés Optiques*

4. D. 1 Introduction.....	147
4. D. 2 Propriétés optiques .....	149
4. D. 2. 1 Fonction diélectrique et indice de réfraction.....	149
A) Composées CdXP <sub>2</sub> (X = Si, Ge).....	149
B) Composées LiGaTe <sub>2</sub> (X = Ga, Al).....	153
C) Composée Cu <sub>2</sub> CdGeSe <sub>4</sub> .....	157
4. D. 4 Conclusion .....	160
Références.....	161

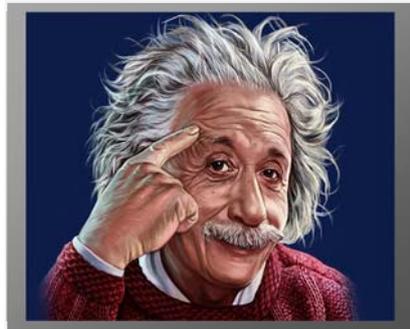
## *4. E Propriétés vibrationnelles en infrarouge*

4. E. 1 Introduction.....	162
4. E. 2 Détails de calculs.....	163
4. E. 3 Propriétés vibrationnelles à pression nulle (P = 0 GPa).....	164
A) Composées CdXP <sub>2</sub> (X = Si, Ge).....	164
B) Composées LiGaTe <sub>2</sub> (X = Ga, Al).....	166
C) Composée Cu <sub>2</sub> CdGeSe <sub>4</sub> .....	169
4. E. 4 Propriétés vibrationnelles à pression non nulle (P = 0 GPa).....	170
A) Composées CdXP <sub>2</sub> (X = Si, Ge).....	170
B) Composées LiGaTe <sub>2</sub> (X = Ga, Al).....	173
Références.....	176

# TABLE DES MATIERES

## *4. F Propriétés Thermodynamiques*

4. F. 1 Introduction.....	177
4. F. 2 Contribution des phonons à l'énergie.....	178
4. F. 3 Contribution des phonons à l'entropie.....	179
4. F. 4 Contribution des phonons à la capacité calorifique.....	180
4. F. 5 Paramètre Grüneisen.....	181
4. F. 6 Coefficient de dilatation thermique.....	183
Références.....	184
<i>Conclusion générale</i> .....	185



#

*« La théorie, c'est quand on sait tout et que rien ne fonctionne. La pratique, c'est quand tout fonctionne et que personne ne sait pourquoi. »*

*Albert Einstein*



---

# Introduction Générale

Les simulations numériques permettent d'étudier de nombreuses propriétés des matériaux et des processus qui ne sont pas facilement accessibles en laboratoire. Ceci est particulièrement vrai dans la physique des matériaux, où les pressions et les températures peuvent être si extrême qu'aucune technique expérimentale ne peut fonctionner dans ces conditions.

De nombreux simulations fondées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sont effectuées à l'aide des codes ab initio efficaces adaptés sont beaucoup plus prédictifs et ont démontré une précision considérable dans une large classe de matériaux. Malheureusement, l'efficacité numérique des calculs de la dynamique du réseau est limitée par la complexité des matériaux à faible symétrie, ce qui nécessiterait des simulations très longues, et par l'importance des mouvements collectifs de grande longueur d'onde (phonons), ce qui nécessiterait de grandes mailles (supercellules) [1-3]. Les deux difficultés sont maîtriser dans l'approximation quasi-harmonique (QHA) [4-7] où les propriétés thermiques des matériaux solides se limitent à ceux d'un système de phonons sans interaction (dont les fréquences peuvent toutefois dépendre du volume ou d'autres contraintes thermodynamiques). Un avantage supplémentaire de la QHA est qu'elle tient compte des effets du point zéro de la mécanique quantique, qui ne seraient pas accessibles à la dynamique moléculaire avec le mouvement nucléaire classique.

La disponibilité des techniques appropriées pour calculer les propriétés vibratoires des matériaux étendus en utilisant une combinaison de techniques DFT et de réponse linéaire (résultant dans ce qu'on appelle théorie de la perturbation fonctionnelle de la densité, DFPT

(Baroni et al. 1987, Baroni et al. 2001)) [8-9] permet de combiner la QHA avec la DFT. Cette dernière s'est avérée remarquablement précise dans une large plage de températures et de pressions appliquées à une grande variété de matériaux.

Les composés ternaires de chalcopyrite à base de tellure  $\text{LiXTe}_2$  ( $X = \text{Al, Ga, In, Te}$ ) sont devenus des matériaux clés pour les dispositifs d'optique non linéaire (NLO) fonctionnant dans le proche et moyen infrarouge [10-11], en raison de leurs caractéristiques optiques remarquables telles qu'une large gamme de transparence dans le domaine infrarouge, une sensibilité non linéaire très élevée, larges bandes interdites et fortes biréfringences [10-13]. Ils se présentent comme de bons candidats à la fabrication des détecteurs infrarouges [12-13], des convertisseurs d'énergie solaire, des diodes électroluminescentes (DEL), des oscillateurs paramétriques optiques [14-15] et des dispositifs en optiques non linéaires (NLO) [15].

De nombreuses études théoriques et expérimentales ont été menées pour étudier ce type de matériaux. La croissance de  $\text{LiGaTe}_2$  (LGT) a été rapportée par plusieurs méthodes [15-17]. Très récemment, Grazhdannikov et al. [18] ont réussi à faire croître de gros cristaux de LGT (jusqu'à 12 mm de taille) par la technique Bridgman-Stockbarger en version verticale. Des cristaux de  $\text{LiAlTe}_2$  ont été synthétisés pour la première fois par J. Kim et al [19]. Cependant, l'analyse aux rayons X a déterminé deux structures cristallines différentes, l'une avec le groupe spatial  $I4_2d$  (No.122) et l'autre avec le groupe spatial  $P3m1$  (No.156).

La capacité calorifique des disques monocristallins des chalcogénures  $\text{LiGaTe}_2$  et  $\text{LiAlTe}_2$  a été mesurée pour la première fois par Drebuschak et al. [20] dans un mode de balayage de 180 à 460 K. Des calculs de premier principe de la dynamique du réseau des composés  $\text{LiAlTe}_2$ ,  $\text{LiGaTe}_2$  et  $\text{LiInTe}_2$  ont permis à Kosobutky et al. [21] de tracer des courbes de dispersion, indexer leurs fréquences et comparer leurs résultats avec les spectres infrarouge et Raman. A. Yelissev et al. [22] ont étudié expérimentalement les spectres d'absorption IR et Raman pour  $\text{LiGaTe}_2$  dans la gamme  $50\text{-}350\text{ cm}^{-1}$ . Atuchin et al [23] ont utilisés la spectroscopie photoélectronique aux rayons X pour expliquer la dilatation thermique négative trouvée le long de la direction cristallographique  $c$  avec un coefficient de  $-8,6 \times 10^{-6}$  pour le  $\text{LiGaTe}_2$ . Le mécanisme atomique a été proposé pour décrire cet effet d'expansion anisotrope prononcé.

D'autres matériaux similaires à la famille de chalcopyrite, ont aussi un grand intérêt associé avec leurs éventuelles applications dans les domaines de l'optoélectronique, du photovoltaïque et de l'optique non linéaire (NLO) sont les composés ternaires à base de cadmium  $\text{CdXP}_2$  ( $X = \text{Si}, \text{Ge}$ ) et quaternaire  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ . Ils sont largement utilisés dans les cellules solaires, les oscillateurs paramétriques optiques, les diodes électroluminescentes infrarouges et les détecteurs [24-26]. De plus, leurs bandes interdites directe appropriée, leurs coefficients d'absorption élevé et leurs faibles coûts ajoutent aux avantages pour l'application photovoltaïque [27-29]. Très récemment, Zhang et al. [30] ont fait croître avec succès des monocristaux de  $\text{CdGeP}_2$  d'une dimension de 40 mm de longueur et de 8 mm de diamètre en utilisant la technique de Bridgman verticale. Sur le plan théorique, les propriétés élastiques du  $\text{CdGeP}_2$  sous pression ont été étudiées pour la première fois par Gautam et al [31] en utilisant la méthode FP-LAPW [32-33] telle qu'elle est implémentée dans le code WIEN2K [34].

Récemment, La fonctionnelle HSE06 a été employée pour étudier les propriétés structurales, électroniques, de liaison et optiques de  $\text{CdSiP}_2$  [35]. La méthode FP-LAPW + lo (Full Potential Linear Augmented Plane Wave + local orbit) avec le potentiel Becke-Johnson modifié (mBJ) et le paramètre U corrigé de Hubbard (mBJ + U) ont été employées pour étudier systématiquement les propriétés électroniques, optiques et élastiques de  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$  de type stannite [36]. En fait, malgré ces nombreux travaux que ce soit théoriques ou expérimentaux menés sur l'étude des propriétés de ces composés, certaines propriétés de ces derniers restent toujours non traités, notamment la problématique du soft mode qui apparaît dans les spectres de vibrations des phonons du composé  $\text{CdGeP}_2$  sous haute pression hydrostatique (à 15 GPa), le caractère métallique ou même semi-métallique trouvé du gap de  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$  et enfin l'anomalie de la dilatation thermique négative trouvée le long de la direction cristallographique c pour  $\text{LiGaTe}_2$ . C'est de ces points que vient notre choix d'une certaine famille de ces composés à savoir les matériaux ternaires  $\text{CdXP}_2$  ( $X = \text{Si}, \text{Ge}$ ),  $\text{LiXTe}_2$  ( $X = \text{Ga}, \text{Te}$ ) et quaternaire  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ .

On peut noter que la compréhension de la dilatation thermique anormale du cristal de  $\text{LiGaTe}_2$  nécessite une analyse précise des spectres de phonons de ce matériau. Ces spectres sont essentiels pour prédire les propriétés thermodynamiques et sont très utiles pour comprendre l'origine de ces propriétés et leur réponse à diverses conditions thermodynamiques.

Notre travail de thèse est consacré à l'étude des propriétés structurales, élastiques, électroniques, optiques, vibrationnelles en infrarouge et thermodynamique de ces matériaux sous différentes pressions hydrostatiques. A notre connaissance, il n'existe que très peu d'études concernant ces matériaux (à haute pression) et jusqu'à présent les caractéristiques détaillées du  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$  à haute pression n'ont pas été faites. Donc l'intérêt particulier de notre investigation théorique est d'essayer de porter une certaine contribution pour une meilleure compréhension des différentes propriétés physiques de ces matériaux.

Pour mener cette étude nous avons utilisé la méthode des ondes planes et pseudo-potentiels PP-PW (Pseudo-Potential Plane-Wave) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) tel qu'elle est implémentée dans le code VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) [37-39]. C'est l'une des méthodes ab-initio (méthode du premier principe) les plus précises et la plus employée dans ce genre d'investigation. Elle a fait ses preuves en donnant des résultats fiables. Pour traiter le potentiel d'échange et de corrélation, nous avons employé quatre approximations :

- L'approximation de la densité locale (LDA),
- L'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE),
- L'approximation du gradient généralisé (GGA-PBESol),
- L'approximation GGA plus la correction de Hubbard (GGA + U).

Le manuscrit de cette thèse se compose en deux parties, une partie théorique composée de trois chapitres. Le premier chapitre est consacré à une description des concepts de base de la DFT (Density Functional Theory). La méthode du pseudopotentiel avec une description du code VASP est traité dans le deuxième chapitre. Dans le troisième chapitre nous présentons le formalisme de la théorie de la DFPT et les principales méthodes phénoménologiques pour le traitement des phonons en mettant l'accent sur les aspects physiques qui ont été pris en compte lors de leur établissement. La deuxième partie résume nos résultats d'étude des propriétés structurales, élastiques, électroniques, optiques, vibrationnelles en infrarouge et thermodynamique des composés  $\text{CdGeP}_2$ ,  $\text{CdSiP}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ ,  $\text{LiGaTe}_2$  et  $\text{LiAlTe}_2$  répartis en six chapitres avec leurs interprétations.

Finalement on termine ce travail par une conclusion générale et des perspectives.

### Références

- [1] Nassour, Ayoub. *Etude vibrationnelle des alliages semi-conducteurs II-VI et III-V-simulations empirique et ab initio*. Diss. Université Paul Verlaine-Metz, 2008.
- [2] Groulx, Julien. "Effet des corrélations locales sur le couplage électron-phonon dans le LSCO en DFT+ DMFT." (2017).
- [3] Cote, A. S., et al. "Ab-initio density-functional lattice-dynamics studies of ice." *Canadian journal of physics* 81.1-2 (2003) - 115-122.
- [4] Nemausat, Ruidy. *Etude expérimentale et théorique des fluctuations thermiques quantiques des noyaux par spectroscopies d'absorption X et RMN*. Diss. Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2016.
- [5] SERIR, NACERA. *Etude des propriétés structurales, électroniques et thermodynamiques du composé Li6BeZrF12*. Diss. 2021.
- [6] Jaf, Zainab N., et al. "Thermo-elastic and optical properties of molybdenum nitride." *Canadian Journal of Physics* 94.9 (2016): 902-912.
- [7] Abraham, Nathan S., and Michael R. Shirts. *Crystal Growth & Design* 19.12 (2019). 6911-6924.
- [8] Baroni, Stefano, Paolo Giannozzi, and Andrea Testa. "Greens-function approach to linear response in solids." *Physical review letters* 58.18 (1987): 1861.
- [9] Baroni, Stefano, et al. "Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory." *Reviews of modern Physics* 73.2 (2001): 515.
- [10] I. Chung, M.G. Kanatzidis, *Chemistry of Materials*. **26**(1), 849 (2014).
- [11] S. Wang, H. Ruan, G. Liu, G. Zhang, Q. Shi, *J. Cryst. Growth*. **362**, 271 (2013).
- [12] L. Bai, Z. S. Lin, Z. Z. Wang, and C. T. Chen, *J. Appl. Phys.* **103**, 083111 (2008).
- [13] J. J. Zondy, F. Bielsa, A. Douillet, L. Hilico, O. Acef, V. Petrov, A. Yelisseyev, L. Isaenko, P. Krinitsin, *Opt. Lett.* **12**, 1722 (2007).
- [14] L.I. Isaenko, A.P. Yelisseyev, *Semiconductor Science and Technology*. **31**(12), 123001 (2016).
- [15] V. Petrov, L. Isaenko, A. Yelisseyev, P. Krinitsin, V. Vedenyapin, A. Merkulov, J.J.Zondy, *J. Non cryst. Solids*. **352**, 2434 (2006).
- [16] L. Isaenko, I. Vasilyeva, A. Merkulov, A. Yelisseyev, S. Lobanov, *J. Cryst. Growth*. **275**, 1(217) (2005).
- [17] E. Tupitsyn, P. Bhattacharya, E. Rowe, L. Matei, Y. Cui, V. Buliga, M. Groza, B. Wiggins, *J. Cryst. Growth*. **393**, 23 (2014).

- [18] S. A. Grazhdannikov, P. G. Krinitsyn, A. F. Kurus, L. I. Isaenko, A. P. Yelisseyev and M. S. Molokeev, *Materials Science in Semiconductor Processing*. **72**, 52 (2017).
- [19] Kim, J., & Hughbanks, T. (2000). Synthesis and structures of new ternary aluminum chalcogenides: LiAlSe<sub>2</sub>,  $\alpha$ -LiAlTe<sub>2</sub>, and  $\beta$ -LiAlTe<sub>2</sub>. *Inorganic chemistry*, 39(14), 3092-3097.
- [20] V. Drebuschak, L. Isaenko, S. Lobanov, P. Krinitsin and S. Grazhdannikov, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. **129**(1), 103 (2017).
- [21] A. V. Kosobutsky, Yu. M. Basalaev, A. S. Poplavnoi *Phys. Status Solidi. B* **246**, 364 (2009).
- [22] A. Yelisseyev, P. Krinitsin, L. Isaenko, S. Grazhdannikov, *Optical Materials*. **42**, 276-280 (2015).
- [23] V. V. Atuchin, F. Liang, S. Grazhdannikov, L. I. Isaenko, P. G. Krinitsin, M. S. Molokeev, I. P. Prosvirin, Xingxing Jiang and Zheshuai Lin, *RSC Adv.* **8** (2018) 9946.
- [24] S N Rashkeev, S Limpijumng and W R L Lambrecht *Phys. Rev. B* 59 2737 (1999).
- [25] V Shaposhnikov, A Krivosheeva, V Borisenko, J L Lazzari and F d'Avitaya *Phys. Rev. B* 85 205201 (2012).
- [26] T Ouahrani, O Yasemin tekinciftci and M Mebrouki *J. Alloys Compd.* 610 372 (2014).
- [27] K T Zawilski, S D Setzler, P G Schunemann and T M Pollak *J. Opt. Soc. Am. B* 23 2310 (2006).
- [28] S N Rashkeev and W R L Lambrecht *Phys. Rev. B* 63 165212 (2000).
- [29] P. Schunemann, *Laser Focus World* (April, 1999), p. 85.
- [30] G D Zhang, X T Tao, H P Ruan, S P Wang and Q Shi *J. Cryst. Growth* 340 197 (2012).
- [31] R Gautam, P Singh, S Sharma, S Kumari and A S Verma *Mater. Sci. Semicond. Process.* 4072 (2015).
- [32] G.K.H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, L. Nordström, *Phys. Rev. B* 64 (2001) 195134.
- [33] K. Schwarz, P. Blaha, G.K.H. Madsen, *Comput. Phys. Commun.* 147 (2002) 71.
- [34] Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G. K. H., Kvasnicka, D., Luitz, J., Laskowski, R., Tran, F., Marks, L., Marks, L. (2019). WIEN2k: An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties. Techn. Universitat.
- [35] Xiao, Jianping, et al. "Hybrid functional study of structural, electronic, bonding and optical properties of CdSiP<sub>2</sub>." *Computational Materials Science* 117 (2016): 472-477.
- [36] Vu, Tuan V., et al. "Electronic, Optical and Elastic Properties of Cu<sub>2</sub>CdGeSe<sub>4</sub>: A First-Principles Study." *Journal of Electronic Materials* 48.1 (2019) 705-715.
- [37] G Kresse and J Hafner *Phys. Rev. B* 47 558 (1993).

[38] G Kresse and J Furthmuller Phys. Rev. B 54 11169 (1996).

[39] G Kresse and J Furthmuller Comput. Mater. Sci. 6 15 (1996).

---

# Théorie de la Fonctionnelle De Densité (DFT)

## 1.1 Introduction

Au cours des dernières années, La théorie de la fonctionnelle de la densité [1] s'est imposée comme une méthode de choix, pour étudier l'état quantique des atomes, des molécules et des solides. Grâce aux calculs ab initio, qui par définition ne font intervenir aucun paramètre expérimental, Les calculs DFT permettent d'étudier les propriétés de base d'un solide par une approche complètement non-empirique. Elles représentent ainsi, l'écrasante majorité de tous les calculs de la physique des matériaux (propriétés structurelles, élastiques, électroniques ou dynamiques (paramètre de réseau, constantes élastiques, densité de charge, spectres de phonons, etc.), non seulement en raison de sa précision prouvée, mais aussi en raison de son temps de calcul relativement faible, comparable à la théorie de Hartree-Fock [2]. Ces deux caractéristiques suggèrent que la DFT restera probablement une méthode de pointe dans la boîte à outils du physicien quantique dans le futur. Son succès a été reconnue par l'attribution du prix Nobel de chimie en 1998 à l'un de ses fondateurs, Walter Kohn [3]. Dans ce chapitre, nous introduisons les concepts de base de cette théorie en décrivant les caractéristiques qui ont conduit à sa large domination.

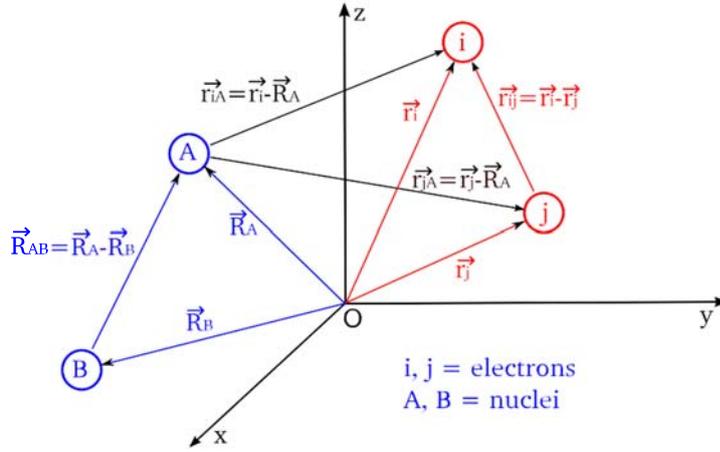
## 1.2 Equation de Schrödinger

Depuis la naissance de l'équation de Schrödinger dans les années 1920 [4], le but ultime de la mécanique quantique a été de trouver des solutions au moins approximatives de cette équation pour les systèmes contenant plus de deux particules en interaction mutuelle. Le résultat serait un outil puissant pour comprendre et prédire les propriétés des matériaux sans dépendre des données expérimentales.

Considérons un système matériel constitué par  $N$  électrons positionnés en  $\{\vec{r}_i\}$  et  $M$  noyaux atomiques positionnés en  $\{\vec{R}_j\}$ . En mécanique quantique non-relativiste, l'équation de Schrödinger à l'état stationnaire, peut s'écrire sous la forme :

$$\hat{H}\psi(\vec{r}_i, \vec{R}_j) = E\psi(\vec{r}_i, \vec{R}_j) \quad (1.1)$$

Où  $\hat{H}$  est l'Hamiltonien du système.  $E$  est l'énergie totale du cristal et  $\psi$  est la fonction d'onde du système, dépendant des coordonnées des électrons et des noyaux et contient toutes les informations du système.



**Figure 1.1** – Représentation du système de coordonnées : i, j = électrons ; A, B = Noyaux [5].

Dans l'équation (1.1), l'Hamiltonien  $\hat{H}$  est un opérateur linéaire hermitique, qui contient toutes les contributions énergétiques du système.

En unités atomiques (c'est-à-dire  $m_e = \hbar = e = 1, 4\pi\epsilon_0 = 1$ ), l'opérateur de l'Hamilton pour un système contenant  $N$  électrons et  $M$  noyaux est donné par [5-6] :

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}, \quad (1.2)$$

Dans l'équation ci-dessous, l'hamiltonien non relativiste  $\hat{H}$  est égal à la somme de l'énergie cinétique des électrons ( $T_e$ ), de celle des noyaux ( $T_n$ ), de l'énergie potentielle d'attraction des électrons par les noyaux ( $V_{en}$ ), et des énergies potentielles de répulsion des électrons ( $V_{ee}$ ) et des noyaux ( $V_{nn}$ ).

L'équation (1.2) peut être écrite d'une manière beaucoup plus simple :

$$H = T_e + T_n + V_{en} + V_{ee} + V_{nn} \quad (1.3)$$

avec

$$T_e = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2, \quad \nabla: \text{opérateur Laplacien,}$$

$$T_n = - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2, \quad M_A: \text{masse du noyau } A,$$

$$V_{en} = - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}}, \quad r_{iA}: \text{distances entre le noyau } A \text{ et l'électron } i,$$

$$V_{ee} = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}, \quad r_{ij}: \text{distances entre deux électrons } i \text{ et } j,$$

$$V_{nn} = \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}, \quad R_{AB}: \text{distances entre deux noyaux } A \text{ et } B,$$

$Z_A, Z_B: \text{charges des noyaux } A \text{ et } B.$

Les couples d'indices  $(A, B)$  et  $(i, j)$  sont associés respectivement aux noyaux et aux électrons.

Bien que l'opérateur Hamilton  $\hat{H}$  soit connu, l'Eq. (1.2) est beaucoup trop complexe pour être résolue en raison du grand nombre de variables dont dépend la fonction d'onde  $\Psi$ . Dans un système contenant  $N$  électrons et  $M$  noyaux, il y a  $(4N + 3M)$  degrés de liberté résultant des  $3N$  coordonnées spatiales,  $\{r_i\}$ , et  $N$  coordonnées de spin,  $\{\sigma_i\}$ , des électrons et  $3M$  coordonnées spatiales,  $\{R_A\}$ , des noyaux, respectivement. Pour surmonter cette difficulté, le recours à des approximations s'impose. L'approximation la plus utilisée en physique de l'état solide, physique atomique et moléculaire est l'approximation de Born-Oppenheimer [7], qui sera décrite dans la section suivante.

## 1.3 Approximations fondamentales

### 1.3.1 Approximation de Born-Oppenheimer

Afin de résoudre l'équation de Schrödinger (1.1), on considère que l'on peut séparer le mouvement des noyaux de celui des électrons. C'est l'approximation de Born-Oppenheimer également connue sous le nom d'approximation Adiabatique [7]. Dans ce cadre, on considère que les atomes sont beaucoup plus lents que les électrons du fait du large rapport de masses entre le proton et l'électron. Les mouvements des électrons sont beaucoup plus rapides que ceux des noyaux. L'énergie cinétique des noyaux  $T_n$  est considérée comme négligeable ( $T_n \approx$

0) et le terme de répulsion entre les noyaux  $V_{nn}$  est considéré comme constant. A l'aide de cette approximation, l'équation de Schrödinger (1.1) peut être écrite sous la forme suivante :

$$H_e \Psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_j) = [T_e + V_{en} + V_{ee}] \Psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_j) = E_e \Psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_j) \quad (1.4)$$

avec  $H_e$  : est l'Hamiltonien électronique, donnée par [6]:

$$\hat{H}_e = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.5)$$

Bien que l'approximation de Born-Oppenheimer simplifie considérablement l'équation de Schrödinger, la partie électronique dans l'Eq. (1.4) n'est encore résoluble numériquement. On a donc recours à d'autres approximations. La plus fréquente est fondée sur l'Approximation de Hartree [8-9] développé ci-dessous.

### 1.3.2 Approximation de Hartree

Commençons par le modèle le plus simple pour traiter les systèmes multi électroniques : celui d'*Hartree* [8-9]. Dans ce modèle, le problème à  $N$  corps en interaction est simplifié à celui d'un problème d'électrons indépendants, où chaque électron se déplace seul dans le champ moyen généré par les noyaux et les autres électrons, c'est-à-dire que notre problème passe d'un grand nombre d'électrons à un seul électron. L'hamiltonien peut être écrit comme une somme d'hamiltoniens décrivant un seul électron. Le Hamiltonien d'un tel système s'écrit :

$$H_e = \sum_{i=1}^N H_i \quad (1.6)$$

Où  $H_i$  est le Hamiltonien mono-électronique défini comme :

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{ext} + V_i^{Hart} \quad (1.7)$$

Où

- $-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2$  : est l'énergie cinétique de l'électron  $i$
- $V_{ext}$  : est le potentiel dû aux noyaux.
- $V^{Hart}$  : est le potentiel de Hartree pour le  $i^{ième}$  électron.

De ce fait, la fonction d'onde  $\psi(r)$  à  $N$  électrons se réduit à un produit de  $N$  fonctions d'ondes mono-électroniques  $\psi_i$  à un seul électron :

$$\psi(r) = \prod_{i=1}^N \psi_i(r) \quad (1.8)$$

Chaque fonction d'onde mono-électronique est alors solution de :

$$H_{eff}\psi_i(r) = \left[ -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_{Hart}(r) + V_{ext} \right] \psi_i(r) = E_i\psi_i(r) \quad (1.9)$$

La résolution de l'équation (1.9) doit se faire d'une manière auto cohérente. Cette approche sert encore aujourd'hui de base pour résoudre le problème des électrons en interaction, en particulier via l'approche de Kohn-Sham [10]. Cependant différents problèmes sont rencontrés : l'Hamiltonien de départ n'est qu'une approximation de champ moyen et les électrons ne sont pas traités comme des fermions. L'approximation de Hartree surestime nécessairement la répulsion coulombienne puisqu'elle néglige les corrélations. De plus, les électrons étant considérés sans spin, donc les solutions ne sont pas antisymétriques et ne vérifient pas le principe de Pauli [11].

### 1.3.3 Approximation de Hartree-Fock

L'approximation de Hartree-Fock [2] est l'extension de l'approximation de Hartree, incluant la symétrie de permutation des fonctions d'ondes qui mène à l'interaction d'échange. L'échange est dû au principe d'exclusion de Pauli, lequel stipule que toute fonction d'onde pour un système donné doit être antisymétrique vis à vis de l'échange de deux particules. En 1930, Fock a montré que la fonction d'onde de Hartree viole le principe d'exclusion de Pauli [11] parce qu'elle n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons. Fock a donc proposé d'exprimer la fonction d'onde d'un système à  $N$  électrons, en utilisant une combinaison linéaire des fonctions d'ondes des électrons indépendants, sous la forme générale d'un déterminant de Slater [12] :

$$\psi_{Hart}(r) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \psi_1(r_2) & \cdots & \psi_1(r_N) \\ \psi_2(r_1) & \psi_2(r_2) & \cdots & \psi_2(r_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_n(r_1) & \psi_n(r_2) & \cdots & \psi_n(r_N) \end{vmatrix} \quad (1.10)$$

Où  $\frac{1}{\sqrt{n!}}$  : est un facteur de normalisation et  $\psi_{Hart}(\mathbf{r})$  représente la fonction d'onde d'un système de  $n$  électrons dans la représentation spin-orbite. Inter changer deux électrons revient à inter changer deux lignes du déterminant ci-dessus, ce qui implique le changement de signe de  $\psi_{Hart}(\mathbf{r})$ . Le principe de Pauli-Heisenberg est donc satisfait puisque les fonctions d'onde des deux électrons occupant le même état de spin ne peuvent pas exister.

Afin de chercher les fonctions d'ondes spin-orbitales mono électroniques  $\psi_i(\mathbf{r})$ , (orthonormées) qui minimisent l'énergie, on résout l'équation de Schrödinger en insérant  $\psi_{Hart}(\mathbf{r})$  sous la forme du déterminant de Slater et l'Hamiltonien  $\hat{H}$  des quatre termes d'énergie ; ainsi nous aurons :

$$\left(-\frac{1}{2}\vec{\nabla}^2 + U_{Hart}(\vec{r}) + U_{ext}(\vec{r}) + U_x(\vec{r})\right)\psi_i(\vec{r}) = E\psi_i(\vec{r}) \quad (1.11)$$

Où  $U_{Hart}(\vec{r})$  est le potentiel de Hartree,  $U_{ext}(\vec{r})$  est le potentiel externe en  $\vec{r}$  et  $U_x(\vec{r})$  est le potentiel d'échange exprimé par :

$$U_x(\vec{r}) = - \int \frac{\sum \psi_i^*(\vec{r}')\psi_i(\vec{r}')\psi_j^*(\vec{r}')\psi_j(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3 \vec{r}' \quad (1.12)$$

L'hypothèse d'antisymétrie de la fonction d'onde  $\psi_{Hart}(\mathbf{r})$  fait donc apparaître un terme d'échange entre l'électron situé en  $\vec{r}$  et celui situé en  $\vec{r}'$ . Donc, la différence entre la méthode de Hartree et celle de Hartree-Fock réside dans ce terme d'échange.

Pour la résolution auto cohérente de l'équation (1.1), on procède de la manière suivante :

- Un ensemble de spin-orbitale d'essai, généralement construit sur des ondes planes, est utilisé pour construire les potentiels  $U_{ext}(\vec{r})$  et  $U_x(\vec{r})$  que l'on introduit dans les équations mono-électroniques.
- La résolution de ces équations fournit un nouveau jeu de fonctions mono électroniques d'où les termes  $U_{Hart}(\vec{r})$  et  $U_x(\vec{r})$  sont réévalués.
- On recommence ce processus jusqu'à ce que l'on obtienne la convergence stationnaire (un jeu de fonctions mono-électroniques et des valeurs propres qui n'évoluent pas.
- Finalement, on calcule l'énergie totale et on ajuste la distribution du système de façon à minimiser cette énergie totale.

## 1.4 Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)

En 1964, Hohenberg et Kohn [13] postulent que l'on peut établir un principe variationnel à partir de la densité  $\rho(r)$  en établissant deux théorèmes qui constituent les piliers de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).

### 1.4.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

**Théorème 1** : *L'énergie totale de l'état fondamental  $E$  est une fonctionnelle unique de la densité des particules  $\rho(r)$  pour un potentiel externe  $V_{ext}(r)$  donné.*

Le premier théorème indique que pour un état fondamental non dégénéré d'un gaz d'électrons dans un potentiel externe  $V_{ext}$ , il existe une correspondance biunivoque entre le potentiel externe  $V_{ext}$ , la fonction d'onde et la densité électronique de l'état fondamentale  $\rho_0(r)$ . La densité électronique est donc uniquement définie par le potentiel externe (à une constante près).

**Théorème 2** : *La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental et à la densité de particules de l'état fondamental.*

L'énergie totale du système atteint sa valeur minimale lorsque la densité  $\rho(r)$  correspond à la densité exacte de l'état fondamental  $\rho_0(r)$ . L'énergie la plus faible  $E_0$  n'est donnée qu'en tant que fonctionnelle de la véritable densité de l'état fondamental  $\rho_0(r)$  :

$$E_0 = E[\rho_0(r)] \leq E[\rho(r)] \quad (1.13)$$

avec

$$\left[ \frac{\partial F_{HK}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \right]_{\rho(\vec{r})=\rho_0(\vec{r})} = 0 \quad (1.14)$$

La connaissance de fonctionnelle  $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$  est universelle nous permet de déterminer l'énergie totale du système ainsi que ses propriétés à l'état fondamental. Cependant, la forme de cette fonctionnelle demeure inconnue à l'heure actuelle de façon exacte.

### 1.4.2 Equations de Kohn et Sham

Une année après la publication des théorèmes de Hohenberg-Kohn, Kohn et Sham ont proposé un moyen pour déterminer la fonctionnelle universelle  $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$  [10]. L'idée de base de leur approche est de passer d'un problème de N électrons en interaction dans un potentiel extérieur à un système auxiliaire fictif de N électrons sans interaction se déplaçant dans un potentiel extérieur effectif  $V_{eff}$  donné par la relation suivante :

$$V_{eff}(r) = V_{ext} + V_{Hartree} + V_{xc} \quad (1.15)$$

Où le potentiel de Hartree  $V_{Hartree}$  et le potentiel d'échange-corrélation  $V_{xc}$  sont donnés par :

$$V_{Hartree}(r) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\rho(r)}{|r-r'|} dr' \quad (1.16)$$

$$V_{xc}[\rho(r)] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (1.17)$$

La densité électronique  $\rho(r)$  est une somme sur l'ensemble des orbitales occupées  $\psi_{kS}^i$ , elle est donnée par :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_{kS}^i(r)|^2 \quad (1.18)$$

Finalement, l'équation de Schrödinger, se réduit, à l'équation de Kohn-Sham :

$$H_{kS} \psi_{kS}^i(r) = \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right) \psi_{kS}^i(r) = \epsilon_i \psi_{kS}^i(r) \quad (1.19)$$

Ou plus explicitement :

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(r) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\rho(r)}{|r-r'|} dr' + \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \right) \psi_{kS}^i(r) = \epsilon_i \psi_{kS}^i(r) \quad (1.20)$$

Avec  $\epsilon_i$  et  $\psi_{kS}^i(r)$  sont, respectivement, l'énergie d'une orbitale Kohn-Sham et la fonction d'onde propre à une particule. A ce stade, la résolution de l'équation de Kohn et Sham est impossible puisque la fonctionnelle et de corrélation demeure inconnue et ne présente pas de formulation explicite. Pour déterminer le terme d'échange et de corrélation, il est donc nécessaire d'introduire des approximations.

### 1.4.3 Résolution des équations de Kohn-Sham

La résolution des équations de Kohn-Sham se fait d'une manière itérative et self-consistante à l'aide un cycle d'itérations auto-cohérent [14]. Ceci est obligatoire parce qu'au début le potentiel à introduire dans les équations de Kohn-Sham dépend de la densité qui est à son tour inconnue au départ, et ne sera déterminée qu'après résolution des équations de Kohn-Sham. Le processus est répété jusqu'à ce que les différentes valeurs de la densité, du potentiel et des orbitales d'ondes ne varient plus. Le cycle d'itérations auto cohérent est représenté par l'organigramme de la figure (1.1).

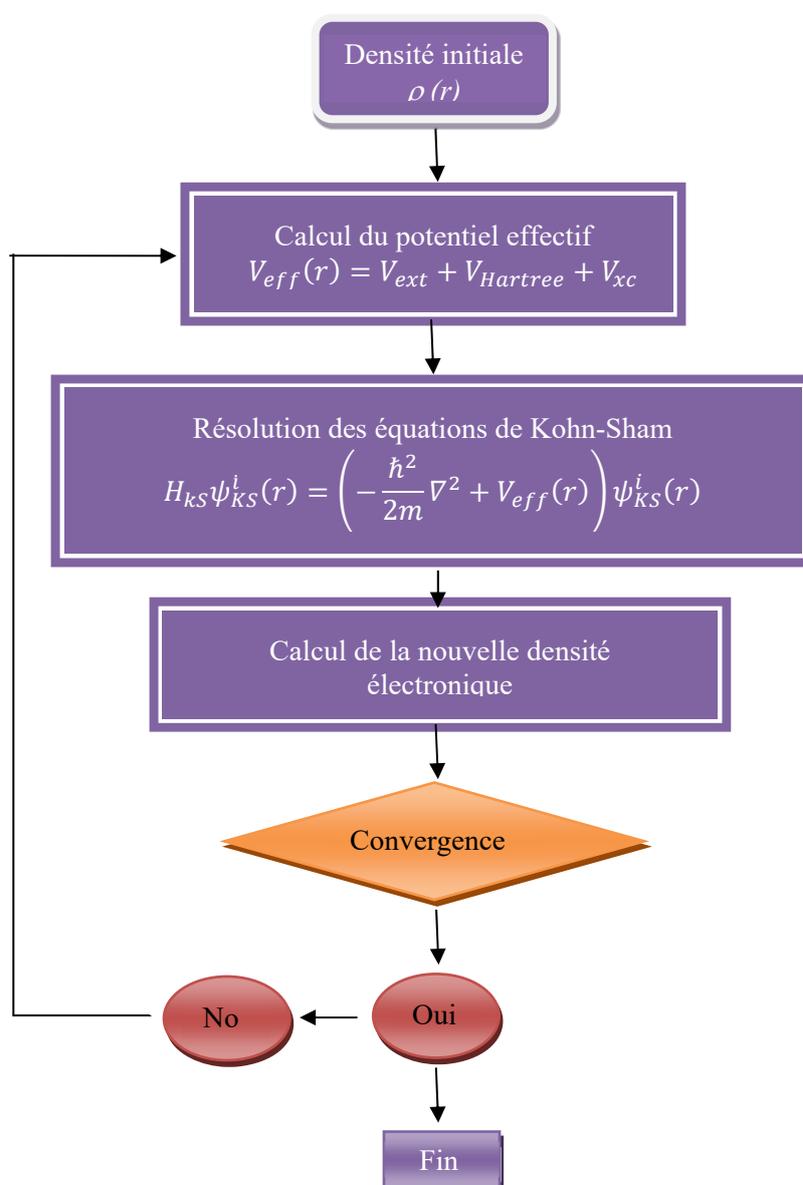


Figure 1.2 – Organigramme utilisé pour résoudre les équations de Kohn-Sham.

### 1.4.4 Fonctionnelle d'échange et corrélation

La complexité formelle du terme d'échange-corrélation dans l'approche de Kohn-Sham (KS), rend la résolution des équations de KS difficile. De plus, une expression exacte de la fonctionnelle d'échange-corrélation  $E_{xc}$  est inconnue. De ce fait, de nombreuses formulations de cette fonctionnelle ont été proposées au cours du temps. La première fonctionnelle propre-DFT, proposée dans ce sens est l'approximation de la densité locale (LDA) [15-16].

#### 1.4.4.1 L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (*LDA, Local Density Approximation*) [15-16] est basée sur l'hypothèse que la densité électronique varie lentement dans l'espace et par conséquent les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de  $\rho(\mathbf{r})$ .

La fonctionnelle d'échange-corrélation  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  est ainsi modifiée par celui d'un gaz homogène d'électrons de densité  $\rho(\vec{r})$ :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (1.21)$$

Où  $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$  représente l'énergie d'échange-corrélation pour un gaz uniforme d'électrons de densité  $\rho(\vec{r})$  définie par :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = E_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] + E_c^{LDA}[\rho(\vec{r})] \quad (1.22)$$

Avec  $E_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{\frac{1}{3}}$ , selon la fonctionnelle d'échange de Dirac [17]

Pour le terme de corrélation  $E_c^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ , aucune expression analytique explicite de ce type n'est connue. Plusieurs approximations différentes ont été proposées depuis le début des années 1970 ; Barth et Hedin (1972) [18], Vosko et *al* (1980) [19], et Perdew et Zunger (1981) [20], etc. Rappelons que les gaps des semiconducteurs et des isolants sont sous-estimés dans cette approximation. Pour les systèmes fortement corrélés, l'approximation LDA ne permet pas de décrire correctement leurs propriétés. En particulier, les composés de métaux de transition de type isolant de Mott-Hubbard [21].

### 1.4.4.2 Approximation du Gradient Généralisée (GGA)

L'approximation du gradient généralisé (GGA ; *Generalized Gradient Approximations*) [22] fait apparaître les variations locales de la densité électronique  $\rho(r)$  en introduisant son gradient  $\nabla\rho(r)$  dans l'énergie d'échange et de corrélation. De manière générale, cette énergie est définie dans cette approximation comme suit [22] :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}^{GGA}[\rho(r)|\nabla\rho(r)] d^3r \quad (1.23)$$

Où  $\epsilon_{xc}^{GGA}$  représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité inhomogène. Si on tient compte des spins, l'énergie d'échange et de corrélation devient :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}^{GGA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \nabla\rho_{\uparrow}(r), \nabla\rho_{\downarrow}(r)] d^3r \quad (1.24)$$

Parmi les fonctionnelles de corrélation GGA les plus répandues est celle de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [23]. Cette fonctionnelle GGA améliore considérablement la LDA, mais cette amélioration n'est pas globale puisqu'elle dépend de la propriété que l'on calcule et du système que l'on traite.

### 1.4.4.3 Les fonctionnelles hybrides

Une autre grande famille de fonctionnelles, que nous ne détaillerons pas ici, est celle des fonctionnelles hybrides qui est basée sur l'ajout d'une fraction d'échange calculée de manière exacte par la méthode Hartree-Fock dans une fonctionnelle d'échange de type GGA. L'expression de  $E_{xc}^{GGA}[\rho(r)]$  devient alors [24] :

$$E_{xc}^{Hybride}[\rho(r)] = (1 - \alpha)E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] + \alpha E_{xc}^{HF}[\rho(r)] \quad (1.25)$$

avec  $\alpha$  le coefficient qui donne le rapport entre le modèle de Hartree-Fock et la DFT.

#### 1.4.4.4 L'approximation DFT + U (correction d'Hubbard)

##### 1.4.4.4.1 Introduction

L'une des approches correctives employées pour résoudre le problème de la bande interdite électronique DFT est la méthode de correction DFT+U [25]. Par rapport aux approches alternatives, telles que les fonctionnelles hybrides et les méthodes post-Hartree-Fock, la correction DFT+U s'est avérée aussi fiable que les autres méthodes. En corrigeant avec succès la structure électronique du système étudié à l'aide de la correction U, des prédictions plus précises des interactions intermoléculaires et des énergies de formation peuvent être obtenues [26].

Cependant, l'un des inconvénients de la méthode Hubbard est qu'elle ne parvient pas à prédire les propriétés des systèmes avec des électrons plus délocalisés, tels que les métaux. Le succès relatif de la méthode DFT+U est lié à son approche directe pour tenir compte des interactions électroniques sous-estimées en ajoutant simplement un paramètre numérique semi-empiriquement ajusté « U ». Ce paramètre d'interaction peut être facilement contrôlé, faisant de la méthode DFT+U un outil pour donner une évaluation qualitative de l'influence des corrélations électroniques sur les propriétés physiques d'un système.

##### 1.4.4.4.2 Problème Standard de La DFT

En utilisant des solutions exactes HF ou DFT, le but est toujours d'atteindre, au plus près, la description exacte de l'énergie totale du système. Malheureusement, il est impossible d'atteindre cette description exacte de l'énergie et des approximations doivent être utilisées.

En DFT, les énergies d'interaction électronique sont simplement décrites comme la somme de la répulsion Colombienne entre les densités électroniques dans une sorte de champ moyen (terme de Hartree) et un terme additif qui est censé d'englober toutes les corrélations et interactions de spin [27]. Ce terme additif, à savoir l'échange et la corrélation ( $x_c$ ), est fondé sur des approximations qui ont la responsabilité de récupérer la description énergétique exacte du système. Cette fonctionnelle  $x_c$  approchée est en fonction de la densité de charge électronique du système, et la précision d'un calcul DFT dépend fortement de la capacité descriptive de cette fonctionnelle de l'énergie du système.

Il est généralement difficile de modéliser la dépendance de la fonctionnelle  $x_c$  sur la densité de charge électronique et, par conséquent, elle ne peut représenter de manière adéquate les caractéristiques à plusieurs corps de l'état fondamental des  $N$  électrons [28]. Pour cette raison, les systèmes dont les propriétés physiques sont contrôlées par de nombreuses interactions électroniques corporelles (systèmes corrélés) sont mal décrits par les calculs DFT. Pour ces systèmes, une description incorrecte de la structure électronique induit le « problème de bande interdite », qui à son tour, impose des difficultés à utiliser la DFT pour prédire avec précision les interactions intermoléculaires, les énergies de formation et les états de transition [29].

#### 1.4.4.2 Isolateurs Mott et modèle Hubbard

Selon les théories conventionnelles des bandes, les matériaux fortement corrélés sont prédits comme conducteurs, alors qu'ils présentent un comportement isolant lorsqu'ils sont mesurés expérimentalement. Ce grave défaut de la théorie des bandes a été signalé par Sir Nevil Mott [30], qui a souligné que les forces interélectrons ne peuvent être négligées, ce qui conduit à l'existence de la bande interdite dans ces conducteurs faussement prédits (isolateurs de Mott). Le caractère isolant de l'état fondamental provient de la forte répulsion coulombienne entre les électrons qui les oblige à se localiser dans des orbitales de type atomique (localisation de Mott). Ce potentiel de Coulomb, responsable de la localisation, est décrit par le terme «  $U$  », et lorsque les électrons sont fortement localisés, ils ne peuvent pas se déplacer librement entre les atomes et sautent plutôt d'un atome à l'autre par un mécanisme de « saut » entre atomes voisins, avec une amplitude  $t$  qui est proportionnelle à la dispersion (la bande passante) des états électroniques de valence.

La formation d'un écart énergétique peut être définie comme la compétition entre le potentiel de Coulomb  $U$  entre les électrons 3d et l'intégrale de transfert  $t$  de l'approximation de liaison étroite des électrons 3d entre les atomes voisins. Par conséquent, la bande interdite peut être décrite par le terme  $U$ ,  $t$  et un terme  $z$  supplémentaire qui désigne le nombre d'atomes voisins les plus proches comme [31] :

$$E_g = U - 2zt \quad (1.26)$$

Des modèles alternatifs ont été formulés pour décrire les systèmes corrélés. L'un des modèles les plus simples est le modèle « Hubbard » [31].

Ce modèle est capable d'inclure ce qu'on appelle la « répulsion sur site », qui découle de la répulsion de Coulomb entre les électrons aux mêmes orbitales atomiques, et peut donc expliquer la transition entre le comportement conducteur et isolant de ces systèmes.

Sur la base de ce modèle, un nouvel hamiltonien peut être formulé avec un terme Hubbard additif qui décrit explicitement les interactions électroniques. L'hamiltonien de Hubbard additif peut être écrit sous sa forme la plus simple comme suit [31] :

$$H_{Hub} = t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} (c_{i,\sigma}^\dagger + h.c.) + U \sum_i n_{i,\uparrow} n_{i,\downarrow} \quad (1.27)$$

L'hamiltonien de Hubbard devrait dépendre des deux termes  $t$  et  $U$ , avec  $\langle i,j \rangle$  désignant les sites atomiques les plus proches et  $c_i^\dagger$ ,  $c_j$  et  $n_i$  sont des opérateurs de création électronique, d'annihilation et de nombre des électrons de spin sur le site  $i$ , respectivement. Le caractère isolant du système se précipite lorsque les électrons n'ont pas suffisamment d'énergie pour surmonter le potentiel de répulsion des autres électrons sur des sites voisins, c'est-à-dire lorsque :  $t \ll U$ . La capacité de la DFT à prédire les propriétés électroniques est assez précise lorsque  $t \gg U$ , tandis que pour les valeurs élevées de  $U$  ( $t \ll U$ ), la DFT échoue de manière significative [30].

#### 1.4.4.4.3 DFT+U

Inspirée du modèle Hubbard, la méthode DFT+U est formulée pour améliorer la description de l'état fondamental des systèmes corrélés. Le principal avantage de la méthode DFT+U est qu'elle est du domaine de la DFT, ne nécessite donc pas d'efforts importants pour être implémentée dans les codes DFT existants et son coût de calcul n'est que légèrement supérieur à celui des calculs DFT normaux. Cette correction en «  $U$  » peut être ajoutée aux fonctionnelles de densité locale et semi-locale offrant des opérations de calcul LDA+U et GGA+U. Le rôle fondamental de la correction  $U$  est de traiter la forte interaction coulombienne sur les sites des électrons localisés avec un terme supplémentaire de type Hubbard. L'hamiltonien de Hubbard décrit les états électroniques fortement corrélés (orbitales  $d$  et  $f$ ), tout en traitant le reste des électrons de valence par les approximations DFT normales.

Pour la mise en œuvre pratique de DFT+U en physique computationnelle, la force des interactions sur site est décrite par quelques paramètres : le terme de Coulomb sur site  $U$  et le terme d'échange de site  $J$ . Ces paramètres «  $U$  et  $J$  » peuvent être extraits de calculs *ab initio*, mais sont généralement obtenus de manière semi-empirique.

La méthode LDA+U est largement implémentée pour corriger la fonctionnelle approximative  $x_c$ . Le LDA+U fonctionne de la même manière que la méthode LDA standard pour décrire les électrons de valence, et uniquement pour les états électroniques fortement corrélés (les orbitales  $d$  et  $f$ ), le modèle Hubbard apparait pour une modélisation plus précise.

Par conséquent, l'énergie totale du système ( $E_{\text{LDA+U}}$ ) est typiquement la somme de la fonctionnelle énergétique LDA standard ( $E_{\text{LDA}}$ ) pour tous les états et de l'énergie de la fonctionnelle Hubbard ( $E_{\text{Hub}}$ ) qui décrit les états corrélés.

En raison du terme additif de Hubbard, il y aura une double erreur de comptage pour les états corrélés ; par conséquent, un terme de « double comptage » ( $E_{\text{dc}}$ ) doit être réduit de l'énergie totale du LDA qui décrit les interactions électroniques dans une sorte de champ moyen.

$$E_{\text{LDA+U}}[\rho(r)] = E_{\text{LDA}}[\rho(r)] + E_{\text{Hub}}[\{n_{mm}^{l\sigma}\}] - E_{\text{dc}}[n^{l\sigma}] \quad (1.28)$$

Par conséquent, on peut comprendre que le LDA+U ressemble plus à une substitution de l'interaction électronique à champ moyen contenue dans la fonctionnelle approximative  $x_c$ . Sur la base de cette formulation, le LDA+U peut être écrit comme :

$$E_{\text{LDA+U}}[\rho(r)] + \sum_l \left[ \frac{U^l}{2} \sum_{m,\sigma \neq m',\sigma'} n_m^{l\sigma} n_{m'}^{l\sigma'} - \frac{U^l}{2} n^l (n^l - 1) \right] \quad (1.29)$$

Où  $m$  sont les numéros d'occupation des orbitales localisées identifiés par l'indice de site atomique  $i$ , l'indice d'état  $m$  et par le spin.

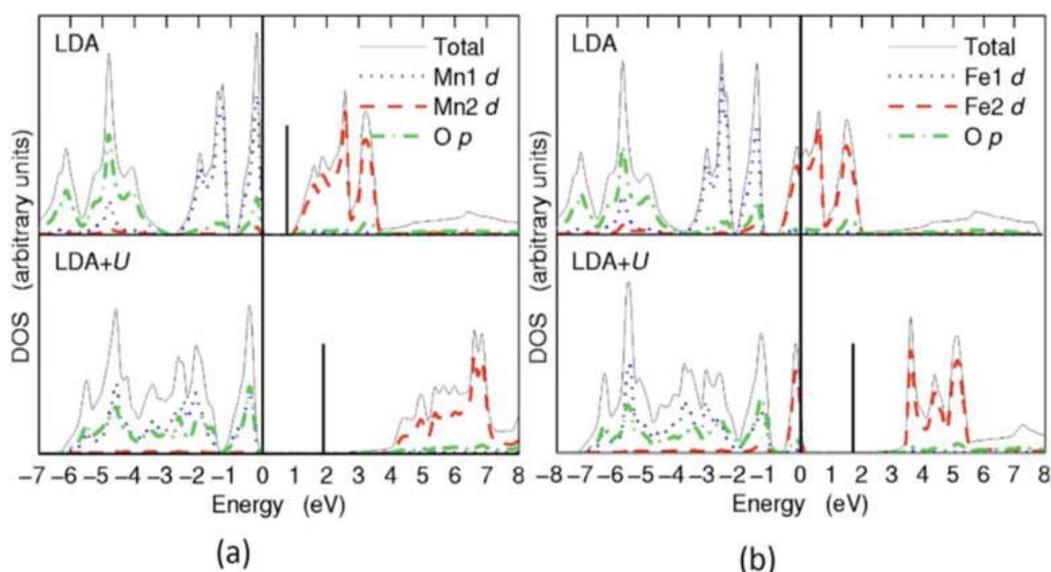
#### 1.4.4.4 Mises en œuvre pratiques de la correction Hubbard

DFT + U est applicable à toutes les orbitales d et f pour les éléments de métaux de transition avec des orbitales localisées existant dans des états étendus, comme dans le cas de nombreux matériaux fortement corrélés, où des orbitales 3d ou 4f localisées sont intégrées dans états sp allongés. En d'autres termes, les orbitales localisées dans la bande interdite, qui sont présentes sous forme d'états localisés (états d et f), sont trop proches de l'énergie de Fermi.

De ce point de vue, la valeur U devrait être utilisée pour éloigner ces états du niveau de Fermi. Il convient de mentionner que l'utilisation de valeurs trop grandes de U sur-localisera les états et conduira à un aplatissement non physique des bandes appropriées.

De plus, l'augmentation de la valeur U peut provoquer une surestimation des constantes de réseau ainsi qu'une mauvaise estimation de l'énergie de l'état fondamental.

La figure (1.3) montre l'effet du potentiel U sur la correction de l'échec de la DFT à prédire les bandes interdites correctes pour les matériaux fortement corrélés. Notez la sous-estimation de la bande interdite dans le cas de MnO et la prédiction incorrecte du comportement métallique de FeO [32].



**Figure 1.3** – Comparaison de la densité (DOS) théorique calculé par la LDA et LDA+U pour (a) MnO et (b) FeO [32].

## Références

- [1] Jacobsen, Eric, and Richard Lyons. "The sliding DFT." *IEEE Signal Processing Magazine* 20.2 (2003): 74-80.
- [2] V. Fock, *Z. Physik* 61 126-148 (1930).
- [3] Kohn, Walter. "Nobel Lecture: Electronic structure of matter-wave functions and density functionals." *Reviews of Modern Physics* 71.5 (1999): 1253.
- [4] E. Schrödinger, *Ann. Physik* 79 361-376 (1926).
- [5] A. Szabo et N. S. Ostlund, "Modern Quantum Chemistry". McGraw-Hill, New York, (1982).
- [6] F. Arab, « *Propriétés élastiques, électroniques et optiques des semiconducteurs ZnXP2 (X= Si, Ge) et YSiN2 (Y= Be, Mg) dans différentes phases structurales* », thèse de doctorat physique. Université de Sétif1 (2016).
- [7] M. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 87, 457 (1927).
- [8] D. R. Hartree, *Proc. Camb. Phil. Soc.* 24 (1928) 89; *ibid* 24 ,111(1928).
- [9] Epstein, Saul T. "Gauge Invariance of the Hartree-Fock Approximation." *The Journal of Chemical Physics* 42.8 (1965): 2897-2898.
- [10] W. Kohn and L. J. Sham. *Phys. Rev.*, 140(4A): A1133–A1138 (1965).
- [11] W. Pauli, *Z. Physik.* 31, 765 (1925).
- [12] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 34, 1293 (1929).
- [13] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136, 864 (1964).
- [14] Curie, Marie. "Chapitre II." *Etude ab-initio des propriétés physiques des composés binaires et ternaires à base de Scandium* : 25.(2000).
- [15] R. M. Dreizler and E. K. U. Gross, *Density-Functional Theory, An Approach to the Quantum Many-Body Problem*. Springer, Berlin Heidelberg, (1990).
- [16] Antonis N. Andriotis. *Phys. Rev. B* 58, 15 300 (1998).
- [17] P. A. M. Dirac, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 26 376 (1930).
- [18] U. Van Barth and L. Hedin, *J. Phys. C* 5, 1629 (1972).
- [19] S.H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, *Can. J. Phys.* 58 1200 (1980).
- [20] J.P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23 5048 (1981).
- [21] Lantz, Gabriel. *Ultrafast electron dynamics in Mott materials*. Diss. Paris 11, 2015.
- [22] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77. 3865 (1996).
- [23] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45, 13244 (1992).

- [24] Sekar, Sribharani. *Modulation de l'interaction électrostatique entre nanomatériaux en solutions et aux interfaces : Vers la génération de surfaces fonctionnelles hybrides*. Diss. Bordeaux 1, 2013.
- [25] Ivády, Viktor, et al. "Theoretical unification of hybrid-DFT and DFT+ U methods for the treatment of localized orbitals." *Physical Review B* 90.3 (2014).
- [26] Himmetoglu, Burak, et al. "Hubbard-corrected DFT energy functionals: The LDA+U description of correlated systems" *International Journal of Quantum Chemistry* 114.1 (2014).
- [27] Sørensen, Anders, and Klaus Mølmer. "Spin-spin interaction and spin squeezing in an optical lattice." *Physical review letters* 83.11 (1999).
- [28] Daku, Latévi Max Lawson, and Mark E. Casida. "DFT et TDDFT pour la Modélisation des Commutateurs Optomagnétiques." *arXiv preprint arXiv :1201.2398* (2012).
- [29] Guillot, Mathieu. *Compétition entre l'antiferromagnétisme et la supraconductivité dans le modèle et Hubbard appliqué aux cuprates*. Université de Sherbrooke., 2007.
- [30] Mott, Nevil. *Nature* 171.4360 (1953): 910-910.
- [31] Cococcioni M. The LDA+U approach: A simple hubbard correction for correlated ground states. *Correlated Electrons: From Models to Materials Modeling and Simulation*, Forschungszentrum Julich, Germany. 2012.
- [31] Borejsza, Karol. *Etude du modèle de Hubbard bidimensionnel dans l'approche du modèle sigma non linéaire effectif*. Diss. Paris 11, 2004.
- [32] Tran. F, Blaha P, Schwarz. K, Novák. P. *Physical Review Condensed Materials Physics*. 74(15).2006.

---

# Ondes planes et pseudopotentiels

L'un des problèmes majeurs dans la résolution des équations de Kohn-Sham dans le cadre de la DFT est la variation rapide des fonctions d'ondes au voisinage du noyau pour les électrons du cœur fortement localisés [1]. Pour éviter de représenter explicitement cette variation rapide, les physiciens ont contourné en remplaçant le potentiel dans cette région par un "pseudo-potential" décrivant les électrons du cœur ainsi que les interactions entre les électrons de valence et les noyaux. Il existe trois classes de pseudo-potentiels : les pseudo-potentiels empiriques, ceux à norme conservée et enfin les ultras doux. Contrairement aux pseudo-potentiels empiriques, les pseudo-potentiels à norme conservée et ultras doux assurent une meilleure transférabilité grâce à l'absence des paramètres ajustables.

## 2.1 Théorème de Bloch et bases d'ondes planes

Le potentiel externe  $V_s$  possède la propriété de périodicité du réseau cristallin, ce qui signifie que pour un déplacement d'un vecteur de translation du réseau direct noté  $\mathbf{T}$ , nous aurons [2] :

$$V_s(\mathbf{r}) = V_s(\mathbf{r} + \mathbf{T}) \quad (2.1)$$

Le théorème de Bloch stipule que les fonctions d'onde électroniques à chaque point  $\mathbf{k}$  peuvent être étendues en termes d'un ensemble de base d'ondes planes discrètes :

$$\varphi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (2.2)$$

Où la fonction  $u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  possède la propriété de périodicité du réseau cristallin sur chaque point  $\mathbf{k}$  appartenant à la première zone de Brillouin (ZB). Les fonctions  $u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  peuvent s'exprimer sous la forme d'une série de Fourier :

$$u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{i,\mathbf{k},\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad (2.3)$$

avec  $\mathbf{G}$  un vecteur de translation du réseau réciproque tel que  $\mathbf{G}\cdot\mathbf{T} = 2\pi p$ , où  $p$  est un nombre entier. En combinant les Éq. (2.2) et (2.3), les orbitales de Kohn-Sham peuvent alors s'écrire comme :

$$\varphi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{i,\mathbf{k},\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}} \quad (2.4)$$

Bien que l'ensemble des points  $\mathbf{k}$  constitue un ensemble discret et fini, le calcul des orbitales est impossible puisque l'Éq. (2.4) implique que la base d'ondes planes soit infinie sur chaque point  $\mathbf{k}$ . Ceci est possible en limitant l'ordre de développement de la fonction d'onde électronique par un seuil d'énergie de coupure (*Energy Cut-off*)  $E_{cut}$  [3] qui représente l'énergie cinétique maximale de coupure. Par conséquent, les électrons dont l'énergie cinétique est supérieure à l'énergie de coupure sont négligés.

On associe généralement au module de coupure une énergie de coupure  $E_{cut}$  définie par :

$$\frac{1}{2}|k + G|^2 \leq E_{cut} \quad (2.5)$$

Ainsi, l'ensemble de base d'ondes planes peut-être tronquer pour n'inclure que des ondes planes dont les énergies cinétiques sont inférieures à l'énergie de coupure, comme illustré à la figure (2.1) (le rayon de la sphère est proportionnel à la racine carrée de l'énergie de coupure).

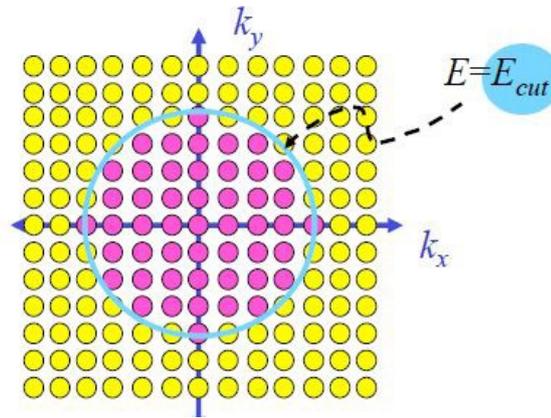


Figure 2.1 – Troncature du développement de l'onde plane dans l'espace réciproque [4].

Le choix de l'énergie de coupure doit se faire sur la base de tests de convergence de telle sorte que le choix de la base d'ondes planes ne constitue pas une erreur sur l'évaluation de l'énergie totale. Ainsi en prenant en compte le fait que la base d'ondes planes utilisée doit être restreinte, l'Éq. (2.4) se réécrit [5] :

$$\varphi_{i,k}(r) = \sum_{G < G_c} c_{i,k,G} e^{i(G+k).r} \quad (2.6)$$

En substituant l'Éq. (2.6) dans les Éq. (2.1) puis en intégrant sur l'espace direct pour chaque orbitale  $i$  sur chaque point  $\mathbf{k}$ , les équations de Kohn-Sham se réécrivent :

$$\sum_{|G| < |G_c|} \left[ \frac{\hbar^2}{2m_e} |k + G|^2 \delta_{GG'} + V_S(G - G') \right] C_{i,k,G'} = \epsilon_{i,k} C_{i,k,G} \quad (2.7)$$

La densité électronique du système peut alors être obtenue à partir de l'expression suivante :

$$n(r) = \sum_{i=1}^{N_c} \sum_{k \in 1ZB} |\varphi_{i,k}(r)|^2 \quad (2.8)$$

Où les orbitales de Kohn-Sham sont définies en chaque point  $\mathbf{k}$  appartenant à la grille de Monkhorst-Pack [6].

Bien que le théorème de Bloch permette de développer les orbitales mono-électroniques sur une base d'ondes planes, un très grand nombre d'entre elles est nécessaire pour décrire les électrons proches du cœur ionique. Dans la suite du manuscrit, nous allons introduire la notion de pseudo-potential qui permet de limiter le nombre d'électrons à traiter pour chaque espèce atomique.

## 2.2 Echantillonnage de la zone de Brillouin

La première zone de Brillouin peut être décrite par une série de points  $k = (k_x, k_y, k_z)$  dans l'espace réciproque, donc l'énergie électronique du système résultera de la contribution des états occupés pour tous ces points. Pour des raisons numériques, un maillage de la zone de Brillouin devrait être utilisé, ce qui revient à calculer la densité électronique sur un nombre fini et minimal de points  $k$ . Ainsi, un nombre de points  $N_i$  est choisi dans chacune des directions de l'espace réciproque et  $N_1 \times N_2 \times N_3$  points  $k$  sont générés. Ceci revient à calculer l'énergie d'un cristal de  $N_1 \times N_2 \times N_3$  points. Pour calculer cette énergie, la zone de Brillouin devrait être échantillonnée le plus finement possible.

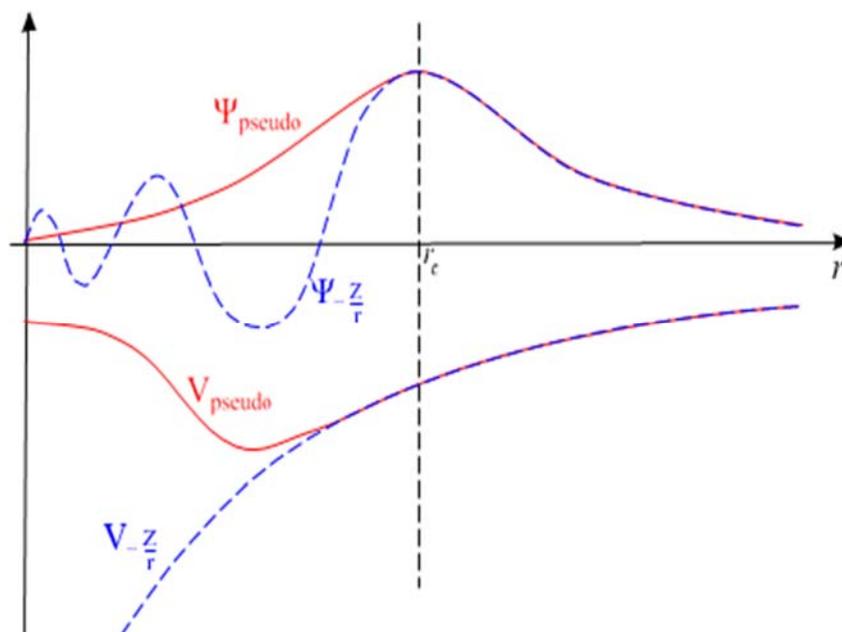
On pratique, le choix du maillage en points  $k$  est un point déterminant étant donné que la taille du réseau réciproque est inversement proportionnelle à celle du réseau direct. Ainsi, si on réduit le système à sa maille élémentaire, le nombre de points  $k$  sera plus important pour une meilleure intégration de la zone de Brillouin. Plusieurs méthodes d'échantillonnage existent. Parmi elles, les plus utilisées sont celles de Chadi et Kohen [7] et Monkhost et Pack [6]. C'est cette dernière méthode que l'on a utilisé dans nos calculs.

### 2.3 Approximation des pseudo-potentiels

L'approximation des pseudo-potentiels consiste à simplifier l'expression du potentiel ionique  $V_{ext}(\mathbf{r})$ . À proximité du noyau, les fonctions d'onde présentent des variations rapides avec des orbitales de cœur très contractées.

En général, on ne traite que les fonctions d'onde de valence tandis que les états de cœur peuvent être décrits au premier ordre comme des charges fixes fortement liées au noyau.

Cette approche est connue sous le nom de l'approximation du cœur gelé (ou *frozen core approximation* en anglais) [8-9]. La méthode de pseudo-potential est basée sur l'idée de remplacer le vrai potentiel ionique qui est écranté par les électrons situés au voisinage du noyau par un pseudo potentiel. La région de cœur, qui contient plus ou moins d'électrons, est définie lors de la construction du pseudo-potential par un rayon de coupure. En dehors de cette région de cœur, le pseudo-potential agit comme le potentiel réel sur les électrons de valence comme le montre la figure ci-dessous.



**Figure 2.2** – Comparaison d'une fonction d'onde dans le potentiel de Coulomb du noyau (bleu) à celle du pseudopotential (rouge). La fonction d'onde réelle et la pseudo fonction d'onde et les potentiels correspondent au-dessus d'un certain rayon de coupure (rayon du noyau)  $r_c$  [10].

## 2.4 Exemple de pseudopotentiels

### 2.4.1 Pseudopotentiel à norme conservée

La méthode de construction de N. Troullier et J. Martins [10] impose la conservation de la norme initialement introduite par D. R. Hamann [11] ; à savoir que :

$$\int_0^{r_c} r^2 |\varphi_i^{ps}(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} = \int_0^{r_c} r^2 |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} \quad (2.9)$$

où  $\varphi_i^{ps}$  est la pseudo-orbitale. Les densités électroniques déterminées par les normes des orbitales  $\varphi_i$  et des pseudo-orbitales  $\varphi_i^{ps}$  sont donc identiques.

Ce pseudopotentiel doit satisfaire quatre propriétés :

1. Les valeurs propres de valence dans les deux types de calculs : calcul avec tous les électrons et calcul avec le pseudopotentiel correspondent à la même valeur propre de la configuration atomique de référence.
2. La fonction d'onde exacte et la pseudo-fonction d'onde doivent être identiques au-delà du rayon de coupure  $R_c$  (voir Figure 2.1).
3. Les dérivées logarithmiques au rayon  $R_c$  des deux types de fonctions d'onde : exacte et pseuduisée doivent être identiques.
4. Propriété de la conservation de la norme.

L'objectif est de construire des pseudo-orbitales de valence qui reproduisent correctement les effets d'échange et de corrélation électronique au-delà de  $r_c$ . Les pseudopotentiels qui entrent dans cette première classe appartiennent à la classe des pseudopotentiels à norme conservée (ou *norm conserving* en anglais) [12]. La construction d'un pseudo-potential dépend du compromis entre la valeur de l'énergie de coupure et du choix de  $r_c$ . En effet, plus  $r_c$  est faible et plus le pseudo-potential se rapproche du potential physique mais plus la base d'ondes planes est étendue donc plus l'énergie de coupure est élevée. Inversement, plus  $r_c$  sera grand et plus  $E_c$  sera faible mais la qualité du pseudo-potential sera médiocre. L'inconvénient des pseudo-potentiels à norme conservée est que leur utilisation nécessite tout de même une énergie de coupure relativement élevée ce qui augmente le temps des calculs.

### 2.4.2 Pseudopotentiel à norme non conservée

La première génération de pseudopotentiels ultra-doux (ou *ultrasoft* en anglais) a été proposée par Vanderbilt [13]. Leur intérêt principal réside dans la convergence plus rapide par rapport aux pseudopotentiels à norme conservée avec un nombre d'ondes planes inférieur et une énergie de coupure également inférieure. Dans cette classe de pseudo-potentiels, la contrainte de conservation de la norme est supprimée et une énergie de coupure beaucoup plus basse que pour un pseudo-potential à norme conservée peut être choisie. Par leur utilisation, le temps de calcul est également diminué mais un terme additionnel vient s'ajouter au calcul de l'énergie totale du système pour corriger la non-conservation de la norme. Les équations sont rendues plus complexes lorsque les pseudopotentiels ultra-mous sont employés et la modification de codes de calculs est plus complexe.

## 2.5 Code VASP

**VASP** ("*Vienna Ab initio Simulation Package*") est un logiciel de simulation des propriétés électroniques de la matière condensée qui repose sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et l'utilisation de conditions 3D-périodiques. Les fonctions d'onde sont développées sur une base d'ondes planes et les électrons de cœur sont représentés par des pseudopotentiels de type PAW (*Plane Augmented Waves*). A l'aide de ce code, on peut étudier les propriétés structurales, structures de bandes, densités d'états et les propriétés optiques...etc.

En outre, le **VASP** peut être utilisé pour calculer les tenseurs des constants élastiques ainsi que propriétés mécaniques des solides (coefficient de *Poisson*, modules d'élasticités...). Dans cette approche, le système est défini par une supercellule répliquée à l'infini dans les trois directions de l'espace. Cette approche est parfaitement adaptée pour les solides et les surfaces car elle permet de simuler des systèmes infinis et résout, par la même occasion, le problème des effets de bords. Le calcul est effectué de manière itérative et auto-cohérente, c'est-à-dire que les données de sortie du pas  $n-1$  servent de données d'entrée au pas  $n$  (Figure 4). Le point de départ est donné par un ensemble de fonctions d'onde d'entrée de densité  $\rho_0$ . La construction et la résolution de l'hamiltonien de Kohn-Sham permet de construire un nouveau jeu de fonctions d'ondes dont les occupations donnent une nouvelle densité  $\rho_1$ . Ces deux densités sont ensuite mélangées et la résultante  $\rho_2$  est soumise aux tests de convergence. Tant que la différence n'est pas inférieure au critère de convergence, on considère que l'état fondamental n'est pas atteint.

Ainsi, si le test est négatif,  $\rho_2$  est réinjectée dans le cycle auto-cohérent en tant que densité d'entrée. La procédure est répétée jusqu'à ce que le mélange des densités remplisse les tests de convergence. Ce mélange des densités permet d'avoir une convergence plus rapide car il atténue les fluctuations d'un cycle à l'autre et évite donc, a priori, de fortes variations dans l'énergie totale du système.

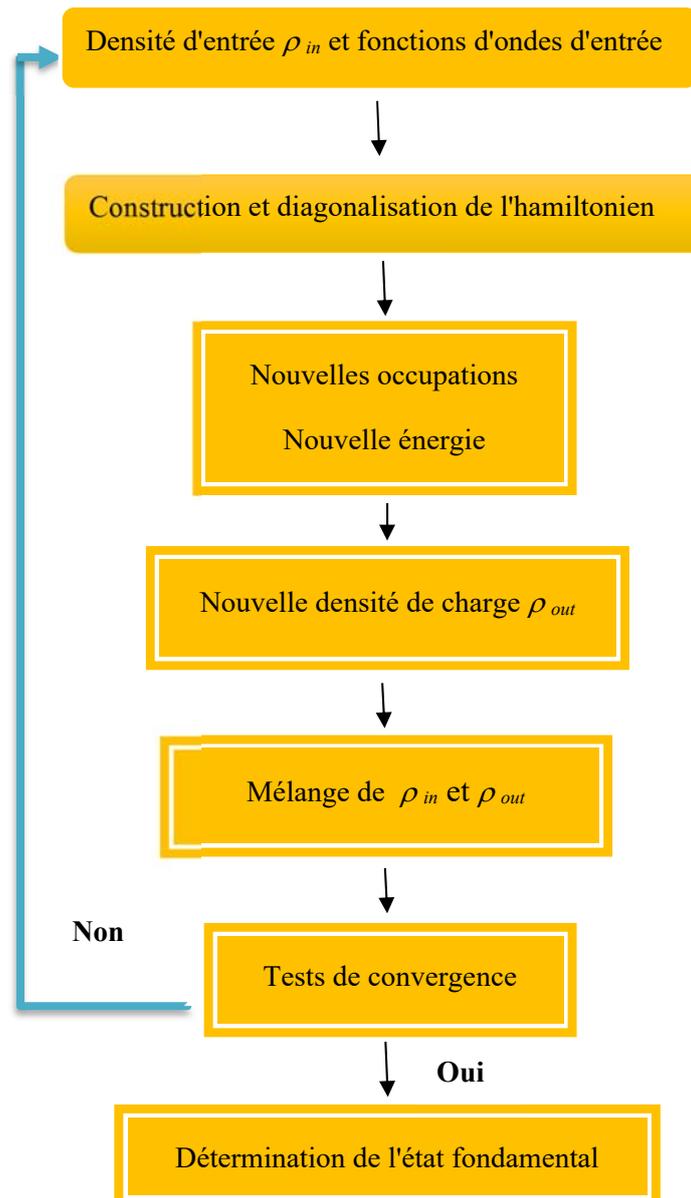


Figure 2.3 – Principe du cycle auto-cohérent de VASP.

**Références**

- [1] M. Ferhat, B. Bouhafs, A. Zaoui et al, J. Phys. : condens-Matter. 10 (1995) 7995.
- [2] F. Bloch. Z. Phys. 59, 208 (1929).
- [3] Goldberg, G. R., et al. *European journal of clinical nutrition* 45.12 (1991) 569-581.
- [4] D. M. Ceperly, B. J. Adler, Phys. Rev. Lett. **45** (1980) 556.
- [5] J. Kohanoff, Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules- Theory and Computational Methods (Cambridge University Press UK, 2006).
- [6] H.J. Monkhorst and J.D. Pack, Phys. Rev. B **18**, 5897 (1978).
- [7] D.J. Chadi and L. Cohen, Phys. Rev. B 8, 5747 (1993)
- [8] Von Barth, U., and C. D. Gelatt. "Validity of the frozen-core approximation and pseudopotential theory for cohesive energy calculations." *Physical Review B* 21.6 (1980).
- [9] McEachran, Robert P., C. E. Tull, and Maurice Cohen. "Frozen core approximation for atoms and atomic ions." *Canadian Journal of Physics* 46.23 (1968): 2675-2678.
- [10] N. Troullier and J.L. Martins, Phys. Rev B 43, 8861(1991).
- [11] D. R. Hamann, M. Schluter, and C. Chiang, Phys. Rev. Lett. 43, 1494 (1979).
- [12] J. Kerker, Journal of Physics C: Solid State Phys 13, 9 (1980).
- [13] D. Vanderbilt, Phys. Rev B.41. 7892, (1990).

---

# Théorie de la dynamique des réseaux

## 3.1 Introduction

Dans un solide, le transfert d'énergie ne peut se faire que de deux manières différentes : de manière électronique, ou par vibration atomique. Dans les semiconducteurs, les électrons sont fortement liés au noyau. L'énergie ne peut alors se transmettre que par vibration du réseau cristallin. À l'échelle macroscopique, le transfert de chaleur peut être vu comme un problème classique de diffusion.

À l'échelle microscopique, le transfert de chaleur ne peut pas être considéré comme un phénomène acoustique : une vibration des atomes du réseau cristallin. Au zéro absolu, les atomes constitutifs d'un réseau cristallin sont figés, à leur position d'équilibre. Plus on s'éloignera de 0 K, plus les atomes vibreront autour de leur position d'équilibre. On quantifie l'énergie de vibration, et le quantum d'énergie est appelé *phonon* : au même titre que le quantum d'énergie rayonnante est appelé photon.

Ce chapitre est consacré à l'étude des vibrations dans un solide cristallin. Nous commencerons par établir les relations de dispersion des phonons dans des différents cas possibles : l'étude d'une chaîne linéaire d'atomes, une chaîne diatomique et ensuite, le problème général d'un solide cristallin en 3 dimensions sera traité à l'aide des principaux modèles phénoménologiques utilisés dans la littérature. En finira ce chapitre par le calcul des spectres des phonons à partir des méthodes de premiers principes tel que la méthode des déplacements petit et la théorie des perturbations fonctionnelles de la densité (DFPT) [1-3].

### 3.2 Défaut du modèle de la maille statique

De nombreux phénomènes en physique des solides peuvent être traités dans le modèle de maille statique. Dans ce modèle, les atomes constituant le réseau cristallin sont considérés comme étant immobiles, fixes et rigides. Dans ce cadre, il est déjà possible d'obtenir des résultats intéressants sur les propriétés d'équilibre dans les métaux dans lesquels le comportement est dominé par les électrons de conduction. Cependant ce modèle ne peut être valable qu'à température nulle.

A  $T \neq 0$ , chaque atome doit avoir une énergie thermique, et par conséquent, un certain mouvement autour de sa position d'équilibre. Dans la théorie quantique des solides, le principe d'incertitude de Heisenberg [4] fait que  $\Delta x \cdot \Delta p \geq \hbar$  implique que les ions localisés possèdent une certaine quantité de mouvement quadratique moyenne non nulle. Par conséquent, le modèle du réseau statique échoue dans l'explication de beaucoup de résultats expérimentaux tel que [5 -7] :

- écarts dans les calculs des énergies de cohésion des solides.
- existence de la dilatation thermique.
- origine de la chaleur spécifique  $C_V$  du réseau.
- fusion des solides.
- existence de la supraconductivité (Matériaux supraconducteurs).
- conductivité thermique des isolants.
- transmission du son par les solides.
- réflectivité des cristaux ioniques.
- diffusion inélastique de la lumière par les phonons.
- diffusion des neutrons.

Dans ce qui suit, on considère que le cristal n'est plus statique mais soumis à des vibrations élastiques. Chaque atome est animé d'un mouvement oscillatoire autour d'une position d'équilibre. L'objectif est de déterminer la fréquence de vibration  $\omega$  en fonction de son vecteur d'onde  $k$ .

### 3.3 Approximation du cristal harmonique

Le traitement classique des vibrations du réseau repose sur les deux hypothèses suivantes [8] :

- On suppose que la position d'équilibre moyenne de chaque atome est un site  $\mathbf{R}$  du réseau de Bravais, qui représente la position moyenne et non pas sa position instantanée fixe.
- On suppose que les déplacements  $u$  de chaque atome à partir de sa position d'équilibre sont très petites devant les distances interatomique  $R$ .

Par conséquent, le potentiel d'interaction peut être développé en une série de Taylor en puissance du faible déplacement  $u$  autour de sa position d'équilibre  $R_0$  selon l'équation [9] :

$$V(\vec{R}) = V(\vec{R}_0) + \left(\frac{\partial V}{\partial \vec{R}}\right)_{R_0} \cdot \vec{u} + \vec{u} \cdot \left(\frac{\partial^2 V}{\partial \vec{R}^2}\right)_{R_0} \cdot \vec{u} + \dots \quad (3.1)$$

L'approximation harmonique est une description simple du potentiel d'interaction total rendue possible par les très petits déplacements des atomes au voisinage de l'équilibre (c.à.d. ne prendre en considération que le terme quadratique  $\sim u^2$ ). Dans cette approche un atome du cristal peut être décrit par un oscillateur harmonique à trois dimensions pour lequel le terme  $\left(\frac{\partial^2 V}{\partial \vec{R}^2}\right)_{R_0}$  représente la constante de force intra-atomique. La figure (3.1) compare, sur un même graphique, la courbe parabolique de base de l'oscillateur harmonique, la courbe anharmonique, qui inclut la correction cubique, et la courbe de Morse.

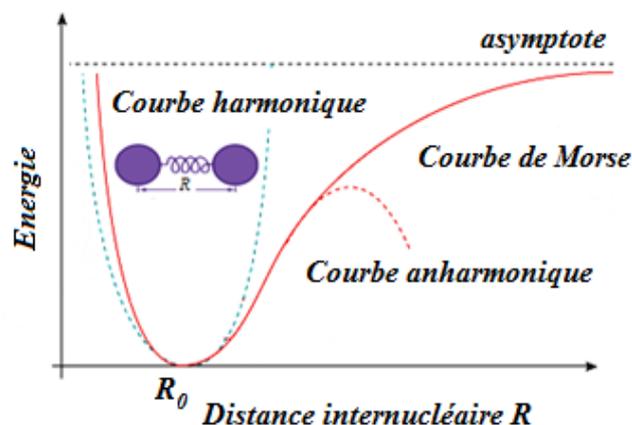


Figure 3.1 – Les courbes de potentiel.

### 3.4 Relations de dispersion des phonons

#### 3.4.1 Chaîne linéaire monoatomique

On considère dans un premier temps une chaîne linéaire constituée d'atomes identiques, régulièrement espacés et reliés les uns aux autres par des ressorts. Ce modèle à une dimension s'étend facilement au cas réel à trois dimensions.

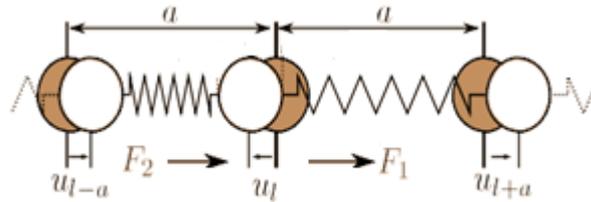


Figure 3.2 – Représentation d'une chaîne linéaire d'atomes identiques.

Posons  $u_l$  le déplacement par rapport à la position d'équilibre de l'atome de la cellule unitaire de vecteur  $l$ . On appelle  $C$  la constante de raideur des ressorts, et  $M$  la masse d'un atome. En appliquant la loi de Newton sur l'atome positionné en  $l$ , on obtient :

$$\begin{aligned} M\ddot{u}_l &= -C \left( \frac{F_1}{u_l - u_{l+a}} \right) - C \left( \frac{F_2}{u_l - u_{l-a}} \right) \\ M\ddot{u}_l &= -C(2u_l - u_{l+a} - u_{l-a}) \end{aligned} \quad (3.2)$$

L'équation (3.2) admet des solutions sous la forme d'ondes de propagation progressive harmonique  $u_l = u_0 e^{i(kl - \omega t)}$ .  $\vec{k}$  est le vecteur d'onde d'amplitude  $\frac{2\pi}{\lambda}$  et  $\omega = 2\pi\nu$ .

L'équation (3.2) devient :

$$\begin{aligned} M\ddot{u}_0 e^{i(kl - \omega t)} &= -C(2 - e^{ika} - e^{-ika})u_0 e^{ikl} \\ &= -2C(1 - \cos(ka))u_0 \\ &= -4C \sin^2\left(\frac{ka}{2}\right)u_0 \end{aligned} \quad (3.3)$$

Cette équation est de la forme  $\ddot{x} + \omega^2 x = 0$ , ce qui correspond donc à l'équation différentiel d'un oscillateur harmonique de fréquence  $\omega = 2\sqrt{\frac{c}{M}} \sin\left(\frac{ka}{2}\right)$ .

La fréquence de la vibration donnée en fonction du vecteur d'onde  $k$ , est appelée la relation de dispersion des phonons.

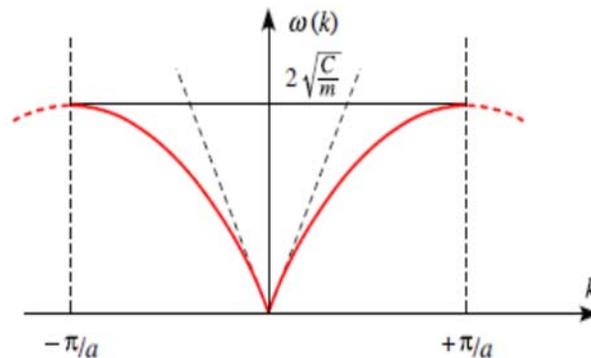


Figure 3.3 – Relation de dispersion des phonons d'une chaîne monoatomique.

- **Cas particulier:**
- En premier lieu, toutes les modes de vibrations possibles peuvent être obtenues pour les valeurs de  $k$  contenues dans l'intervalle :  $-\frac{\pi}{a} < k \leq \frac{\pi}{a}$ . Ce qui correspond exactement à la première zone de Brillouin.
- En second lieu, pour de petites valeurs de  $k$  (c'est-à-dire  $ka \ll 1$ ),

$$\omega_k \sim \sqrt{\frac{c}{M}} a k \quad (3.4)$$

- $\omega_k$  varie linéairement avec  $k$  et la vitesse de propagation de l'onde se réduit à la vitesse du son :  $V_s = \frac{\omega}{k} = a\sqrt{\frac{c}{M}}$ . On voit clairement que cette vitesse ne dépend pas de sa fréquence mais de la raideur des ressorts, de la distance interatomique et de la masse de ces atomes. Cependant pour  $k = \frac{\pi}{a}$ , la vitesse de groupe  $V_g = \frac{d\omega}{dk}$  n'est pas constante, et la fonction  $\omega(k)$  tend vers une tangente horizontale. Cela confirme la propriété de la dispersion.

- Lorsque  $k$  s'approche des limites de la 1ère zone de Brillouin ( $k \rightarrow \pm\pi/a$ ), la vitesse  $V_g$  tend vers 0. Il n'y a plus de propagation de l'onde élastique.

### 3.4.2 Chaîne linéaire diatomique

Dans le cas des réseaux contenant plusieurs atomes par maille, de nouvelles caractéristiques apparaissent. On montre notamment que les modes de vibration diffèrent selon leur polarisation. Intéressons-nous à un cas plus compliqué : une chaîne d'atomes avec le même espacement et la même constante de force que précédemment, mais avec deux masses différentes,  $M_1$  et  $M_2$ .

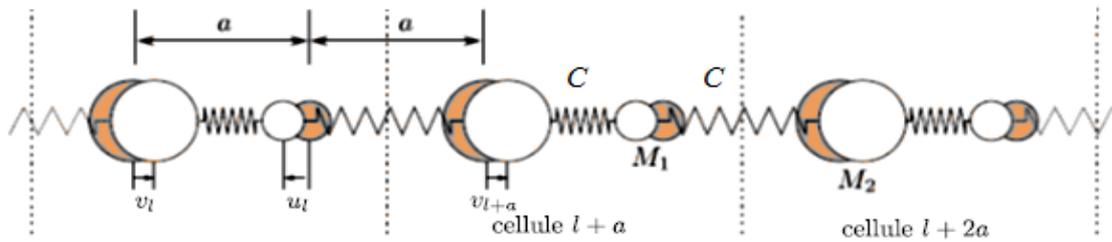


Figure 3.4 – Représentation d'une chaîne linéaire diatomique.

L'équation différentielle (3.2) devient cette fois :

$$\begin{cases} M_1 \ddot{U}_k e^{ikl} = -C(2U_k - V_k e^{ika} - V_k e^{-ika}) e^{ikl} \\ M_2 \ddot{V}_k e^{ikl} = -C(2V_k - U_k e^{ika} - U_k e^{-ika}) e^{ikl} \end{cases} \quad (3.5)$$

Où  $U_k$  et  $V_k$  sont les déplacements dans chacun des deux plans.

En simplifiant par  $e^{ikl}$  et en considérant que la vibration  $U_k$  contient une pulsation de la forme  $e^{i\omega t}$ , ce système couplé devient :

$$\begin{cases} -\omega^2 M_1 U_k = -2C(U_k - \cos(ka) V_k) \\ -\omega^2 M_2 V_k = -2C(V_k - \cos(ka) U_k) \end{cases} \quad (3.6)$$

Le système d'équations linéaires homogènes à deux inconnues  $U, V$ , n'a une solution non triviale que si le déterminant suivant soit s'annule :

$$\begin{vmatrix} 2C - M_1\omega^2 & -2C \cos(ka) \\ -2C \cos(ka) & 2C - M_2\omega^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (3.7)$$

Qui possède 2 racines, pour  $M_1 < M_2$ , qui sont tracées en fonction de  $k$  sur la figure (3.5).

$$\omega_{\pm}^2 = C \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \pm C \sqrt{\left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)^2 - \frac{4 \sin^2(ka)}{M_1 M_2}} \quad (3.8)$$

Comme dans le cas de la chaîne monoatomique, il y a une racine,  $\omega_-$ , qui tend à être proportionnelle à  $k$  lorsque  $k$  est proche de 0. On l'appelle le mode acoustique, c'est ce mode qui est responsable de la transmission des ondes sonores.

- lorsque  $k \rightarrow 0$ , il existe une autre branche,  $\omega_+$ , telle que :

$$\omega_+^2 \sim 2C \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \quad (3.9)$$

Cette branche est considérablement éloignée en fréquence par rapport au mode acoustique, cependant, la différence tend à se réduire lorsque  $k$  augmente. Les deux atomes vibrent l'un par rapport à l'autre mais leurs centres de gravité restent fixes. Si les atomes ont des charges opposées, on peut engendrer une vibration de ce type par le champ électrique d'une onde lumineuse, c'est pourquoi cette branche est appelée branche optique [10].

Ce mode est appelé le mode optique. Le gap de fréquence situé en  $k = \frac{\pi}{2a}$  augmente avec la différence relative entre  $M_1$  et  $M_2$  :

$$\omega_+^2 = \frac{2C}{M_1} \omega_-^2 = \frac{2C}{M_2} \text{ lorsque } k = \frac{\pi}{2a} \quad (3.10)$$

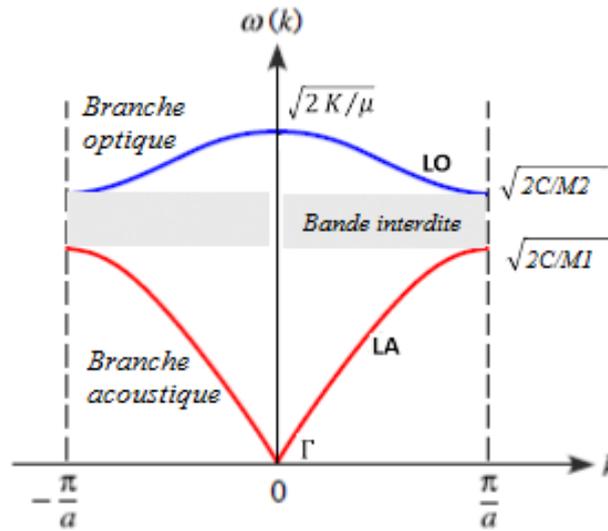


Figure 3.5 – Relation de dispersion pour une chaîne linéaire diatomique.

### 3.4.3 Cristal à 3 dimensions

On suppose un cristal parfait, périodique contenant  $N$  atomes et dont la maille élémentaire comprend  $p$  atomes. Le déplacement d'un atome  $l$  de la maille  $\alpha$  par rapport à sa position d'équilibre est désigné par un vecteur  $\vec{u}_l^\alpha$  dont les composantes sont exprimées dans un repère cartésien. L'énergie cinétique du système à  $N$  atomes s'écrit [11] :

$$T = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{N_{\text{cell}}} \sum_{l=1}^p M_l (\dot{\vec{u}}_l^\alpha)^2, \quad (3.11)$$

Où  $M_l$  est la masse de l'atome  $l$  et  $N_{\text{cell}} = N/p$  le nombre de cellules du cristal.

L'énergie potentielle  $V$  du cristal est une fonction des positions instantanées des atomes. Elle est définie par l'expression suivante :

$$V = V_0 + \varphi. \quad (3.12)$$

$V_0$  est l'énergie potentielle à l'équilibre, le terme du premier ordre en  $u_{li}^\alpha$  est nul à l'équilibre mécanique et ne figure pas dans Eq. (3.12). Le terme du second ordre  $\phi$  correspond à l'approximation harmonique et s'écrit [12] :

$$\phi = \frac{1}{2} \sum_{\alpha li} \sum_{\beta kj} u_{li}^\alpha u_{kj}^\beta \frac{\partial^2 V}{\partial u_{li}^\alpha \partial u_{kj}^\beta}, \quad (3.13)$$

$\alpha$  et  $\beta$  représentent les mailles élémentaires du cristal,  $l$  et  $k$  les atomes de la maille et  $i$  et  $j$  les coordonnées cartésiennes. Les constantes de force dans l'espace direct  $\phi_{likj}^{\alpha\beta}$  sont définies par la relation :

$$\phi = \frac{1}{2} \sum_{\alpha li} \sum_{\beta kj} \phi_{likj}^{\alpha\beta} u_{li}^\alpha u_{kj}^\beta, \quad (3.14)$$

Où

$$\phi_{likj}^{\alpha\beta} = \frac{\partial^2 V}{\partial u_{li}^\alpha \partial u_{kj}^\beta} \quad (3.15)$$

Les équations du mouvement des atomes sont déduites des équations de Lagrange [13]

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial T}{\partial \dot{u}_{li}^\alpha} + \frac{\partial V}{\partial u_{li}^\alpha} = 0 \quad (3.16)$$

Où encore :

$$M_l \ddot{u}_{li}^\alpha + \sum_{\beta kj} \phi_{likj}^{\alpha\beta} u_{kj}^\beta = 0 \quad (3.17)$$

La périodicité de la structure cristalline impose une solution de la forme :

$$u_{li}^\alpha(q) = A_{li}(q) \exp[-i\omega t + i\vec{q}\vec{R}^\alpha] \quad (3.18)$$

Avec  $A_{li}(q)$  étant l'amplitude du déplacement.

Par substitution dans le système d'équations (3.17) et multiplication par  $\exp[-i\omega t + i\vec{q}\vec{R}^\alpha]$

On obtient (pour tout  $\alpha, l, i$ ) :

$$-M_l \omega^2 A_{li}(\vec{q}) + \sum_{k=1}^P \sum_{j=1}^3 \left\{ \sum_{\beta} \phi_{likj}^{\alpha\beta} \exp[i\vec{q}(\vec{R}^\beta - \vec{R}^\alpha)] \right\} A_{kj}(\vec{q}) = 0 \quad (3.19)$$

Dans l'expression figurant entre crochets, la somme sur  $\beta$  s'effectue sur toutes les mailles du cristal. Comme les constantes de forces exprimées dans l'espace direct ne dépendent que de la distance relative entre les mailles  $\alpha$  et  $\beta$ , l'origine  $\alpha$  peut être mise égale à zéro.

On définit alors par la relation suivante les éléments de la matrice dynamique  $D_{likj}$  [14]

$$D_{likj}(\vec{q}) = \sum_{\beta} \phi_{likj}^{0\beta} \exp[i\vec{q}\vec{R}^\beta] \quad (3.20)$$

qui est une simple transformée de Fourier des constantes de forces dans l'espace réel  $\phi_{likj}^{\alpha\beta}$ .

Le système d'équations initial des mouvements des atomes de dimension  $3N$  se réduit par l'emploi des fonctions de Bloch  $u_{ii}^\alpha$  à un système à  $3p$  équations couplée :

$$\sum_{k=1}^p \sum_{j=1}^3 [M_l \omega^2 \delta_{lk} \delta_{ij} - D_{likj}(\vec{q})] A_{kj}(\vec{q}) = 0 \quad (3.21)$$

La résolution de ce système fournit les fréquences de vibration  $\omega(\vec{q})$  et les amplitudes de vibration. Le quantum d'énergie  $\hbar\omega(\vec{q})$  correspond au phonon de fréquence  $\omega(\vec{q})$ . La matrice à diagonaliser est rendue hermétique en introduisant un vecteur propre dont l'amplitude est  $a_{li} = \sqrt{M_l} A_{li}$ , ce qui conduit au système :

$$\sum_{k=1}^p \sum_{j=1}^3 \left[ \omega^2 \delta_{lk} \delta_{ij} - \frac{D_{likj}(\vec{q})}{\sqrt{M_l M_k}} \right] \sqrt{M_k} A_{kj}(\vec{q}) = 0. \quad (3.22)$$

Les forces exercées sur les atomes sont reliées aux constantes de force  $\phi_{likj}^{\alpha\beta}$  par la relation [15] :

$$F_{li}^{\alpha} = -\frac{\partial V}{\partial u_{li}^{\alpha}} = -\sum_{\beta} \sum_{k=1}^p \sum_{j=1}^3 \phi_{likj}^{\alpha\beta} u_{kj}^{\beta} \quad (3.23)$$

Où  $\phi_{likj}$  la force exercée sur l'atome  $(l, \alpha)$  dans la direction  $i$  due au déplacement de l'atome  $(k, \beta)$  dans la direction  $j$ . La relation (3.23) peut être utilisée pour calculer les constantes de force si l'on dispose des forces par rapport aux déplacements cartésiens de tous les atomes.

Pour récapituler, le calcul de phonon dans l'approximation harmonique exige de connaître, soit par le calcul ou l'expérience, les constantes de force comme point de départ. A partir des constantes de force, on peut construire la matrice dynamique pour un point  $\vec{q}$  de la zone de Brillouin. Puis, on résout l'équation aux valeurs propres et aux vecteurs propres, pour déterminer les fréquences  $\omega(\vec{q})$ . Ce procédé est répété pour chaque  $\vec{q}$  pour lequel on désire des informations sur les fréquences de phonon ou les vecteurs propres. La représentation des fréquences  $\omega(\vec{q})$  en fonction de  $\vec{q}$  constitue les courbes de dispersion.

### 3.5 Calcul des spectres des phonons à partir des Modèles phénoménologiques

Dans le traitement des vibrations du réseau cristallin par les modèles phénoménologiques, les interactions sont définies par un certain nombre de paramètres que l'on peut déterminer en les ajustant sur des grandeurs expérimentales comme la vitesse du son ou les fréquences au centre de la zone de Brillouin.

#### 3.5.1 Modèle de Born et von Karman

Le modèle de Born et von Karman [16] représente la première tentative pour calculer la dispersion des phonons dans les semi-conducteurs comme le diamant et le silicium. Dans ce modèle, les atomes sont considérés comme des sphères dures liées entre eux par des ressorts. Les constantes de rappel sont déterminées par l'expérience. Born [17] essaya de retrouver les résultats expérimentaux pour le diamant et le silicium en utilisant uniquement

une constante de force centrale  $a$  et une constante de force non centrale  $b$  entre premiers voisins. L'énergie potentielle d'un atome  $l$  peut s'exprimer par :

$$\phi = \frac{1}{4} \sum_k (a - b) |(\vec{u}_l - \vec{u}_k) \cdot \vec{r}_{lk}|^2 + \frac{1}{4} \sum_k b |\vec{u}_l - \vec{u}_k|^2 \quad (3.24)$$

Où  $k$  se rapporte aux premiers voisins de l'atome  $l$ ,  $\vec{r}_{lk}$  est un vecteur dirigé suivant la liaison entre  $l$  et  $k$ , et  $\vec{u}_l$  le vecteur déplacement de l'atome  $l$ . Les sommes s'effectuent sur les atomes voisins du site  $l$ . Ce modèle simple s'est révélé inadapté pour expliquer la dispersion des phonons acoustiques transverses (TA) en dehors du centre de la zone de Brillouin.

Par la suite le modèle de Born–von Karman, proprement dit, représente l'énergie potentielle du cristal selon l'expression suivante [18] :

$$\phi = \frac{1}{2} \sum_{ali} \sum_{\beta kj} \phi_{likj}^{\alpha\beta} u_{li}^{\alpha} u_{kj}^{\beta} \quad (3.25)$$

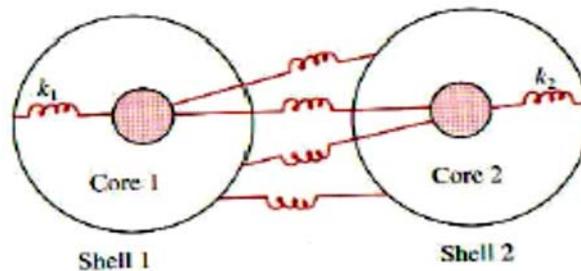
Où  $\phi_{likj}^{\alpha\beta}$  sont les constantes de force entre les atomes  $l$  et  $k$ .

Les constantes de force  $\phi_{likj}^{\alpha\beta}$ , entre deux atomes voisins quelconques, exprimées dans un repère cartésien sont regroupées sous la forme d'une matrice (3×3) appelée matrice des constantes de force. Dans de nombreuses applications, le potentiel du cristal de Born et von Karman est restreint aux premiers et deuxièmes voisins. Une autre simplification consiste à ne considérer que les interactions radiales ce qui conduit au modèle appelé central par opposition au modèle général. L'inconvénient du modèle est qu'il ne peut pas expliquer la dispersion longitudinale de la courbe  $\omega(q)$  près du bord de la zone de Brillouin.

A titre d'exemple Herman [19] a montré pour le Ge qu'en considérant les interactions jusqu'aux cinquième voisins et en utilisant 15 constantes de force, un bon accord avec les courbes de dispersion expérimentales pouvait être obtenu lorsqu'on est en présence de semi-conducteurs III-V et II-VI partiellement ioniques, la méthode de Born–von Karman a été combinée avec le modèle des ions rigides. Ce dernier a servi à étudier la dynamique des cristaux ioniques tels que les halogénures alcalins de structure NaCl [20].

### 3.5.2 Modèle de la coquille

Le modèle de la coquille proposé par Cochran [21] suppose que dans un semi-conducteur covalent comme le Ge et le Si, les électrons de valence ne sont pas fixés rigidement à l'atome lorsqu'il se déplace. Dans ce modèle l'atome est représenté par un ion rigide de cœur entouré par une coquille d'électrons de valence. La coquille peut se déplacer relativement au noyau. Cette hypothèse est à la base du modèle de la coquille représenté schématiquement sur la figure (3.6).



**Figure 3.6** – Représentation des interactions entre deux atomes déformables dans le modèle de la coquille (figure extraite de la référence [11]).

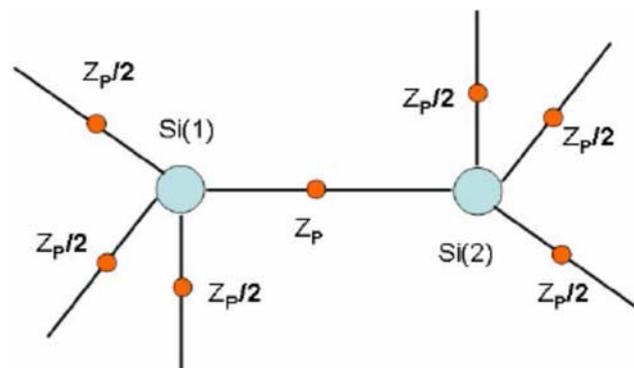
Les interactions entre les atomes à l'intérieur d'une cellule sont simplement décrites par des ressorts. Une des caractéristiques du modèle est de pouvoir inclure les interactions de Coulomb à longue portée (entre les atomes) en dotant les coquilles d'une charge. Lors du déplacement des coquilles relativement aux noyaux le modèle produit des moments dipolaires. Ces derniers sont utilisés pour simuler les interactions à longue portée.

En prenant en compte les interactions entre dipôles on peut limiter l'interaction à courte portée aux proches voisins. Dans sa version la plus simple, un minimum de cinq paramètres indépendants est nécessaire pour décrire les forces noyau-noyau, noyau-coquille et coquille-coquille pour des proches voisins [21]. Pour obtenir une reproduction satisfaisante des courbes de dispersion de phonons pour des nombreux semi-conducteurs de type diamant et zinc-blende il faut recourir à une modélisation à 14 paramètres [22]. L'inconvénient du modèle de la coquille est que la distribution des électrons de valence des semi-conducteurs à liaison tétraédrique n'est pas sphérique. Par ailleurs le modèle partage artificiellement la charge de valence entre les deux atomes impliqués dans la liaison.

Une variante du modèle de la coquille est le modèle de la coquille déformable (ou "breathing shell model") proposé par Schroder [23] et Kress [24].

### 3.5.3 Modèle de la charge de la liaison

Le modèle de la charge de liaison a été introduit d'une manière phénoménologique par Martin [25-27] dans la dynamique de réseau. Il considère la localisation d'une partie des électrons de valence au milieu de la liaison alors que les électrons restants sont considérés libres. Par rapport au modèle de la coquille, le modèle de la charge de liaison incorpore une donnée expérimentale mise en évidence par la diffraction de rayons X.



**Figure 3.7** – Illustration du modèle de la charge de liaison pour un solide à liaisons tétraédriques.

Il a été observé par Gottlicher et Wolfel [27] pour le diamant un pic de diffraction dont la présence ne peut s'expliquer que par l'hypothèse d'une charge électronique ponctuelle estimée à 0.4 électron située au milieu de la liaison. Pour le silicium, le résultat est plus direct car les contours de densité constante d'exterminés expérimentalement par rayons X montrent une accumulation de charge entre les deux atomes adjacents [28].

Par contre le maximum de la densité de charge est déplacé légèrement vers l'anion dans le cas des semi-conducteurs de type zinc-blende. Le modèle appliqué au Si est représenté schématiquement sur la figure (1.3.3). Chaque atome de Si offre quatre électrons de valence aux liaisons chimiques. Les quatre électrons de valence d'un atome de silicium sont partagés en charge de liaisons localisées et en électrons libres.

Les forces employées dans le modèle de la charge de liaison pour déterminer les fréquences de phonons sont :

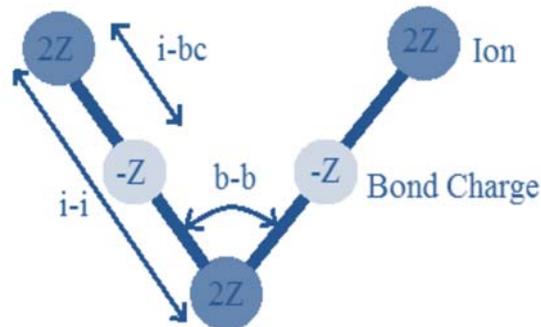
- La répulsion coulombienne entre les charges de liaison ;
- L'attraction coulombienne entre les charges de liaison et les ions, la répulsion coulombienne entre les ions ;
- Une force non coulombienne entre les ions, approximée par un ressort.

#### 3.5.4 Modèle de la charge de liaison adiabatique (ABCM)

Une amélioration du modèle connu sous le nom de modèle de la charge de liaison adiabatique (ABCM, Adiabatic Bond Charge Model) a été apportée par Weber [29-30] et Rustagi et Weber [31] pour des semi-conducteurs à structure diamant. L'amélioration incluse dans ce modèle a été de considérer les charges ponctuelles non pas localisées rigidement au milieu de la liaison, mais de leur permettre de suivre adiabatiquement le mouvement des ions comme dans le modèle de la coquille.

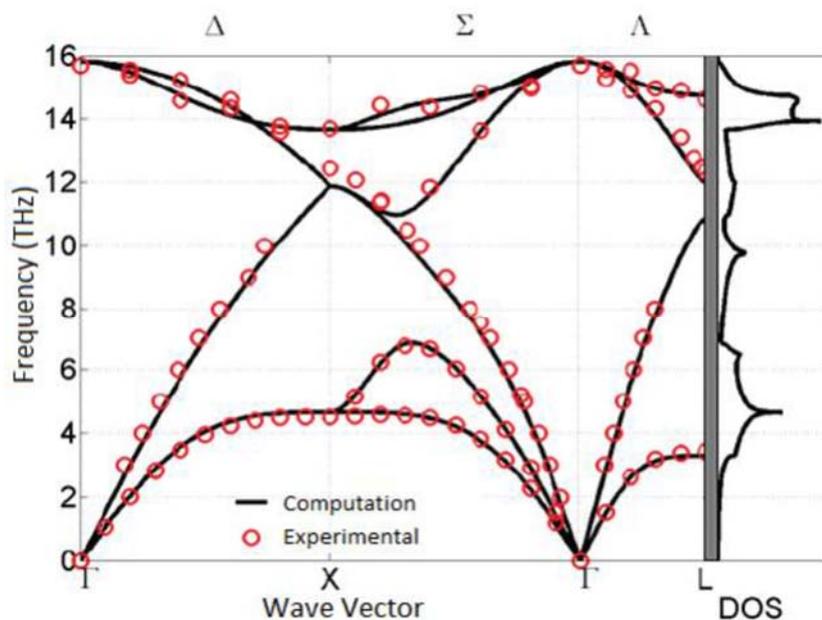
L'Adiabatic Bond Charge Model est un modèle semi-empirique qui tient compte de la décentralisation du nuage d'électron autour des ions. En effet, on voit sur la Figure 21 qu'une partie de la charge électrique du nuage électronique s'accumule au centre des liaisons interatomiques. Pour tenir compte de cette caractéristique, l'ABCM considère l'existence de pseudo-particules de charge électrique négative  $-Z$ , appelées « Bond Charge » et dont la position d'équilibre est située aux centres des liaisons interatomiques du cristal. Les ions doivent donc avoir une charge électrique positive  $2Z$  pour assurer la neutralité électrostatique du cristal. La maille élémentaire est alors composée de 6 particules : 2 ions et 4 Bond Charges.

Dans ce modèle, on considère que les particules sont soumises à 4 forces (schématisées à la Figure 3.8). Trois de ces forces sont des forces élastiques qui n'affectent que les plus proches voisins. La quatrième force est l'interaction électrostatique qui provient des charges électriques des ions et des « Bond Charges ».



**Figure 3.8** – Illustration des forces entre les ions et les Bond Charge (BC) dans l'Adiabatic Bond Charge Model. (Figure extraite de la référence [11]).

Ce modèle a été appliqué avec succès dans l'étude de la dynamique de réseau du diamant et des semi-conducteurs de type zinc-blende. Dans le cas de GaAs les résultats du modèle de Rustagi et Weber [31] sont en bon accord avec l'expérience.



**Figure 3.9** – Spectre de dispersion des phonons dans le silicium. Les courbes sont calculées avec l'Adiabatic Bond Charges Model. Les points rouges sont les valeurs expérimentales mesurées dans [32]. Cette figure est extraite de [33].

### 3.6 Calcul des spectres des phonons à partir des méthodes de premiers principes

Nous avons vu dans le chapitre précédent comment la DFT permettait de calculer l'énergie totale de l'état fondamental dans un solide périodique. Nous aimerions maintenant utiliser cette énergie totale pour le calcul des phonons. Nous relâchons l'hypothèse que les noyaux sont fixes et nous discutons le calcul des phonons par les méthodes des premiers principes. Nous dérivons d'abord la matrice dynamique et discutons de deux méthodes qui reposent sur la DFT : la méthode des petits déplacements et la théorie densité des perturbations fonctionnelles (DPFT) [1-3].

#### 3.6.1 Méthode des déplacements petit

Les dérivées secondes de l'énergie peuvent être approchées en calculant les changements dans les forces sur tous les atomes d'un petit déplacement d'un autre. En principe, cela nécessite des déplacements de  $3N$ , grâce à la symétrie ce nombre est réduit considérablement [34].

Les calculs DFT sont utilisés pour calculer les forces Hellmann-Feynman [35] sur tous les atomes. Le théorème de Hellmann-Feynman (démontré indépendamment par H. Hellmann en 1937[36] et R. Feynman en 1939 [37]) se rapporte à une dérivée de l'énergie totale d'un système dans l'état fondamental électronique, et est généralement appliqué pour calculer les forces agissant sur les atomes. Il montre que pour un système dans son état fondamental, la force sur un ion est égal à la valeur attendue de la dérivée de l'hamiltonien par rapport à cette position ionique.

$$\mathbf{F}_I = -\frac{\partial E(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_I} = -\left\langle \Psi(\mathbf{R}) \left| \frac{\partial H(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_I} \right| \Psi(\mathbf{R}) \right\rangle \quad (3.26)$$

Deux termes de l'hamiltonien dépendent des positions atomiques. Prendre la dérivée par rapport à l'atome à la position  $R_I$

$$\mathbf{F}_I = -\int n_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \frac{\partial V_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_I} d^3r - \frac{\partial E_N(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_I} \quad (3.27)$$

Où  $V_{\mathbf{R}}(r)$  est l'interaction électron-noyau donnée et  $E_N(\mathbf{R})$  est l'interaction électrostatique entre différents noyaux

$$E_N(\mathbf{R}) = \frac{e^2}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \quad (3.28)$$

Seule la densité de charge de l'état fondamental est nécessaire pour calculer de telles forces et par conséquent les forces sont calculables par tous les codes DFT courants.

Il est à noter que des supercellules construites à partir des cellules primitives contenant un nombre important d'atomes sont nécessaires pour ces calculs. L'atome déplacé est répété dans chaque supercellule. Par conséquent, la supercellule doit également être suffisamment grande de sorte que les forces sur les atomes les plus éloignés approchent de zéro et les atomes déplacés dans les supercellules n'interagissent pas.

Malheureusement, l'utilisation de supercellules est la plus grande limitation de cette méthode. Le temps informatique requis par les codes DFT est proportionnel au nombre d'électrons au cube, ce qui signifie que les grandes supercellules atteignent rapidement les limites des ordinateurs modernes.

Heureusement, il existe une autre méthode qui, bien que plus difficile à mettre en œuvre, évite les supercellules et par conséquent peut calculer des phonons à n'importe quelle valeur de  $q$  avec un effort de calcul similaire. C'est la méthode de la réponse linéaire (LR) basée sur la théorie de perturbations fonctionnelles de la densité (DFPT) [1-3].

### 3.6.2 Méthode de la réponse linéaire (LR)

#### 3.6.2.1 La théorie de la perturbation fonctionnelle de la densité

Récemment, la réponse linéaire des atomes aux champs électriques est devenue applicable pour interpréter des paramètres macroscopiques tels que les propriétés optiques linéaires, le tenseur piézoélectrique [38], les fréquences vibrationnelles et la matrice des charges effectives de Born. La Théorie des perturbations fonctionnelles de la densité (DFPT) ou théorie de la réponse linéaire (LR) pour les spectres vibrationnels partent de l'expression suivante [39-41] :

$$\frac{\partial^2 E(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_I \partial \mathbf{R}_J} = -\frac{\partial \mathbf{F}_I}{\partial \mathbf{R}_J} = \int \frac{\partial n_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_J} \frac{\partial V_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_I} d^3r + \int n_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \frac{\partial^2 V_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_I \partial \mathbf{R}_J} d^3r + \frac{\partial^2 E_{ion}(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_I \partial \mathbf{R}_J} \quad (3.29)$$

Le calcul de la dérivée seconde de l'énergie totale  $E(\mathbf{R})$  nécessite la connaissance de la densité de charge électronique à l'état fondamental  $n(r)$  de même que la réponse linéaire  $\frac{\partial n_{\mathbf{R}}(r)}{\partial \mathbf{R}_j}$  de la densité de charge due au déplacement des ions.  $V_{\mathbf{R}}(r)$  représente l'interaction électron-ion et  $E_{ion}(\mathbf{R})$  est l'interaction directe ion-ion. Ce résultat important a été établi en premier lieu par De Cicco et Johnson [39], puis par Pick et al [40]. Baroni et al [41] ont étendu le résultat à la DFT. Au sein de la DFPT, la densité de charge et la réponse linéaire de la fonction d'onde à une perturbation d'un vecteur d'onde  $q$  est donnée par un ensemble fermé d'équations qui peuvent être résolues en termes de fonctions périodiques du réseau et qui sont découplées d'équations similaires pour d'autres composantes de Fourier de la même perturbation. Seules les sommes sur les orbitales occupées sont impliquées.

Dans l'approximation dipolaire, l'intensité des modes actifs infrarouges peut être calculée en fonction des forces d'oscillateur déterminées par les charges effectives ioniques de Born  $Z^*$  et les vecteurs de déplacement [42] :

$$I(\omega) = \sum_{\alpha=1}^3 \left| \sum_{l=1}^M \sum_{\beta=1}^3 Z_{\alpha\beta}^*(l) e_{\beta}(l) \right|^2 \quad (3.30)$$

Où  $e\beta(l)$  est le vecteur propre vibrationnel normalisé du  $\omega$ -ième mode,  $\alpha$  et  $\beta$  indiquent les polarisations cartésiennes,  $l$  désigne les différents atomes du système, et  $\alpha\beta(l)$  est le tenseur de la charge effective de Born [43] du  $l$ -ième atome. Cette charge (également appelée charge transversale ou dynamique) est une quantité fondamentale reliant les champs électrostatiques du réseau cristallin à ses propriétés phononiques. Elle contient toutes les informations importantes du système telle que la structure électronique, les propriétés de liaison du système ainsi que le couplage des modes de phonons optiques longitudinal et transversal au rayonnement infrarouge externe.

### 3.7 Quantification des vibrations du réseau

La théorie ondulatoire de la lumière est incapable d'expliquer les deux phénomènes suivants :

- l'effet photoélectrique ;
- l'évolution de l'intensité rayonnée en fonction de la longueur d'onde par un corps chaud pour des longueurs d'onde dans le domaine UV.

En 1905 Albert Einstein [44] postula l'existence de quanta d'énergie (sorte de grains d'énergie lumineuse) qui seront appelés ultérieurement des photons. Dans le cadre de cette théorie particulaire d'Einstein, les rayonnements électromagnétiques, dont la lumière constitue la partie visible, transportent des quanta d'énergie appelés photons. Le photon est une particule de masse nulle, l'expression de son énergie  $E$  est :

$$E = h\nu \quad (3.31)$$

$h$ : constante de Planck,  $h = 6.626 \cdot 10^{-34}$  J.s et  $\nu$  sa fréquence en Hz.

La valeur de la quantité de mouvement du photon est donnée par l'expression :

$$p = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda} \quad (3.32)$$

Où  $\mathbf{p}$  : quantité de mouvement ( $\text{J.s.m}^{-1}$ ),  $\lambda$  : longueur d'onde de la radiation (m) et  $c$  : célérité de la lumière,  $c = 3.00 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$ . Comme l'énergie d'une onde électromagnétique est quantifiée, l'énergie d'une onde élastique est aussi quantifiée. Le quantum d'énergie d'une onde élastique est appelé phonon par analogie avec le photon. Tous les concepts s'appliquant au photon s'appliquent au phonon en particulier la dualité onde-particule.

L'énergie d'un mode élastique de pulsation  $\omega$  est :

$$\varepsilon = \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \quad (3.33)$$

Lorsque le mode est dans l'état excité caractérisé par le nombre quantique  $n$ , c'est-à-dire lorsque le mode est occupé par  $n$  phonons. Le terme  $\hbar \omega$  est l'énergie de point zéro du mode.

### 3.8 La densité d'états des phonons

La densité d'états des phonons  $g(\omega)$  représente le nombre et la répartition spectrale des phonons au sein d'un solide. Elle s'obtient en comptant le nombre de modes compris dans une calotte de sphère comprise entre les rayons  $K$  et  $K + dK$  (figure 3.12). Etant donné le très grand nombre de modes, il est possible de considérer que la répartition est continue [45].

La densité d'états qui en découle est donnée par :

$$g(\omega) = \frac{k^2(\omega)}{2\pi^2 \vartheta(n)} \quad (3.34)$$

Les mesures expérimentales de  $g(\omega)$  mettent en évidence des singularités correspondantes aux bords de zones de Brillouin et aux bandes interdites. Ces points sont appelés singularités de Van Hove [46]. Ces singularités sont visibles sur la figure (3.11). La densité d'états peut également être calculée par des méthodes numériques de type méthode ab-initio. Elle donne de précieuses informations sur la façon dont les phonons peuplent un matériau. La figure (3.11) représente la densité d'états réelle du silicium, obtenue par Al Alam [47] à partir de la méthode de la fonctionnelle densité [41].

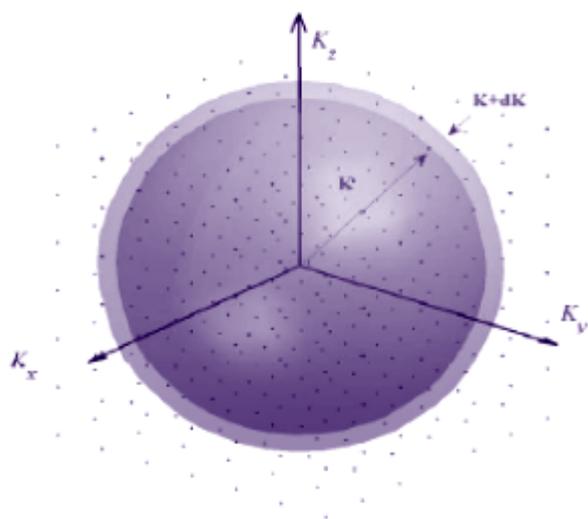


Figure 3.10 – Représentation 3D des modes contenus dans une calotte entre  $K$  et  $K + dK$

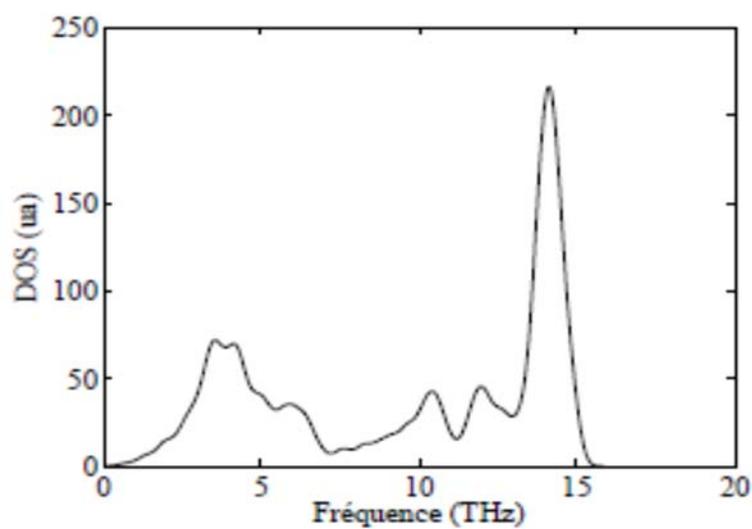


Figure 3.11 – Représentation de l'allure de la densité d'états réelle. Les ruptures de pentes sont les singularités de Van Hove [47].

### 3.9 Propriétés thermiques

#### 3.9.1 Chaleur spécifique du réseau (loi de Dulong-Petit)

La chaleur spécifique du réseau à volume constant  $C_v$  est la grandeur la plus fondamentale pour les solides. Elle est définie par [48] :

$$c_v = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v \quad (3.35)$$

Où  $u$  est la densité d'énergie associée aux vibrations du réseau. La théorie classique de la physique statistique définit la densité d'énergie  $u$  comme :

$$u = \frac{1}{V} \frac{\int H \cdot \exp(-\beta H) \cdot d\tau}{\int \exp(-\beta H) \cdot d\tau} \quad (3.36)$$

Avec  $\beta = \frac{1}{k_B T}$ ,  $k_B$  : constante de Boltzmann,  $d\tau$  : élément de volume dans l'espace des phases du cristal,  $H$  : est l'hamiltonien classique du système donné par l'expression :

$$H = \sum_R \frac{p^2(R)}{2m} + U_{\text{statique}} + U_{\text{harmonique}} \quad (3.37)$$

Le principe d'équipartition donne pour la densité d'énergie :

$$u = u_{\text{statique}} + 3nk_B T \quad (3.38)$$

La chaleur spécifique se déduit par dérivation et on obtient :

$$c_v = \frac{\partial u}{\partial T} = 3nk_B \quad (3.39)$$

Ce résultat est connu sous le nom de la loi de Dulong et Petit [49], elle affirme que la contribution à la chaleur spécifique par ion est égale à  $3k_B$ .

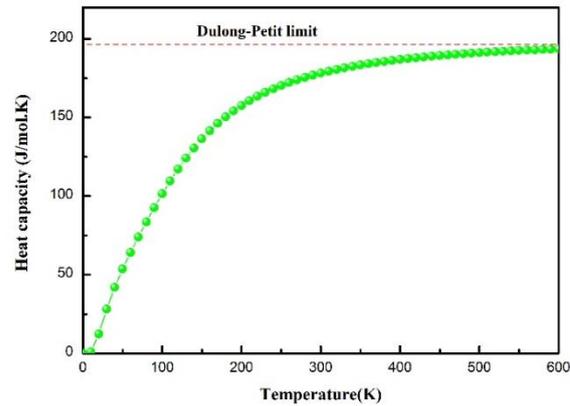


Figure 3.12 – La chaleur spécifique de CdGeP<sub>2</sub> calculé par VASP.

On remarque que :

- La chaleur spécifique expérimentale tend vers zéro lorsque T s'approche de zéro ;
- Elle n'est pas vraiment constante à haute température. Ceci est relié à la présence de termes anharmoniques dans le potentiel U, qui deviennent d'autant plus importants que la température augmente.

### 3.9.2 Contribution des phonons à l'énergie

A partir de la courbe de dispersion des phonons et la densité d'état des phonons, Les propriétés thermiques telles que la contribution des phonons à l'énergie interne  $\Delta E$ , La contribution des phonons à l'énergie libre de Helmholtz  $\Delta F$ , ainsi que l'entropie S, à la température T sont obtenues immédiatement avec les expressions connues [50] :

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta F = 3nNk_B T \int_0^{\omega_L} \ln \left\{ 2 \sinh \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right\} g(\omega) d\omega \\ \Delta E = 3nN \frac{\hbar}{2} \int_0^{\omega_L} \omega \coth \left( \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) g(\omega) d\omega \\ S = 3nNk_B T \int_0^{\omega_L} \left[ \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \coth \frac{\hbar\omega}{2k_B T} - \ln \left\{ 2 \sinh \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right\} \right] g(\omega) d\omega \end{array} \right. \quad (3.40)$$

### 3.10 Propriétés optiques dans l'infrarouge

L'interaction du champ électromagnétique avec les vibrations du réseau est obtenue comme solution simultanée des équations de Maxwell pour le rayonnement et des équations de polarisation pour le réseau.

Considérant un cristal ionique cubique, avec deux atomes par maille élémentaire, de charges  $\pm e$  et de masse respectives  $M_1$  et  $M_2$  est soumis à l'action d'une onde électromagnétique (O.E.M) dans le domaine infrarouge de pulsation  $\omega$ . Les photons de l'O.E.M vont être absorbés et créer des phonons optiques de même énergie et de même vecteur d'onde (conservation de la quantité de mouvement et de l'énergie). La longueur d'onde est très grande devant le paramètre du réseau, le vecteur d'onde est très petit devant les dimensions de la première zone de Brillouin. Le champ électrique de l'onde va engendrer des vibrations transversales des ions du cristal avec un vecteur d'onde  $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{0}$ .

Les équations de mouvement des ions s'obtiennent à partir de l'éq. (3.5) en ajoutant le terme  $\pm e\mathbf{E}$  et en mettant  $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ .

$$\begin{cases} -\omega^2 M_1 u = 2C(v - u) + eE \\ -\omega^2 M_2 v = 2C(u - v) - eE \end{cases} \quad (3.41)$$

On pose :

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}$$

et

$$\omega_T = \frac{2C}{\mu}$$

On obtient alors :

$$u - v = \frac{\frac{eE}{\mu}}{\omega_T^2 - \omega^2} \quad (3.42)$$

$\omega_T$ : pulsation des oscillations transversales optiques du cristal.

Cette équation induit un phénomène de résonance (comme toutes les oscillations forcées mécaniques, électriques, etc.) pour  $\omega = \omega_T$ .

Le moment dipolaire induit par le champ électrique est donné par :

$$\vec{p} = (u - v)\vec{E} \quad (3.43)$$

La polarisation diélectrique  $\mathbf{P}$  est, par définition, le moment dipolaire par unité de volume :

$$P = Ne(u - v) = \frac{Ne^2/\mu}{\omega_T^2 - \omega^2} E \quad (3.44)$$

$N$  : étant le nombre de cations, qui est aussi le nombre d'anions, par unité de volume.

L'équation (3.44) conduit à une permittivité diélectrique de la forme [51] :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon(\infty) + \frac{\omega_T^2}{\omega_T^2 - \omega^2} \times [\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)] \quad (3.45)$$

Où

$\varepsilon(0)$  : la permittivité diélectrique statique ;

$\varepsilon(\infty)$  : la permittivité diélectrique à haute fréquence.

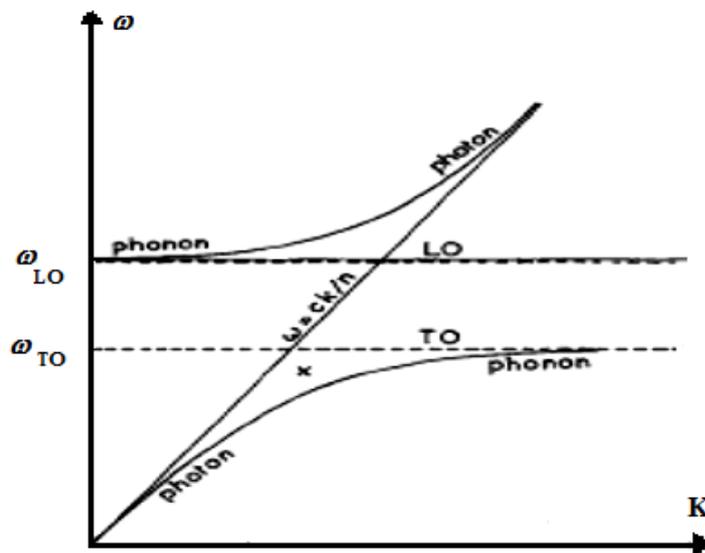
Les O.E.M de fréquence  $\omega_T < \omega < \omega_L$  ne peuvent pas se propager dans le cristal mais seront réfléchies à la surface.

On remarque, d'après la figure 3.12, que :

- La branche inférieure est pour de faibles  $k$  une onde optique, et pour de grands  $k$  une onde de vibration de réseau à la fréquence  $\omega$  ;
- La branche supérieure représente une vibration du réseau aux faibles  $k$  et une onde optique pour des  $k$  élevés.

- Le fait qu'il n'y a pas de solutions transverses pour des fréquences entre 0 et  $\omega$ , implique qu'il y a une bande de fréquences interdite comprises entre 0, et  $\omega$ , dans laquelle il est impossible de transmettre de l'énergie à travers le cristal. Cette bande optique interdite apparaît expérimentalement comme une région de haute réflectivité pour tous les cristaux ioniques.

En pratique, les différents paramètres de l'expression (3.45) sont obtenus expérimentalement pour chaque matériau [52].



**Figure 3.13** – Représentation simultanée des modes électromagnétiques et des ondes de vibration du réseau cristallin extrait de l'article de M. Born and K. Huang, Dynamical theory of crystal lattices [51].  
x : région de couplage serré entre la lumière et les modes normaux du réseau.

### 3.11 Les limites de l'approximation harmonique

Le cristal harmonique est assez différent d'un vrai cristal car :

- Les phonons sont indépendants (pas d'interactions phonon-phonon) ;
- Durée de vie des phonons infinie ;
- Conductivité thermique infinie ;
- Pas de dilatation thermique ( $V=\text{constant}$ ).

### 3.12 Au-delà de la théorie harmonique, l'approximation quasi-harmonique

L'approximation harmonique est un outil très performant pour étudier les excitations dans les solides. En général, l'hypothèse que les ions restent proches de leurs positions d'équilibre est valable dans la plupart des matériaux en dessous de leurs points de fusion. Des exceptions existent et nous comptons parmi elles les cristaux quantiques comme le H<sub>2</sub> et D<sub>2</sub> solide [53]. En dépit de ses qualités fascinantes, l'approximation harmonique souffre de son incapacité à expliquer des phénomènes assez courants comme l'expansion thermique des matériaux. Il est intéressant de montrer la raison de cette défaillance du modèle.

Si le système étudié présente une expansion thermique, il faut appliquer une pression dépendante de la température pour maintenir le volume constant. Nous nous proposons de calculer cette pression à part des énergies d'excitation du système.

$$p = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \quad (3.46)$$

Cette relation thermodynamique relie la pression  $p$  à l'énergie libre  $F = U - T.S$ .

L'énergie interne étant une fonction directe des énergies d'excitation, nous avons atteint notre but si nous parvenons à exprimer l'entropie en fonction de l'énergie interne. Ceci est possible en exploitant la relation suivante :

$$C_V = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (3.47)$$

Nous obtenons

$$p = - \frac{\partial}{\partial V} \left( U - T \int_0^T \frac{dT'}{T'} \frac{\partial}{\partial T'} U(T', V) \right) \quad (3.48)$$

Cette expression nous permet de calculer la pression si nous connaissons la façon dont l'énergie interne  $U$  dépend de la température et du volume.

Dans l'approximation harmonique, celle-ci est donnée par :

$$U = U_{\text{eq}} + \frac{1}{2} \sum_{\vec{k},j}^{BZ,3r} \hbar\omega_j(\vec{k}) + \sum_{\vec{k},j}^{BZ,3r} \frac{\hbar\omega_j(\vec{k})}{\exp(\beta\hbar\omega_j(\vec{k})) - 1} \quad (3.49)$$

La pression se calcule par conséquent comme :

$$p = -\frac{\partial}{\partial V} \left\{ U_{\text{eq}} + \frac{1}{2} \sum_{\vec{k},j}^{BZ,3r} \hbar\omega_j(\vec{k}) \right\} - \hbar \left\{ \sum_{\vec{k},j}^{BZ,3r} \frac{1}{\exp(\beta\hbar\omega_j(\vec{k})) - 1} \left( \frac{\partial}{\partial V} \omega_j(\vec{k}) \right) \right\} \quad (3.50)$$

Le premier terme dans cette équation est indépendant de la température et ne nous intéresse pas dans le contexte de l'expansion thermique. Le second terme est une somme sur les dérivées des fréquences des modes par rapport au volume. Chaque contribution est pondérée par le facteur d'occupation. Plus la fréquence d'un mode change avec le volume plus celui-ci contribue à la pression. Le fait que la pression nécessaire pour maintenir le système à volume constant ne change pas avec la température implique selon :

$$\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = - \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T^{-1} \quad (3.51)$$

Qu'un système harmonique ne possède pas d'expansion thermique. Du fait que l'approximation harmonique est incapable de rendre compte de cette expansion, nous avons besoin d'une extension. L'expansion thermique [54] s'exprime par le coefficient d'expansion :

$$\alpha = \frac{1}{L} \left( \frac{\partial L}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{3V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{3B} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (3.52)$$

avec

$$B = -V \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \quad (3.53)$$

$B$  est le module de compressibilité.

Le fait que les valeurs typiques des coefficients d'expansion  $\alpha$  soient relativement petites dans les solides (de l'ordre de  $10^{-4}$  à  $10^{-6}$   $\text{K}^{-1}$ ), implique que l'expansion thermique peut être considérée comme une petite perturbation. On parlera dans ce cas d'approximation quasi-harmonique [55]. Dans ce cas, l'Hamiltonien reste identique à l'Hamiltonien harmonique :

$$\mathbf{H} = \sum_{\vec{k}} \sum_{j=1}^{3r} \hbar \omega_j(\vec{k} | V) \left( \mathbf{a}_j^+(\vec{k}) \mathbf{a}_j(\vec{k}) + \frac{1}{2} \right) \quad (3.54)$$

avec la seule différence que les fréquences dépendent maintenant explicitement du volume.

Ce résultat nous permet de calculer la dérivée de la pression par rapport à la température à volume constant en utilisant l'expression :

$$\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = -\hbar \sum_{\vec{k}, j}^{Bz, 3r} \left( \frac{\partial}{\partial T} n_j(\vec{k}) \right) \left( \frac{\partial}{\partial V} \omega_j(\vec{k}) \right) \quad (3.55)$$

Nous rappelant que la contribution d'un mode harmonique à la chaleur spécifique est donnée par l'expression suivante :

$$c_v(j, \vec{k}) = \frac{\hbar \omega_j(\vec{k})}{V} \left( \frac{\partial}{\partial T} n_j(\vec{k}) \right) \quad (3.56)$$

- Nous obtenons pour les coefficients d'expansion thermique :

$$\alpha = \frac{1}{3B} \sum_{\vec{k}, j}^{Bz, 3r} \gamma_j(\vec{k}) c_v(j, \vec{k}) \quad (3.57)$$

avec

$$\gamma_j(\vec{k}) = \frac{V}{\omega_j(\vec{k})} \frac{\partial \omega_j(\vec{k})}{\partial V} = - \frac{\partial (\hbar \omega_j(\vec{k}))}{\partial (\text{Ln} V)} \quad (3.58)$$

Les paramètres de Grüneisen  $\gamma_j(\vec{k})$  [55] représentent le changement relatif de la fréquence des oscillateurs par rapport au volume du système. Ces paramètres sont en général de l'ordre de l'unité. Des paramètres Grüneisen négatifs s'obtiennent quand les fréquences augmentent avec le volume. Des modes de ce type peuvent, si leur influence n'est pas compensée par d'autres modes à comportement normal, produire une contraction du système avec la température. Les matériaux à expansion thermique négative ont reçu beaucoup d'attention ces dernières années à cause de leurs applications technologiques potentielles.

Les paramètres de Grüneisen peuvent être calculés sans avoir recours à un traitement de perturbation. Deux approches sont possibles :

- Soit on détermine la dépendance des phonons par rapport au volume grâce à des calculs *ab initio* [56] ;
- Soit à partir de champs de forces dans le cadre des modèles de dynamique de réseau [57].

Dans les deux cas la procédure consiste à faire d'abord varier le volume en changeant les constantes de maille on équilibre, ensuite la structure pour déterminer les positions des atomes en fonction du volume. Connaissant les positions d'équilibre, on peut déterminer les fréquences des phonons.

### 3.13 Conclusion

Les principales méthodes phénoménologiques ont été évoquées en mettant l'accent sur les aspects physiques qui ont été pris en compte lors de leur établissement. Ce rappel à montrer comment la modélisation a trouvé l'accord avec l'expérience face à la diversité des situations rencontrées.

Bien que les constantes de force soient obtenues à partir d'un calcul *ab initio*, les propriétés vibrationnelles sont toujours obtenues par la résolution de la matrice dynamique classique. Celle-ci est construite soit avec les constantes de force calculées dans l'espace direct comme dans la méthode des petits déplacements, soit avec des constantes de force exprimées directement dans l'espace réciproque comme dans la méthode de la réponse linéaire. Si la priorité est donnée à la connaissance des constantes de force, la méthode des petits déplacements convient mieux dans le cas d'un alliage semi-conducteur que la réponse

linéaire. La réponse linéaire est intéressante pour obtenir dans une même exploitation numérique toutes les grandeurs physiques qui en dépendent. Les deux méthodes conduisant au calcul des spectres de phonons. Nous utilisons dans notre travail indifféremment l'une ou l'autre méthode selon la grandeur physique à traiter.

## References

- [1] MOREIRA, E., BARBOZA, C. A., ALBUQUERQUE, E. L., et al. Vibrational and thermodynamic properties of orthorhombic  $\text{CaSnO}_3$  from DFT and DFPT calculations. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2015, vol. 77, p. 85-91.
- [2] LIN, Tingting, LIU, Xiang-Yang, et HE, Chaobin. Calculation of infrared/raman spectra and dielectric properties of various crystalline poly (lactic acid) s by density functional perturbation theory (DFPT) method. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2012, vol. 116, no 5, p. 1524-153
- [3] DAL CORSO, Andrea, PASQUARELLO, Alfredo, et BALDERESCHI, Alfonso. Density-functional perturbation theory for lattice dynamics with ultrasoft pseudopotentials. *Physical Review B*, 1997, vol. 56, no 18, p. R11369.
- [4] MCEVOY, Joe et ZARATE, Oscar. Le principe d'incertitude. In : *La théorie quantique en images*. EDP Sciences, 2021. p. 156-156.
- [5] ASHCROFT, Neil William et MERMIN, N. David. *Physique des solides*. EDP sciences, 2012.
- [6] KITTEL, Charles. *Physique de l'état solide*. 1983.
- [7] CAZAUX, Jacques. *Initiation à la physique du solide*. 1981.
- [8] MARADUDIN, Alexei A., MONTROLL, Elliott Waters, WEISS, George Herbert, et al. *Theory of lattice dynamics in the harmonic approximation*. New Yor: Academic press, 1963.
- [9] G. P. Srivastava., *The Physics of Phonons.*, Adam Hilder (IOP Publishing Ltd), New York., 1990.
- [10] BALKANSKI, M., NUSIMOVICI, M., et LE TOULLEC, R. Intéraction du champ de rayonnement avec des phonons simples et multiples dans les structures du type Wurtzite et Blende. *Journal de Physique*, 1964, vol. 25, no 3, p. 305-316.
- [11] P. Y. Yu et M. Cardona, *Fundamentals of semiconductors, Physics and Materials Properties*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg edition, 1996.
- [12] JOHNSON (F.), *Proc. Phys. Soc.*, London, 1959, 73, 265.

- [13] NIELSE, NIELS et KØBENHAV, n. équations de lagrange. 1924.
- [14] LYDDANE (R. H.), SACHS (R. G.) et TELLER (E.), Phys. Rev., 1941, 59, 673.
- [15] DICKEY, J. M. et PASKIN, Arthur. Computer simulation of the lattice dynamics of solids. Physical Review, 1969, vol. 188, no 3, p. 1407.
- [16] M. Born, Ann. Phys., Leipzig. 44, 605 (1914).
- [17] M. Born et K. Huang, Dynamical Theory of Crystal Lattices, (Oxford University Press), 1954.
- [18] COWLEY, E. R. A Born–von Karman Force Constant Model for Aluminum. Canadian Journal of Physics, 1974, vol. 52, no 17, p. 1714-1715.
- [19] F. J. Herman, J. Phys. Chem. Solids 8, 405 (1959).
- [20] K. Kunc, Ann. Phys., Paris 8, 22 (1973-74).
- [21] W. Cochran, Proc. R. Soc. A 253, 260 (1959).
- [22] J. L. T. Waugh et G. Dolling, Phys. Rev. 178, 1349 (1963).
- [23] U. Schroder, Solid State Commun. 4, 347 (1966).
- [24] W. Kress, Phys. Status. Solidi b 49, 239 (1972).
- [25] R. M. Martin, Phys. Rev. 186, 871 (1969).
- [26] J. Noolandi, Phys. Rev. B 10, 2494 (1974).
- [27] S. Gottlicher et E. Wolfel, Z. Elektrochem 63, 891 (1959).
- [28] C. Herring et E. Vogt, Phys. Rev 101, 944 (1955).
- [29] W. Weber, Phys. Rev. Lett. 33, 371 (1974).
- [30] W. Weber, Phys. Rev. B. 15, 4789 (1977).
- [31] K. C. Rustagi et W. Weber, Solid State Commun. 18, 673 (1976).
- [32] Kulda, D. Strauch, P. Pavone, and Y. Ishii, “Inelastic-neutron-scattering study of phonon eigenvectors and frequencies in Si,” Phys. Rev. B, vol. 50, no. 18, p. 13347, 1994.
- [33] A. Valentin, J. Sée, S. Galdin-Retailleau, and P. Dollfus, “Study of phonon modes in silicon nanocrystals using the adiabatic bond charge model,” J. Phys. Condens. Matter, vol. 20, no. 14, p. 145213, Apr. 2008.
- [34] KETTLE, Sidney FA. Symmetry and structure: readable group theory for chemists. John Wiley & Sons, 2008.
- [35] DI VENTRA, Massimiliano et PANTELIDES, Sokrates T. Hellmann-Feynman theorem and the definition of forces in quantum time-dependent and transport problems. Physical Review B, 2000, vol. 61, no 23, p. 16207.
- [36] H. Hellmann, Einführung in die Quantenchemie (Deuticke, 1937).
- [37] R. Feynman, Phys. Rev. 56, 340 (1939).

- [38] DE GIRONCOLI, Stefano, BARONI, Stefano, et RESTA, Raffaele. Piezoelectric properties of III-V semiconductors from first-principles linear-response theory. *Physical review letters*, 1989, vol. 62, no 24, p. 2853.
- [39] P. D. D. Cicco et F. A. Johnson, Proc. R. Soc. London, Ser. A 310, 111 (1969).
- [40] R. Pick, M. H. Cohen et R. M. Martin, Phys. Rev. B 1, 910 (1970).
- [41] GIANNOZZI, Paolo et BARONI, Stefano. Vibrational and dielectric properties of C60 from density-functional perturbation theory. *The Journal of chemical physics*, 1994, vol. 100, no 11, p. 8537-8539.
- [42] COLONNA, Anne. Polarisation ultrarapide et mouvements vibrationnels dans la bactériorhodopsine étudiés par spectroscopie cohérente d'émission infrarouge. 2005. Thèse de doctorat. Ecole Polytechnique X.
- [43] WANG, Cheng-Zhang, YU, Rici, et KRAKAUER, Henry. Polarization dependence of Born effective charge and dielectric constant in KNbO<sub>3</sub>. *Physical Review B*, 1996, vol. 54, no 16, p. 11161.
- [44] EINSTEIN, Albert. On a heuristic point of view concerning the production and transformation of light. *Annalen der Physik*, 1905, vol. 17, no 132, p. 1-16.
- [45] MAO, H. K., XU, J., STRUZHUKIN, V. V., et al. Phonon density of states of iron up to 153 gigapascals. *Science*, 2001, vol. 292, no 5518, p. 914-916.
- [46] HODGES, C. H. Van Hove singularities and continued fraction coefficients. *Journal de Physique Letter's*, 1977, vol. 38, no 9, p. 187-189.
- [47] P. Al Alam. Interactions phonon-phonon et effets sur la structure de bande. PhD thésis, LEMTA et IJL, Université de Lorraine, Nancy, FRANCE, (2014).
- [48] CHAMPIER, g. et TOUSSAINT, g. Dynamique des reseaux hexagonaux compacts spectres des frequences de vibration. in : *lattice dynamics*. pergamon, 1965. p. 119-127.
- [49] OUDET, XAVIER. Le corps noir et la loi de Dulong et Petit. In : *Annales de la Fondation Louis de Broglie. Conservatoire national des arts et métiers*, 2004. p. 733.
- [50] Hou, H. J., Zhu, H. J., Li, S. P., Li, T. J., Tian, L., & Yang, J. W. (2017). *Structural, dynamical and thermodynamic properties of CdXP<sub>2</sub> (X = Si, Ge) from first principles*. *Indian Journal of Physics*, 92(3), 315–323.
- [51] BORN, Max, HUANG, Kun, et LAX, M. Dynamical theory of crystal lattices. *American Journal of Physics*, 1955, vol. 23, no 7, p. 474-474.
- [52] E.D. Palik, Handbook of Optical Constants of Solids (Academic Press, Boston, 1991).

[53] JEAN-LOUIS, M. et VU, H. Appareillage pour l'étude en spectroscopie infrarouge de solides moléculaires sous haute pression (12 kbars) et a très basses températures (4, 2° K et 2° K). *Revue de Physique Appliqué*, 1972, vol. 7, no 2, p. 89-94.

[54] COUTERNE, J. G. et CIZERON, G. Determination des coefficients principaux d'expansion thermique du Zr  $\alpha$ . *Journal of Nuclear Materials*, 1966, vol. 20, no 1, p. 75-82.

[55] NATH, Pinku, PLATA, Jose J., USANMAZ, Demet, *et al.* High-throughput prediction of finite-temperature properties using the quasi-harmonic approximation. *Computational Materials Science*, 2016, vol. 125, p. 82-91

[56] K. SCHMALZL, D. STRAUCH, and H. SCHOBER, *Phys. Rev. B* **68**, 144301 (2003).

[57] R. MITTAL, S.L. CHAPLOT, H. SCHOBER, and T.A. Mary, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4692 (2001).

---

# Résultats et discussions

*“La qualité n'est jamais un accident ; c'est toujours le résultat d'un effort intelligent.”*

*De John Ruskin*

Cette partie résume nos résultats d'étude des propriétés structurales, élastiques, électroniques, optiques, vibrationnelles en infrarouge et thermodynamique des composés  $\text{CdGeP}_2$ ,  $\text{CdSiP}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ ,  $\text{LiGaTe}_2$  et  $\text{LiAlTe}_2$  répartis en six chapitres avec leurs interprétations.

---

# Propriétés structurales

## 4. A. 1 Introduction

Les matériaux chalcopyrites ternaires  $\text{CdXP}_2$  ( $X = \text{Ge}, \text{Si}$ ),  $\text{LiXTe}_2$  ( $X = \text{Ga}, \text{Al}$ ) et quaternaire  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$  ont attiré une attention scientifique considérable ces dernières années en raison de leurs applications prometteuses dans les domaines de l'optoélectronique, du photovoltaïque et de l'optique non linéaire (NLO) [1-3]. Ils sont largement utilisés dans les cellules solaires, les oscillateurs paramétriques optiques, les diodes électroluminescentes et les détecteurs infrarouges [4-6].

Dans ce chapitre, nous allons utiliser la théorie fonctionnelle de la densité pour déterminer les propriétés structurales des composés  $\text{CdXP}_2$  ( $X = \text{Ge}, \text{Si}$ ),  $\text{LiXTe}_2$  ( $X = \text{Ga}, \text{Al}$ ) et  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$  à  $P = 0$  GPa et sous l'effet de pression hydrostatique. Les résultats de ce chapitre seront très utiles pour la suite de l'étude.

### 4. A. 2 Détails de calculs

Les propriétés structurales ont été réalisées à l'aide du code VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) [7-9] dans le cadre de la théorie de la densité fonctionnelle (DFT). Tous les calculs ont été effectués dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé (GGA) avec la fonction de corrélation d'échange développée par Perdew et al. Etant donné que la GGA surestime les paramètres de maille, on a fait recours à une autre approximation, celle de PBEsol [10]. Evidemment, cette dernière approche est le meilleur choix pour calculer les paramètres de maille et décrit bien la corrélation à courte portée [11].

L'énergie de coupure à base d'ondes planes a été fixé à 560 eV et la zone de Brillouin a été échantillonnée de  $8 \times 8 \times 8$  K points par la méthode de Monkhorst et Pack [12]. L'énergie totale du système a été calculée avec une grande précision avec un critère de convergence de  $10^{-8}$  eV/atome. La relaxation atomique a été arrêtée lorsque les forces ioniques Hellmann-Feynman [13] sont devenues inférieures à  $10^{-3}$  eV/Å. Le **Tableau (4. A. 1)** donne une idée sur la configuration électronique de chacun des éléments Cd, Ge, P, Si, Li, Ga, Al, Te et Cu constituant les composées étudiées.

**Tableau 4. A. 1.** Configuration électronique pour les éléments Cd, Ge, P, Si, Li, Ga, Al, Te et Cu constituant les composées étudiées [14].

A atomique	Atome	Configuration électronique
48	Cadmium ( <i>Cd</i> )	[Kr] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup>
32	Germanium ( <i>Ge</i> )	[Ar] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>2</sup>
15	Phosphore ( <i>P</i> )	[Ne] 3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup>
14	Silicium ( <i>Si</i> )	[Ne] 3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>
3	Lithium ( <i>Li</i> )	[He] 2s <sup>1</sup>
31	Gallium ( <i>Ga</i> )	[Ar] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>1</sup>
13	Aluminium ( <i>Al</i> )	[Ne] 3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup>
52	Tellure ( <i>Te</i> )	[Kr] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>4</sup>
29	Cuivre ( <i>Cu</i> )	[Ar] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup>

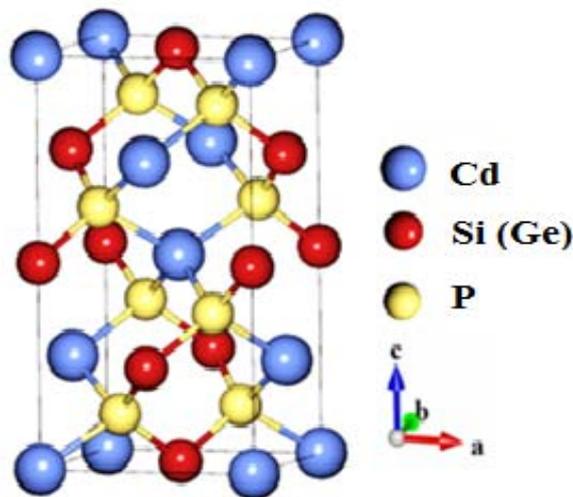
### 4. A. 3 Propriétés structurales à pression nulle ( $P=0$ GPa)

#### A) Composées $CdXP_2$ ( $X = Ge, Si$ )

Les composés ternaires  $CdGeP_2$  et  $CdSiP_2$  se cristallisent généralement dans la structure de chalcopyrite tétragonale à base centrée (bct) [15]. Le groupe d'espace de la phase chalcopyrite est  $I42d$  (n° 122) [16]. Les atomes Cd, Ge (Si) et P occupent les sites de *Wyckoff* de 4a, 4b et 8d respectivement [17]. La structure de la chalcopyrite (**Figure 4. A. 1**) est déduite de celle de la sphalérite (Zinc-blende) avec un arrangement spécifique en remplaçant les sous-réseaux cationiques par deux espèces atomiques différentes. En général, la structure de la chalcopyrite est caractérisée par trois paramètres structuraux : les constantes de réseau  $a$  et  $c$ , ainsi que le paramètre de déplacement d'anions sans dimension  $u$  défini par la relation suivante [18] :

$$u = 0.25 + (d_{II-V}^2 - d_{IV-V}^2) / a^2 \quad (4. A. 1)$$

Où  $d_{II-V}$  et  $d_{IV-V}$  : sont les longueurs de liaison entre les atomes des groupes correspondants. Dans une structure idéale de chalcopyrite :  $\gamma = c/a = 2.0$  et  $u = 0.25$ .



**Figure 4. A. 1** – Structure tétragonale (bct) de type Chalcopyrite de  $CdXP_2$  ( $X= Ge, Si$ ).

Les propriétés structurales de l'état fondamental de chaque matériau dans la phase chalcopyrite tétragonale (phase la plus stable), ont été obtenues en minimisant l'énergie totale par rapport au volumes des cellules unitaires autour du volume d'équilibre  $V_0$ . Les résultats trouvés sont ensuite ajustés à une équation d'état semi empirique. Dans le présent travail nous avons adopté l'équation de Birch-Murnaghan [19] qui est donnée par l'expression suivante :

$$E(V) = E_0 + \left[ \frac{B_0 V}{B'_0(B'_0 - 1)} \right] \cdot \left[ B'_0 \left( 1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - 1 \right] \quad (4.A. 2)$$

Où  $E_0$ ,  $B_0$  et  $V_0$  sont respectivement l'énergie totale, le module de compressibilité et le volume d'équilibre.

Le module de compressibilité  $B_0$  est déterminé au minimum de la courbe  $E(V)$  par la relation suivante [20] :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (4.A. 3)$$

La figure 4. A. 2 représente la variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille conventionnelle des composés  $\text{CdGeP}_2$  et  $\text{CdSiP}_2$  respectivement.

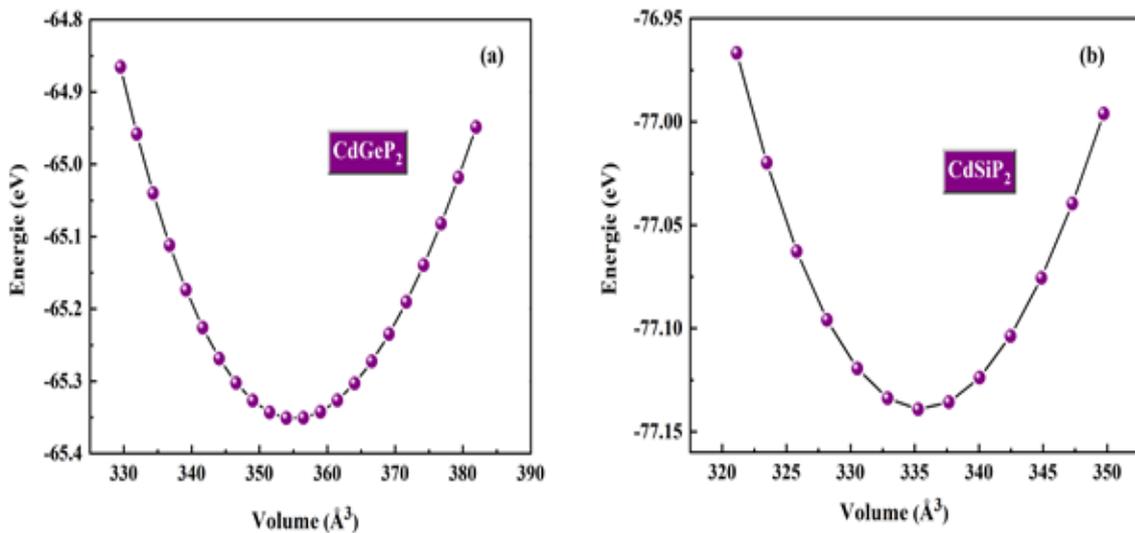


Figure 4. A. 2 – Variation de l'énergie totale en fonction du volume de  $\text{CdXP}_2$  (X = Ge, Si).

Les constantes optimisées telles que les paramètres de réseau  $a$  ( $c$ ), le rapport axial  $c/a$ , le paramètre interne  $u$ , le module de compressibilité  $B_0$  et le volume d'équilibre  $V_0$  sont récapitulés dans le **Tableau 4. A. 2**, ainsi que les résultats expérimentaux et théoriques disponibles.

Les résultats obtenus de nos calculs par la GGA-PBESol de ces paramètres pour le composé CdGeP<sub>2</sub> sont très proches des travaux expérimentaux [23] avec des erreurs relatives de l'ordre de 0.28%, 0.72%, 1.77% respectivement pour  $a$ ,  $c$  et  $u$ . Pour ce qui concerne le composé CdSiP<sub>2</sub>, les valeurs calculées de ces paramètres montrent un accord raisonnable avec celles calculées théoriquement par [24] avec des erreurs relatives estimées de 0.44%, 0.09% et 1.55% pour les paramètres  $a$ ,  $c$  et  $u$  respectivement.

**Tableau 4. A. 2** Paramètres de maille  $a$  ( $c$ ) (en unité Å), rapport axial  $c/a$ , volume de la maille conventionnelle  $V_0$ (Å<sup>3</sup>), Paramètre interne  $u$  et module de compressibilité  $B_0$  pour les matériaux CdXP<sub>2</sub> (X = Ge, Si).

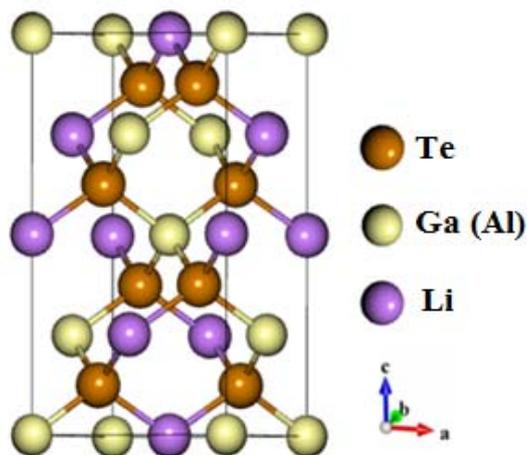
Matériaux	Méthode	$a$	$C$	$c/a$	$V$	$u$	$B_0$
<b>CdGeP<sub>2</sub></b>	Nos Cal. (GGA-PBESol)	5.722	10.843	1.895	355.01	0.277	73.15
	Réf. [20]	5.680	11.110	1.956	358.44	0.262	72.8
	Réf. [21]	5.815	11.007	1.893	372.23	0.278	65.2
	Exp. Réf. [22]	5.740	10.776	1.878	355.04	0.282	-
	Exp. Réf. [23]	5.738	10.765	1.876	354.43	0.282	-
<b>CdSiP<sub>2</sub></b>	Nos Cal. (GGA-PBESol)	5.651	10,506	1.859	335.50	0.295	82.46
	Réf. [24]	5.676	10.496	1.849	338.15	0.294	80.99
	Réf. [25]	5.699	10.475	1.838	340.28	0.292	83
	Exp. Réf. [26]	5.679	10.426	1.836	336.52	0.297	97 <sup>a</sup>
	Exp. Réf. [27]	5.680	10.431	1.836	336.53	0.293	-

<sup>a</sup> Ref. [37].

Pour ce qui concerne les valeurs du module de compressibilité  $B_0$  pour les deux composés CdGeP<sub>2</sub> et CdSiP<sub>2</sub>, on voit clairement l'accord entre nos valeurs calculées et celles calculées théoriquement par **Réf. [20]** et **Réf. [25]**, respectivement.

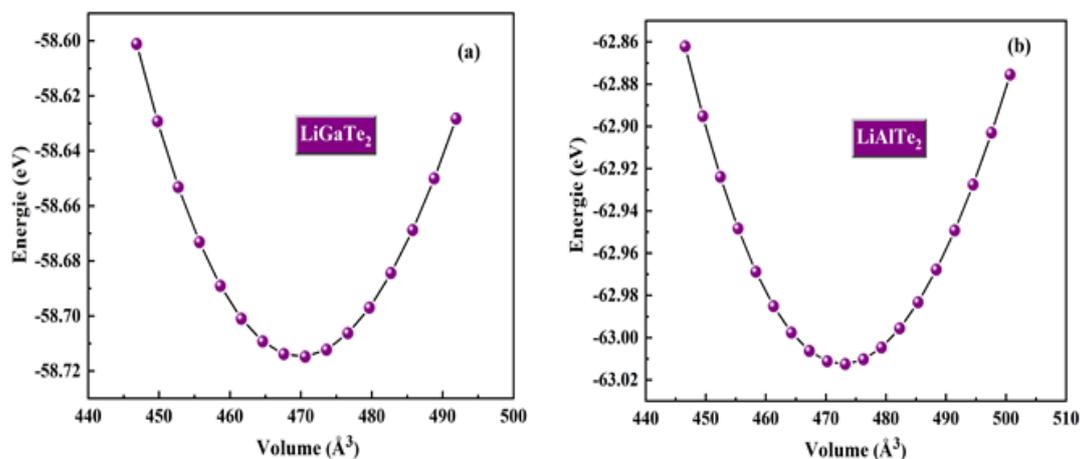
### B) Composées $\text{LiXTe}_2$ ( $X = \text{Ga}, \text{Al}$ )

Les composés  $\text{LiGaTe}_2$  et  $\text{LiAlTe}_2$  cristallisent dans la même structure que celle des matériaux  $\text{CdGeP}_2$  et  $\text{CdSiP}_2$ . La maille conventionnelle de ces composées contient 16 atomes (quatre atomes de type Li, quatre atomes de type Ga (Al) et huit atomes de type Te). Les atomes de Ga (Al) occupent les positions (0, 0, 0), Li occupent les positions (0, 0, 0.5) et les atomes de Te occupent les positions ( $u, 0.25, 0.125$ ), comme le montre la **Figure 4. A. 2**.



**Figure 4. A. 3** – Structure tétragonale (bct) de type Chalcopyrite de  $\text{LiXTe}_2$  ( $X = \text{Ga}, \text{Al}$ ).

La **Figure 4. A. 4** représente les variations de l'énergie totale en fonction du volume pour les composées  $\text{LiXTe}_2$  ( $X = \text{Ga}, \text{Al}$ ).



**Figure 4. A. 4** – Variation de l'énergie totale en fonction du volume de  $\text{LiXTe}_2$  ( $X = \text{Ga}, \text{Al}$ ).

Dans le tableau 4. A. 3, nous avons reporté nos valeurs calculées des constantes de réseau optimisée  $a(c)$  (en unité Å), la distorsion tétragonale ( $c/a$ ), le volume de la maille conventionnelle  $V(\text{Å}^3)$ , le paramètre interne  $u$  et le module de compression  $B_0$  (GPa) pour les composés LiGaTe<sub>2</sub> et LiAlTe<sub>2</sub> ainsi que le résultats théoriques et expérimentaux disponibles.

Les constantes de réseau  $a$  et  $c$  pour le LiGaTe<sub>2</sub> et LiAlTe<sub>2</sub> sont un peu plus grandes que celles des données expérimentales [31, 32] et [34, 35] respectivement, du fait que la GGA surestime légèrement les constantes de réseau. Pour corriger cette déviation, on a fait recours à une autre approximation, celle de PBEsol qui a donné un excellent accord avec les données expérimentales de celles de [31, 32] et [34, 35]. Les résultats obtenus de nos calculs par la GGA-PBEsol de ces paramètres pour le composé LiGaTe<sub>2</sub> sont très proches des travaux expérimentaux [31] avec des erreurs relatives de l'ordre de 0.16%, 0.73%, 0.30% respectivement pour  $a$ ,  $c$  et  $u$ . Pour ce qui concerne le composé LiAlTe<sub>2</sub>, les valeurs calculées de ces paramètres montrent un accord raisonnable avec celles calculées thermiquement [33] avec des erreurs relatives estimées de 0.17%, 0.56% pour les paramètres  $a$ ,  $c$  respectivement.

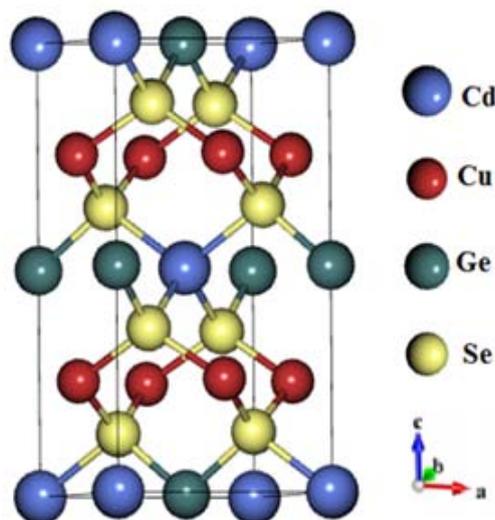
**Tableau 4. A. 3.** Paramètres de maille  $a$  ( $c$ ) (en unité Å), rapport axial  $c/a$ , volume de la maille conventionnelle  $V_0(\text{Å}^3)$ , Paramètre interne  $u$  et module de compressibilité  $B_0$  pour les matériaux LiXTe<sub>2</sub> (X = Ga, Al).

Matériaux	Méthode	$a$	$c$	$c/a$	$V$	$u$	$B_0$
LiGaTe <sub>2</sub>	Nos Cal. (VASP-GGA-PBE)	6.401	12.008	1.876	492.00	0.2643	26.770
	Nos Cal. (VASP-GGA-PBEsol)	6.319	11.767	1.862	469.92	0.2658	29.375
	Nos Cal. (VASP-LDA)	6.218	11.706	1.883	452.60	0.2608	32.092
	WIEN2K-EV-GGA (Ref.[28])	6.433	11.873	1.846	491.35	0.2308	35.490
	WIEN2K-GGA-PBE (Ref.[29])	6.381	12.027	1.885	491.54	0.2611	33.889
	PWscf-LDA (Ref. [30])	6.211	11.690	1.882	450.95	0.2591	–
	Exp. Ref. [31]	6.329	11.682	1.85	468.0	0.2666	–
	Exp. Réf. [32]	6.338	11.704	–	470.1	–	–
LiAlTe <sub>2</sub>	Nos Cal. (VASP-GGA-PBE)	6.414	11.930	1.86	490.863	0.267	27.837
	Nos Cal. (VASP-GGA-PBEsol)	6.341	11.757	1.854	472.856	0.265	29.77
	PWscf-LDA (Ref. [30])	6.242	11.643	1.865	453.641	0.261	32.20
	Exp. Ref. [33]	6.352	11.691	1.841	–	–	–
	Exp. Ref. [34]	6.351	11.690	1.841	471.640	–	–

C) *Composée Cu<sub>2</sub>CdGeSe<sub>4</sub>*

Le Cu<sub>2</sub>CdGeSe<sub>4</sub> est un matériau quaternaire de structure tétragonale et cristallise dans le groupe spatial tétragonal I-42m. L'atome Cu<sup>1+</sup> est lié à quatre atomes Se<sup>2-</sup> équivalents pour former des tétraèdres CuSe<sub>4</sub>. Toutes les longueurs de liaison Cu-Se sont de 2.375Å. Cd<sup>2+</sup> est lié à quatre atomes Se<sup>2-</sup> équivalents pour former des tétraèdres CdSe<sub>4</sub>. Toutes les longueurs de liaison Cd-Se sont de 2.636Å. Ge<sup>4+</sup> est lié à quatre atomes Se<sup>2-</sup> équivalents pour former des tétraèdres GeSe<sub>4</sub>. Toutes les longueurs de liaison Ge-Se sont de 2.41Å. Se<sup>2-</sup> est lié à deux atomes équivalents Cu<sup>1+</sup>, un Cd<sup>2+</sup> et un Ge<sup>4+</sup> pour former des tétraèdres.

Les atomes de Cd, Cu, Ge et Se occupent les sites 2a, 4d, 2b et 8i de Wyckoff correspondant aux coordonnées comme suit : (0, 0, 0) ; (1/2, 0, 1/4) ; (0, 0, 1/2) ; (0, 2705, 0,2705, 0,1337) comme le montre la **Figure 4. A. 4**.



**Figure 4. A. 5** – Structure tétragonale (bct) de type Chalcopyrite de Cu<sub>2</sub>CdGeSe<sub>4</sub>.

Pour étudier les propriétés structurales et électroniques du composé Cu<sub>2</sub>CdGeSe<sub>4</sub>, on relaxe d'abord la structure pour obtenir les paramètres de maille. Après la relaxation complète, les paramètres de réseau du composé Cu<sub>2</sub>CdGeSe<sub>4</sub> optimisés à l'aide de la GGA-PBEsol sont  $a = 5.731 \text{ \AA}$  et  $c = 10.950 \text{ \AA}$  qui sont en bon accord avec les valeurs expérimentales  $a = 5.7482 \text{ \AA}$  et  $c = 11.0533 \text{ \AA}$  [35] comme indiqué dans le **tableau 4. A. 4**.

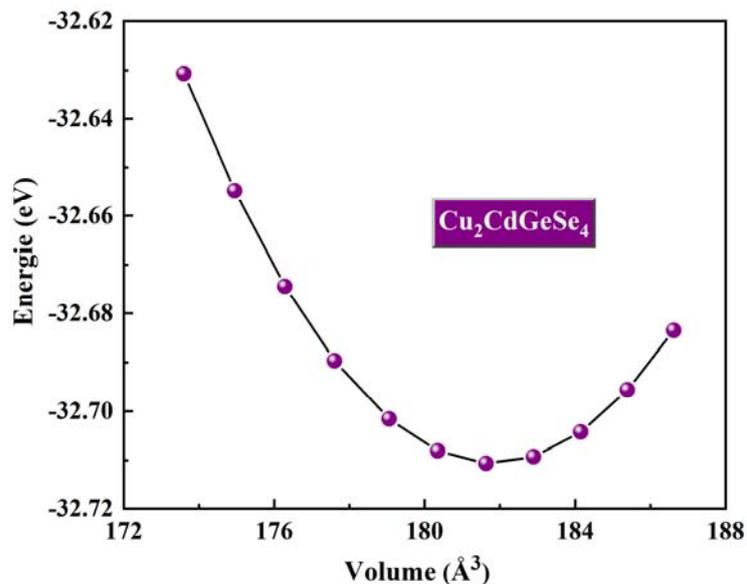


Figure 4. A. 6 – Variation de l'énergie totale en fonction du volume de Cu<sub>2</sub>CdGeSe<sub>4</sub>.

Les constantes optimisées telles que les paramètres de réseau  $a$  ( $c$ ), le rapport axial  $c/a$ , le paramètre interne  $u$ , le module de comparabilité  $B_0$  et le volume d'équilibre  $V_0$  sont récapitulés dans le **Tableau 4. A. 4**, ainsi que les résultats expérimentaux et théoriques disponibles.

**Tableau 4. A. 4** Paramètres de maille  $a$  ( $c$ ) (en unité Å), rapport axial  $c/a$ , volume de la maille conventionnelle  $V_0$  (Å<sup>3</sup>) et module de compressibilité  $B_0$  pour le matériau Cu<sub>2</sub>CdGeS<sub>4</sub>.

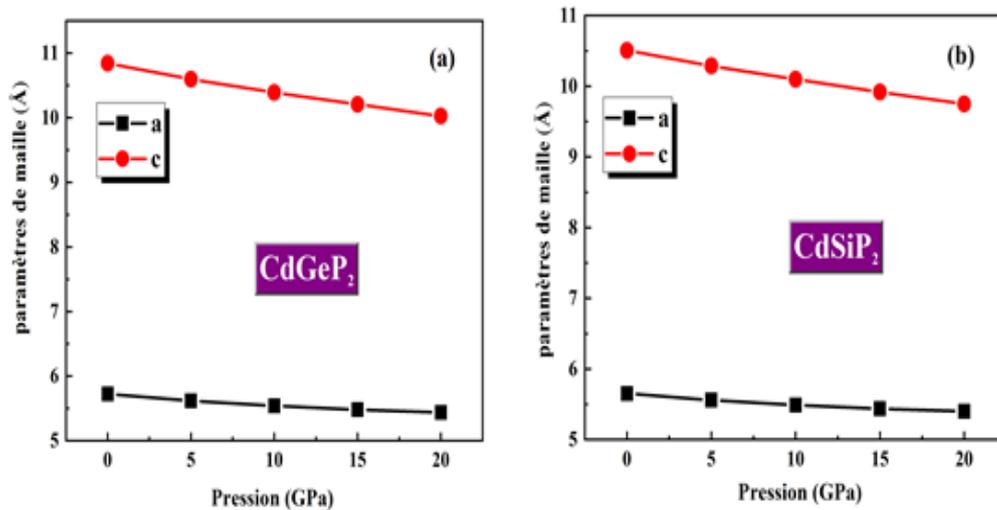
Matériaux	Méthode	$a$	$c$	$c/a$	$V$	$B_0$
Cu <sub>2</sub> CdGeS <sub>4</sub>	Nos Cal. (VASP-GGA-PBE)	5.741	11.105	1.93	365.88	55.93
	Nos Cal. (VASP-GGA-PBESol)	5.731	10.950	1.91	359.52	65.96
	Ref.[35]	5.800	11.084	1.91	372.73	70.9
	Exp. Réf. [36]	5.748	11.053	1.92	363.43	60.00

Les résultats obtenus de nos calculs par la GGA-PBESol de ces paramètres pour le composé Cu<sub>2</sub>CdGeS<sub>4</sub> sont très proches des travaux expérimentaux de *L.D. Gulay* et al. [35].

#### 4. A. 4 Propriétés structurales à pression non nulle

##### A Composées $CdXP_2$ ( $X = Ge, Si$ )

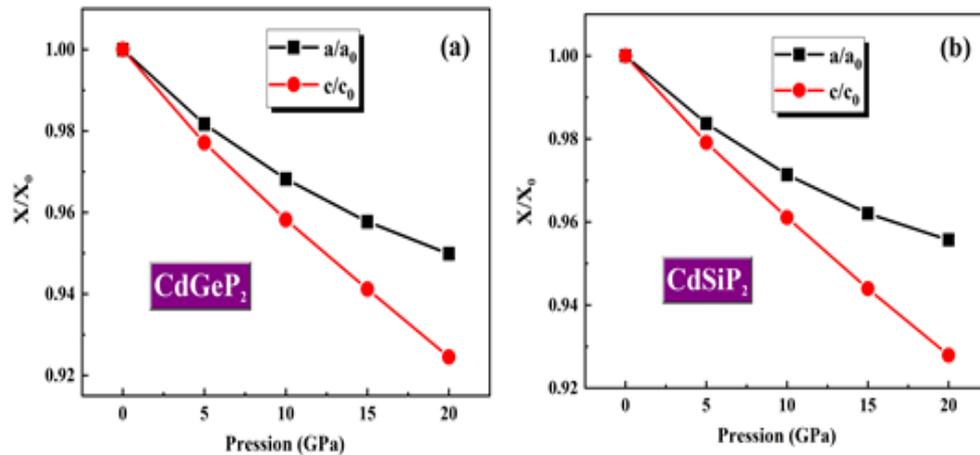
Les paramètres de réseau ( $a$  et  $c$ ) et les distances interatomiques de type Cd-P, Si-P et Ge-P ont été étudiés sous l'effet de la pression hydrostatique de la structure tétragonale à base centrée de la chalcopyrite.



**Figure 4. A. 7** – Variation des paramètres structuraux de  $CdXP_2$  ( $X = Si, Ge$ ) en fonction de la pression dans la phase chalcopyrite

Cette dernière, montre la décroissance des paramètres structuraux provoquée par la pression hydrostatique pour les deux composés. Dans la gamme d'étude de la phase chalcopyrite (bct), les paramètres ( $a$ ,  $c$ ) diminuent d'environ de 5.06%, 7.52% pour CdSiP<sub>2</sub> et 4.26%, 7.24% pour CdGeP<sub>2</sub>. D'après cette figure (**Figure 4. A. 7**), on constate que les variations de :  $a$  et  $c$  en fonction de la pression sont les mêmes pour chaque composé.

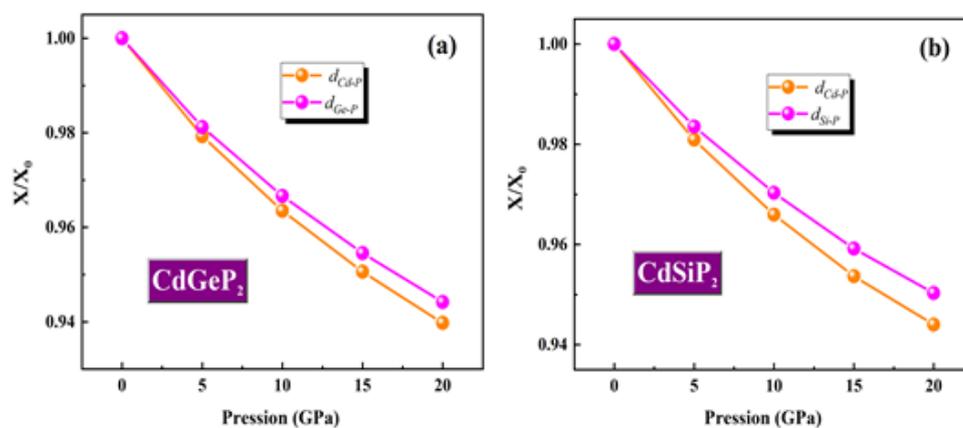
Les variations relatives des différents paramètres structuraux :  $a/a_0$ ,  $c/c_0$  (où  $a_0$ ,  $c_0$  et sont les paramètres structuraux à l'équilibre ; à  $P = 0$  GPa) en fonction de la pression des deux composés, CdSiP<sub>2</sub> et CdGeP<sub>2</sub> sont illustrées par la **Figure 4. A. 8**. On peut voir que les constantes de réseau obtenues diminuent progressivement avec l'augmentation de la pression. La variation des constantes de réseau ( $a$  et  $c$ ) présente une propriété anisotrope lorsqu'une pression externe est appliquée.



**Figure 4. A. 8** – Evolution des rapports des paramètres structuraux de CdXP<sub>2</sub> (X = Si, Ge) en fonction de la pression dans la phase chalcopyrite.

Nous pouvons observer aussi que  $(c/c_0)$  chute plus rapidement que  $(a/a_0)$  avec la pression, ce qui démontre que les composés CdSiP<sub>2</sub> et CdGeP<sub>2</sub> se compriment facilement le long de la direction  $c$  sous l'effet d'une pression hydrostatique.

Pour clarifier d'avantage l'effet de la pression sur la structure chalcopyrite, la dépendance en pression hydrostatique de la longueur des liaisons est illustrée sur la **Figure 4. A. 9**. On peut voir que les longueurs de liaison de Cd-P et de Ge-P pour le composé CdGeP<sub>2</sub> sont respectivement de 2.543 Å et 2.336 et les longueurs de liaison de Cd-P et de Si-P pour le composé CdSiP<sub>2</sub> sont respectivement de 2.543 Å et 2.255.



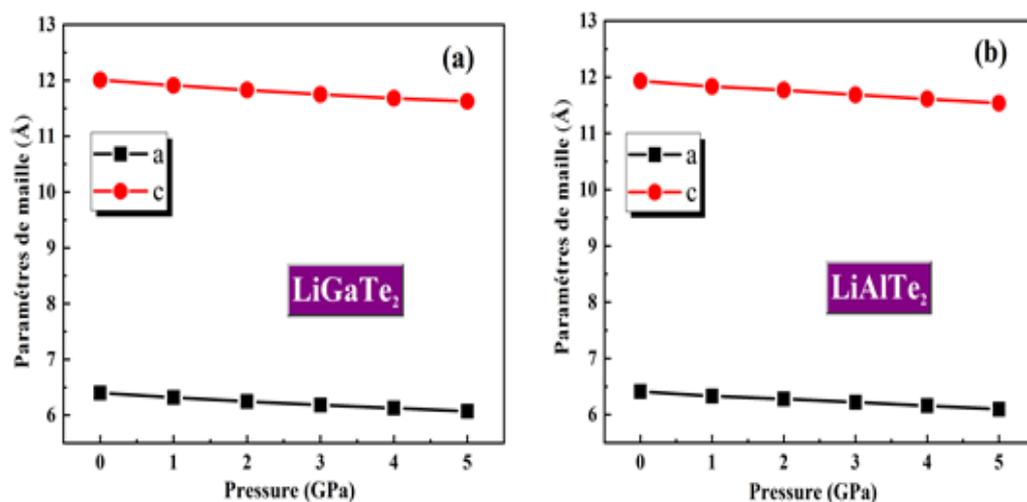
**Figure 4. A. 9** – Variations relatives des différentes longueurs des liaisons de CdXP<sub>2</sub> (X = Si, Ge) en fonction de la pression dans la phase chalcopyrite.

Il est à noter que les longueurs de liaison de Cd-P et de Ge (Si)-P pour les composés  $\text{CdGeP}_2$  et  $\text{CdSiP}_2$  diminuent progressivement avec l'augmentation de la pression hydrostatique dans la gamme de pression étudiée, cela se traduit par une réduction de 5.91 % et 5.57 % pour  $\text{CdGeP}_2$  et 5.51 % et 4.89 % pour  $\text{CdSiP}_2$  respectivement. De plus, la longueur de liaison du Cd-P est plus sensible que celle du Ge (Si)-P avec l'augmentation de la pression hydrostatique.

### B) Composées $\text{LiXTe}_2$ ( $X = \text{Ga}, \text{Te}$ )

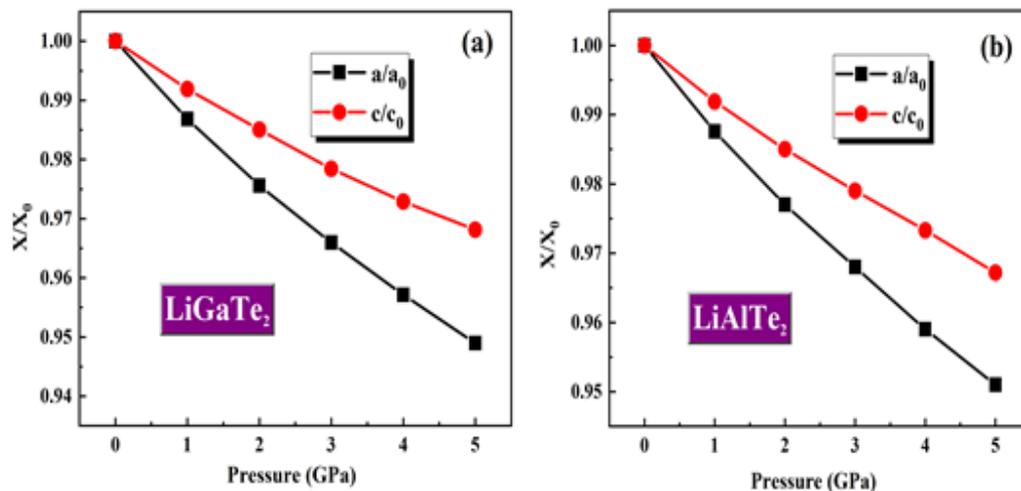
Les paramètres de réseau ( $a$  et  $c$ ) et les distances interatomiques de type Li-Te et Ga (Al)-Te ont été étudiés sous l'effet de la pression hydrostatique de la structure tétragonale à base centrée de la chalcopyrite pour les deux matériaux. La **figure 4. A. 10** illustre la dépendance des constantes de réseau avec la pression jusqu'à 5 GPa.

Une première lecture de cette figure montre que l'allure des variations de :  $a$  et  $c$  en fonction de la pression est la même pour chaque composé dans la gamme [0-5GPa]. On peut voir aussi que les constantes de réseau ( $a$ ,  $c$ ) obtenues diminuent progressivement avec l'augmentation de la pression. Cette diminution est d'environ de 12.5%, 7.58% pour  $\text{LiGaTe}_2$  et 7.80%, 5.44% pour  $\text{LiAlTe}_2$ . La variation des constantes de réseau ( $a$  et  $c$ ) présente une propriété anisotrope lorsqu'une pression externe est appliquée.

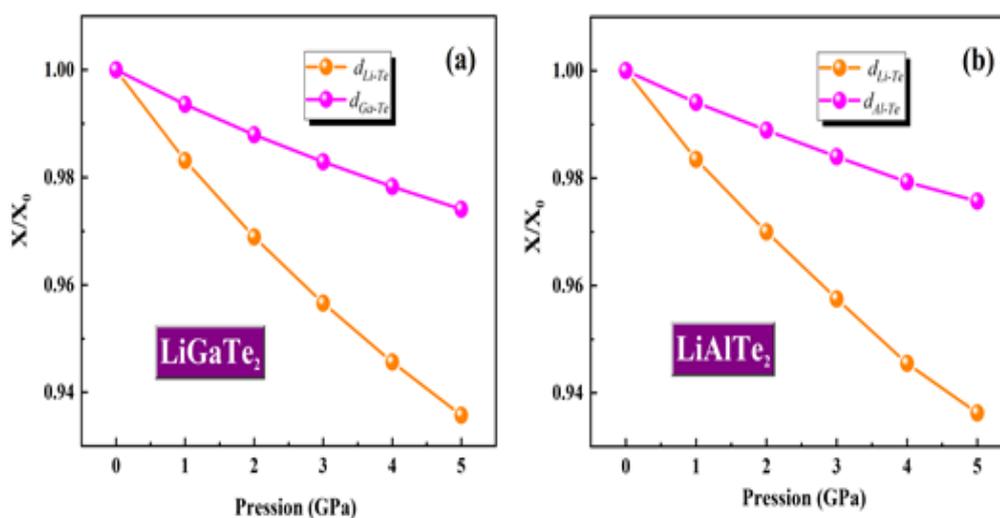


**Figure 4. A. 10** – Évolution des paramètres structuraux de  $\text{LiGaTe}_2$  et  $\text{LiAlTe}_2$  en fonction de la pression dans la phase chalcopyrite.

Pour afficher encore plus le caractère anisotrope, les variations relatives des différents paramètres structuraux :  $a/a_0$ ,  $c/c_0$  (où  $a_0$ ,  $c_0$  et sont les paramètres structuraux à l'équilibre ; à  $P = 0$  GPa) en fonction de la pression des deux composés  $\text{LiGaTe}_2$  et  $\text{LiAlTe}_2$  sont illustrées par la **Figure 4. A. 11**. On constate que ( $a/a_0$ ) chute plus rapidement que ( $c/c_0$ ) avec la pression, ce qui démontre que les composés  $\text{LiGaTe}_2$  et  $\text{LiAlTe}_2$  se compriment facilement le long de la direction  $a$  sous l'effet d'une pression hydrostatique.



**Figure 4. A. 11** – Évolution des rapports des paramètres structuraux de  $\text{LiXTe}_2$  ( $X = \text{Ga}, \text{Al}$ ) en fonction de la pression dans la phase chalcopyrite.

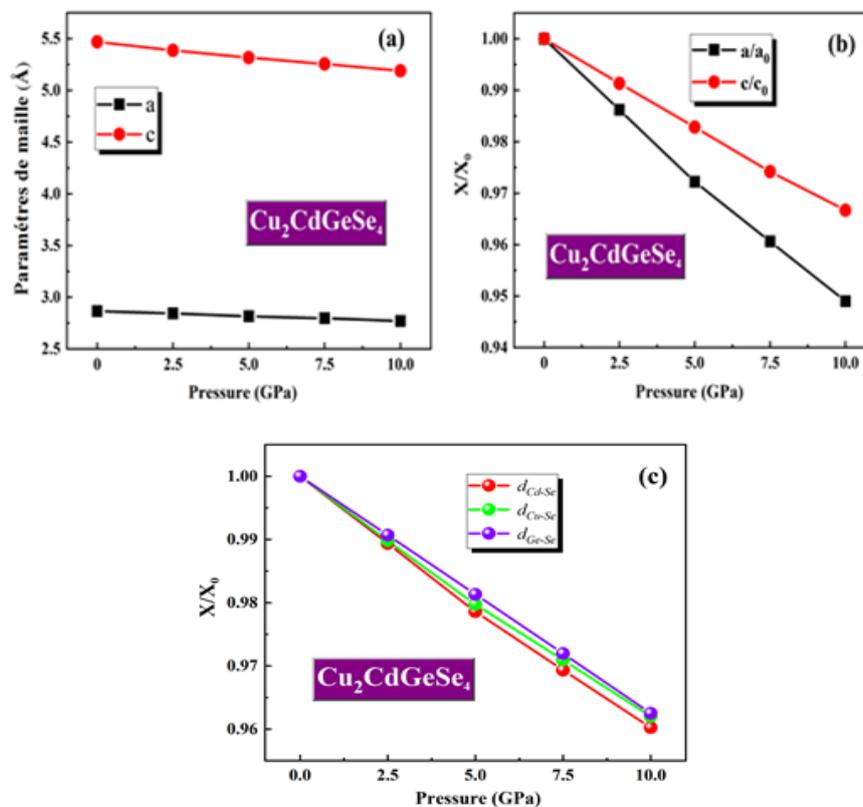


**Figure 4. A. 12** – Variations relatives des différentes longueurs des liaisons de  $\text{LiXTe}_2$  ( $X = \text{Ga}, \text{Al}$ ) en fonction de la pression dans la phase chalcopyrite.

Pour voir d'avantage l'effet de la pression sur la structure chalcopyrite, la dépendance en pression hydrostatique de la longueur des liaisons est illustrée sur la **Figure 4. A. 9**. Les longueurs de liaison de Li-Te et de Ga-Te pour le composé  $\text{LiGaTe}_2$  sont respectivement de 2.77 Å et 2.66 et les longueurs de liaison de Li-Te et de Al-Te pour le composé  $\text{LiAlTe}_2$  sont respectivement de 2.78 Å et 2.65. Les longueurs de liaison de Li-Te et de Ga (Al)-Te pour les composés  $\text{LiGaTe}_2$  et  $\text{LiAlTe}_2$  diminuent progressivement avec l'augmentation de la pression hydrostatique dans la gamme de pression étudiée, cela se traduit par une réduction de 6.50 % et 4.13 % pour  $\text{LiGaTe}_2$  et 6.47 % et 4.89 % pour  $\text{LiAlTe}_2$  respectivement. De plus, la longueur de liaison de Li-Te est plus sensible à la pression que celle de Ga (Al)-Te.

### C) Composées $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$

La **Figure 4. A. 13.a** montre la dépendance des constantes de réseau ( $a$  et  $c$ ) avec la pression jusqu'à 10 GPa.



**Figure 4. A. 13** – Variation des : a) paramètres structuraux, b) rapports des paramètres structuraux et c) longueur des liaisons de  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$  en fonction de la pression.

On voit clairement que ces constantes diminuent progressivement avec l'augmentation de la pression. Les constantes de réseau réduites  $a/a_0$  et  $c/c_0$  sont tracées sur la **figure 4. A. 13.b**, où  $a_0$  et  $c_0$  sont les constantes de réseau à une pression nulle. D'après cette figure, on constate que le  $(a/a_0)$  chute plus rapidement que le  $(c/c_0)$  avec la pression, ce qui prouve que le composé  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$  se comprime facilement le long de la direction  $a$  sous l'effet d'une pression hydrostatique.

La dépendance en pression hydrostatique de la longueur de la liaison est illustrée sur la **Figure 4. A. 14**. Les longueurs de liaison,  $d_{\text{Cd-Se}}$ ,  $d_{\text{Cu-Se}}$  et  $d_{\text{Ge-Se}}$  pour le composé  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$  sous 0 pression sont de 2.636 Å, 2,375 Å et 2.410 Å respectivement. De plus, la longueur de liaison de  $d_{\text{Cd-Se}}$  est plus sensible que celle de  $d_{\text{Cu-Se}}$  et  $d_{\text{Ge-Se}}$  avec l'augmentation de la pression hydrostatique.

#### 4. A. 5 Conclusion

Les propriétés structurales telle que les paramètres de maille et les différentes longueurs des liaisons des composés  $\text{CdXP}_2$  (X= Ge, Si),  $\text{LiXTe}_2$  (X= Ga, Al) et  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$  ont été calculées par trois différentes approximations : GGA, LDA et PBEsol à 0 GPa et à haute pression. Nous pouvons conclure notre étude par les points suivants :

1. Les valeurs calculées pour les paramètres de maille en utilisant la fonctionnelle PBEsol s'accordent parfaitement avec les résultats théoriques et les données expérimentales disponibles.
2. Un accord acceptable a été trouvé entre nos valeurs calculées du module de compressibilité  $B_0$ , celles mesurées expérimentalement et celles citées dans d'autres travaux théoriques.
3. La phase structurale tétragonal (*bct*) de type chalcopyrite des composés  $\text{CdXP}_2$  (X= Ge, Si),  $\text{LiXTe}_2$  (X= Ga, Al) et  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$  à  $P = 0$  GPa et à  $T = 0$  K est la plus stable et aucune transition de phase n'a été remarqué dans une gamme de pression allant de :
  - [0-20 GPa] pour  $\text{CdXP}_2$  (X=, Si),
  - [0-5 GPa] pour  $\text{LiXTe}_2$  (X= Ga, Al),
  - [0-20 GPa] pour  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ .

Sous l'effet d'une pression hydrostatique, les composés  $\text{CdSiP}_2$  et  $\text{CdGeP}_2$  se compriment facilement le long de la direction  $c$  tandis que les composés  $\text{LiGaTe}_2$  et  $\text{LiAlTe}_2$  et  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$  se compriment facilement le long de la direction  $a$ .

## Références

- [1] S. N. Rashkeev, S Limpijumngong and W R L Lambrecht Phys. Rev. B 59 2737 (1999).
- [2] V. Shaposhnikov, A Krivosheeva, V Borisenko, J L Lazzari and F Avitaya Phys. Rev. B 85 205201 (2012).
- [3] T. Ouahrani O. Yasemin tekin c,iftci and M Mebrouki J. Alloys Compd. 610 372 (2014).
- [4] K. T. Zawilski, S D Setzler, P G Schunemann and T M Pollak J. Opt. Soc. Am. B 23 2310 (2006).
- [5] S. N. Rashkeev and W R L Lambrecht Phys. Rev. B 63 165212 (2000).
- [6] P. Schunemann, Laser Focus World p. 85 (April, 1999).
- [7] G. Kresse and J Hafner Phys. Rev. B 47 558 (1993).
- [8] G Kresse and J Furthmuller Phys. Rev. B 54 11169 (1996).
- [9] G. Kresse and D Joubert Phys. Rev. B 59 1758 (1999).
- [10] J Perdew, K Burke and M Ernzerhof Phys. Rev. Lett. 77 3865 (1996).
- [11] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [12] H. J. Monk horst, J D Pack Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
- [13] HUANG, Zuocai, ZHANG, Lei, FENG, Jing, *et al. Computational materials science*, 2013, vol. 69, p. 527-532.
- [14] M. LEFORT, The final elements of the Mendeleev table. *Aalam Al-Zarra*, 1992, p. 35-49.
- [15] F. Chiker, B. Abbar, A. Tadjer, H. Aourag, B. Khelifa, Mater. Sci. Eng. B 98 (2003) 81.
- [16] W. Hönlé, G. Kühn, H.Z. Neumann. *Anorg. Allg. Chem.***150**, 532 (1986).
- [17] BOYLE, L. L. et LAWRENSON, J. E. The origin dependence of Wyckoff site description of a crystal structure. *Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography*, 1973, vol. 29, no 4, p. 353-357.
- [18] J.L. Shay, J.H. Wernick, Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties and Applications, Pergamon Press, Oxford, 1974.
- [19] F. Birch, Phys. Rev. **71**, 809 (1947).
- [20] H.J. Hou, H.J. Zhu, S.P. Li, T.J. Li, L. Tian, J.W. Yang, Indian J. Phys. 92 (2018).
- [21] V. L. Shaposhnikov, A. V. Krivosheeva, V. E. Borisenko, J.-L. Lazzari, and F. Arnaud d'Avitaya Phys. Rev. B 85, 205201 (2012).
- [22] Landolt-Börnstein, in Condensed Matter, Ternary Compounds, Organic Semiconductors, New Series, Group III, edited by O. Madelung, U. Rössler, and M. Schulz, Vol. 41E (Springer-Verlag, Berlin, 2000).

- [23] W. Hoenle and H. G. von Schnering, “Verfeinerung der kristallstruktur von CdGeP<sub>2</sub>,” *Zeitschrift fuer Kristallographie*, vol. 155, pp. 319–320, 1981.
- [24] Z. L. Lv, Y. Cheng, X. R. Chen, G. F. Ji, *Comput. Mater. Sci.* **77**, 114 (2013)
- [25] XIAO, Jianping, HE, Zhiyu, ZHU, Shifu, *et al.* Hybrid functional study of structural, electronic, bonding and optical properties of CdSiP<sub>2</sub>. *Computational Materials Science*, 2016, vol. 117, p. 472-477.
- [26] M. Böhm, G. Huber, A. MacKinnon, O. Madelung, A. Scharmann, E. Scharmer, *New Serious, Group III* **17** (1985).
- [27] S. C. Abrahams, J. L. Bernstein, *J. Chem. Phys.* **55**, 796 (1971)
- [28] A. Khan, M. Sajjad, G. Murtaza, A. Laref, *Zeitschrift für Naturforschung. A* **73**(7), 645 (2018).
- [29] M. Bendjemai, H. Bouafia, B. Sahli, A. Dorbane, Ş. Uğur, G. Uğur, S. Mokrane, *Physica B Physics of Condensed Matter*. **599**, 412463 (2020).
- [30] A. V. Kosobutsky, Yu. M. Basalae, A. S. Poplavnoi *Phys. Status Solidi. B* **246**, 364 (2009).
- [31] A. Yelisseyev, P. Krinitsin, L. Isaenko, S. Grazhdannikov, *Optical Materials*. **42**, 276-280 (2015).
- [32] L. Isaenko, A. Yelisseyev, S. Lobanov, A. Titov, V. Petrov, J.-J. Zondy, P. Krinitsin, A. Merkulov V. Vedenyapin, J. Smirnova, *Cryst. Res. Technol.* **38**, 379 (2003).
- [33] L. Isaenko, I. Vasilyeva, A. Merkulov, A. Yelisseyev, and S. Lobanov, *J. Cryst. Growth* **275**, 217 (2005).
- [34] Kim, J., & Hughbanks, T. (2000). *Inorganic chemistry*, 39(14), 3092-3097.
- [35] M.G. Brik, O.V. Parasyuk, G.L. Myronchuk, and I.V. Kityk, *Mater. Chem. Phys.* **147**(2014).
- [36] L.D. Gulay, Y.E. Romanyuk, and O.V. Parasyuk, *J. Alloys Compd.* **347**, 193 (2002).
- [37] M. Bettini, W. Holzappel, *Solid State Commun.* **16** (1975) 27–30.

# Propriétés élastiques

L'élasticité est un domaine élégant et fascinant qui traite la détermination et la distribution des contraintes, des déformations et des déplacements dans un solide élastique sous l'effet des forces externes. Elle traduit la capacité d'un matériau à être déformable sous une contrainte mécanique tout en reprenant sa forme d'origine lorsque la contrainte disparaît.

### 4. B. 1 Introduction

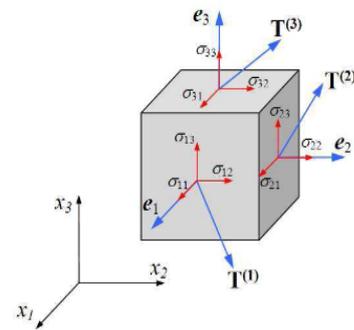
Dans un solide élastique, les contraintes  $\sigma_{ij}$  sont données par la relation suivante [1] :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}\varepsilon_{kl} \tag{4. B. 1}$$

Où  $v_{ij}$  et  $\varepsilon_{ij}$  sont respectivement les tenseurs de contrainte et de déformation.

Contraintes      constantes élastiques      déplacements

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix}$$



Pour un cristal qui possède une symétrie tétragonal, par exemple, le nombre total de constante élastiques est égal à six :  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{44}$  et  $C_{66}$  et la matrice d'élasticité prend la forme suivante :

$$C_{ij} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix}$$

Les constantes élastiques sont des quantités très importantes pour décrire les propriétés mécaniques des matériaux. En plus, ces constantes peuvent fournir des informations précieuses sur la nature des forces s'exerçant sur les solides, l'anisotropie ainsi que sur la stabilité de phase et la rigidité des matériaux [2]. Par conséquent, une enquête systématique sur les propriétés élastiques à différentes pressions pourrait être utile pour prédire les paramètres de base des matériaux.

## 4. B. 2 Propriétés élastiques à pression nul ( $P = 0$ GPa).

### 4. B. 2. 1 Constantes élastiques

#### A) Matériaux $CdXP_2$ ( $X = Ge, Si$ )

On sait que le tenseur de rigidité élastique des composés de structure tétragonal a six composantes indépendantes en raison des propriétés de symétrie du groupe spatial  $I42d$ , à savoir  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{44}$  et  $C_{66}$  dans la notation de Young [3]. Les deux constantes  $C_{11}$  et  $C_{33}$  représentent respectivement la résistance à la compression unidirectionnelle le long des axes principales  $a$  et  $c$ . Tandis que  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{44}$  et  $C_{66}$  représentent la résistance aux contraintes de cisaillement. Malheureusement, à notre connaissance, il n'y a pas de valeurs expérimentales sur les constantes élastiques qui ont été rapportées pour  $CdGeP_2$  et  $CdSiP_2$ . Donc, pour vérifier la fiabilité de nos valeurs calculées, nous avons d'abord vérifié les constantes obtenues selon les critères de stabilité élastique de Born et Huang [3]. Pour les structures de symétrie tétragonale, ces critères sont gouvernés par les relations suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} C_{11} > 0, C_{33} > 0, C_{44} > 0, C_{66} > 0 \\ C_{11} > |C_{12}| \\ C_{11}C_{33} > C_{13}^2 \\ 2C_{13}^2 < C_{33}(C_{11} + C_{12}) \end{array} \right. \quad (4. B. 2)$$

**Tableau 4. B. 1.** Constantes élastiques  $C_{ij}$  (en GPa) de  $CdGeP_2$  et  $CdSiP_2$  à  $P = 0$  GPa.

	Refs.	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$C_{33}$	$C_{44}$	$C_{66}$
<b>CdGeP<sub>2</sub></b>	Nos calculs	109	57	59	96	47	46
	Ref. [4]	107	61	63	102	47	48
	Ref. [5]	102.1	46.7	50.2	89.3	66.0	69.1
	Ref. [6]	84	53	50	79	29	26
<b>CdSiP<sub>2</sub></b>	Nos calculs	123.43	61.07	66.51	108.62	54.17	52.42
	Ref. [7]	121.9	59.11	65.27	106.42	52.9	50.98
	Ref. [8]	116	52.53	59.67	99.3	53.67	50.69
	Ref. [9]	94	60	51	67	22	26

D'après le **Tableau 4. B. 1**, on voit clairement que nos valeurs des constantes élastiques calculées remplissent bien toutes ces conditions, ce qui confirme la stabilité mécanique des composés CdGeP<sub>2</sub> et CdSiP<sub>2</sub>.

Les valeurs de  $C_{11}$  et  $C_{33}$  sont plus grandes par rapport aux autres constants élastiques ce qui signifie la forte résistance des matériaux CdGeP<sub>2</sub> et CdSiP<sub>2</sub> à la compression unidirectionnelle par rapport aux déformations de cisaillement (une dureté des liaisons suivant les directions principales [100], [010] et [001]).

Les constantes  $C_{44}$  et  $C_{66}$  sont inférieure à  $C_{11}$  et  $C_{33}$ , ce qui implique une résistance importante aux contraintes directionnelles par rapport aux contraintes de cisaillement. En plus,  $C_{11}$  a une valeur plus grande que celle de  $C_{33}$ , ce qui signifie que CdGeP<sub>2</sub> et CdSiP<sub>2</sub> peuvent facilement être compressés le long de l'axe c que de l'axe a. Ceci confirme les résultats obtenus dans chapitre 4.A. On peut voir aussi, que toutes les valeurs calculées des constantes élastiques augmentent lorsqu'on substitue l'atome Ge par Si. Cette croissance peut être expliquée par l'augmentation de la longueur de liaison  $d_{X-P}$  ( $X = Ge, Si$  : on remplace Si par Ge. Voir Chapitre 4. A).

Les valeurs des  $C_{ij}$  obtenues à l'aide de la GGA-PBEsol, pour les deux composés CdGeP<sub>2</sub> et CdSiP<sub>2</sub> sont en bon accord avec celles calculées par **R. Gautam et LV. Zhen-Long** [4-7]. Par contre, elles sont différentes des valeurs trouvées par **A. S. Verma et H. Neumann** [6-9]. En l'absence de données expérimentales, nos résultats restent comme une prédiction à confirmer.

Les compressibilités linéaires  $\beta_a$  et  $\beta_c$  le long des axes a et c respectivement pour la structure tétragonale sont données en termes de constants élastiques par les relations suivantes :[10]

$$\beta_a = -\frac{1}{a} \frac{\partial a}{\partial p} = \frac{C_{33} - C_{13}}{C_{33}(C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}^2} \quad (4. B. 3)$$

$$\beta_c = -\frac{1}{c} \frac{\partial c}{\partial p} = \frac{C_{11} + C_{12} - 2C_{13}}{C_{33}(C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}^2} \quad (4. B. 4)$$

$$\beta = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P} = 2\beta_a + \beta_c \quad (4. B. 5)$$

**Tableau 4. B. 2.** Compressibilités linéaires directionnelles  $\beta_a$ ,  $\beta_c$ ,  $\beta$  ( $10^{-4}$  (GPa) $^{-1}$ ) et le module de compression  $B$  (GPa) des composés CdGeP<sub>2</sub> et CdSiP<sub>2</sub> à P = 0 GPa.

	Refs.	$\beta_a$	$\beta_c$	$\beta$	$B=1/\beta$
<b>CdGeP<sub>2</sub></b>	Nos calculs	43	51	137	73
	Ref. [4]	43	45	131	76.3
<b>CdSiP<sub>2</sub></b>	Nos calculs	37.6	45.7	120.9	82.7
	Ref. [11]	40	43	123	81.3

Le **Tableau 4. B. 2** montre que nos valeurs calculées des compressibilités linéaires sont similaires pour chaque composé. En plus, Les valeurs calculées du module de compression  $B_0$  pour chaque matériau sont en excellent accord avec celles obtenues à l'aide de l'équation de *Birch-Murnaghan* (EOS) (voir le **Tableau 4. A. 1**). Et enfin, La valeur de  $B_0$  pour le CdGeP<sub>2</sub> indique qu'il est un peu plus fragile que le CdSiP<sub>2</sub>.

### B) Matériaux LiXTe<sub>2</sub> (X = G, Al)

Les matériaux LiGaTe<sub>2</sub> et LiAlTe<sub>2</sub> possèdent une structure identique à celle des matériaux CdGeP<sub>2</sub> et CdSiP<sub>2</sub>. On a donc six composantes élastiques indépendantes, à savoir  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{44}$  et  $C_{66}$ . Les valeurs obtenues par nos calculs de ces constantes  $C_{ij}$  sont regroupés dans le **Tableau 4. B. 3**. Une première lecture de ce tableau indique que :

- i.
- ii. Nos valeurs calculées des constantes élastiques remplissent bien toutes les critères de stabilité élastique de Born et Huang, ce qui confirme la stabilité mécanique des composés LiGaTe<sub>2</sub> et LiAlTe<sub>2</sub>.
- iii.  $C_{11}$  et  $C_{33}$  pour les deux composés LiGaTe<sub>2</sub> et LiAlTe<sub>2</sub>, ont des valeurs plus grandes que celles des autres constantes élastiques, ce qui implique la présence d'une résistance unidirectionnelle importante à P = 0 GPa.
- iv. Les constantes  $C_{11}$  et  $C_{33}$  sont supérieures à  $C_{44}$  et  $C_{66}$ , ce qui implique une résistance importante aux contraintes directionnelles par rapport aux contraintes de cisaillement.
- v.  $C_{33}$  a une valeur plus grande que celle de  $C_{11}$ , ce qui signifie que LiGaTe<sub>2</sub> et LiAlTe<sub>2</sub> peuvent facilement être compressés le long de l'axe c que de l'axe a.

- vi. On peut voir aussi que toutes les valeurs calculées des constantes élastiques augmentent lorsqu'on substitue l'atome Al par Ga. Cette croissance peut être expliquée par l'augmentation de la longueur de liaison  $d_{X-Te}$  ( $X = \text{Ga, Al}$  : on remplace Ga par Al. Voir Chapitre 3. A).

**Tableau 4. B. 3.** Constantes élastiques  $C_{ij}$  (en GPa) de  $\text{LiGaTe}_2$  et  $\text{LiAlTe}_2$  à  $P = 0$  GPa.

	Refs.	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$C_{33}$	$C_{44}$	$C_{66}$
<b>LiGaTe<sub>2</sub></b>	Nos cal.(GGA)	38.6	17.6	22.8	39.7	18.9	14.1
	Nos cal. (LDA)	44.1	22.3	28.3	46.4	20.1	14.4
	Ref. [12]	44.2	21.6	28.2	46.6	20.0	14.5
	Ref. [13]	56	29.2	32	45.4	40.7	39.1
<b>LiAlTe<sub>2</sub></b>	Nos calculs	40.2	18.2	24	40.1	19.6	14.5
	Ref. [12]	44.6	22.0	28.5	45.5	20.6	14.9

Les valeurs des  $C_{ij}$  obtenues à l'aide de la GGA-PBEsol, pour les deux composés  $\text{LiGaTe}_2$  et  $\text{LiAlTe}_2$  sont en bon accord avec celles calculées par *A. V. Kosobutsky* [12]. En l'absence de données expérimentales, nos résultats restent comme des prédictions à confirmer.

**Tableau 4. B. 4.** Compressibilités linéaires directionnelles  $\beta_a, \beta_c, \beta$  ( $10^{-4} (\text{GPa})^{-1}$ ) et le module de compression  $B$  (GPa) des composés de  $\text{LiGaTe}_2$  et  $\text{LiAlTe}_2$  à  $P = 0$  GPa.

	Refs.	$\beta_a$	$\beta_c$	$\beta$	$B = 1/\beta$
<b>LiGaTe<sub>2</sub></b>	Nos calculs	142	90	374	26.9
	Ref. [12]	125	63	313	31.9
<b>LiAlTe<sub>2</sub></b>	Nos calculs	135	87	357	28.0
	Ref. [12]	121	68	310	32.2

Le **Tableau 4. B. 4** indique que les valeurs calculées du module de compression  $B$  pour chaque matériau sont en bon accord avec celles obtenues précédemment à l'aide de l'équation de Birch-Murnaghan (EOS) (voir le **Tableau 4. A. 1**). Et enfin, La valeur de  $B_0$  pour le  $\text{LiAlTe}_2$  indique qu'il est un peu plus dur que le  $\text{LiGaTe}_2$ .

C) *Matériau Cu<sub>2</sub>CdGeSe<sub>4</sub>*

Les constantes élastiques obtenues pour le composé Cu<sub>2</sub>CdGeSe<sub>4</sub> à P = 0 GPa, sont regroupées dans le **Tableau 4. B. 5** en comparaison avec d'autres travaux théoriques. On voit clairement que nos valeurs des constantes élastiques calculées remplissent bien toutes ces conditions, ce qui confirme la stabilité mécanique de Cu<sub>2</sub>CdGeSe<sub>4</sub>.

**Tableau 4. B. 5.** Constantes élastiques  $C_{ij}$  (en GPa) de Cu<sub>2</sub>CdGeSe<sub>4</sub> à P = 0 GPa.

	Refs.	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$C_{33}$	$C_{44}$	$C_{66}$
<b>Cu<sub>2</sub>CdGeSe<sub>4</sub></b>	Nos calculs	122.1	72.7	69.4	113.3	38.6	45
	Ref. [13]	99.9	67.6	56.8	82.9	34	34.9

D'après le **Tableau 4. B. 5**, on voit clairement que les valeurs de  $C_{11}$  et  $C_{33}$  sont plus grandes par rapport aux autres constants élastiques ce qui signifie la forte résistance de Cu<sub>2</sub>CdGeSe<sub>4</sub> à la compression unidirectionnelle par rapport aux déformations de cisaillement (une dureté des liaisons suivant les directions principales [100], [010] et [001]).

$C_{11}$  a une valeur plus grande que celle de  $C_{33}$ , ce qui signifie que Cu<sub>2</sub>CdGeSe<sub>4</sub> peut facilement être compressé le long de l'axe c que de l'axe a (voir chapitre 3. A).

En l'absence de données expérimentales, nos résultats restent comme une prédiction à confirmer.

**Tableau 4. B. 6.** Compressibilités linéaires directionnelles  $\beta_a$ ,  $\beta_c$ ,  $\beta$  ( $10^{-4}$  (GPa)<sup>-1</sup>) et Module de compression  $B$  (GPa) de Cu<sub>2</sub>CdGeSe<sub>4</sub> à P = 0 GPa.

	Refs.	$\beta_a$	$\beta_c$	$\beta$	$B=1/\beta$
<b>Cu<sub>2</sub>CdGeSe<sub>4</sub></b>	Nos calculs	36.5	49.43	137	73

### 4. B. 2. 2 Anisotropie élastique

Les propriétés mécaniques macroscopiques des matériaux dépendent de leur microstructure. L'organisation microstructurale, plus ou moins régulière, conduit souvent à une anisotropie. Cette anisotropie se traduit mécaniquement par une dépendance de la réponse élastique vis-à-vis de la direction de sollicitation. Dans le cas des monocristaux, l'origine de l'anisotropie vient de la disposition des atomes au sein d'une maille élémentaire. Les constantes élastiques  $C_{ij}$  nous aident aussi à déterminer un paramètre mécanique important, dit facteur d'anisotropie élastique  $A_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ).

Pour les matériaux de structure tétragonale, l'anisotropie élastique est définie par les expressions suivantes [14-16] :

$$A_1 = 4C_{44}/(C_{11}+C_{33}-2C_{13}) \quad (4. B. 6)$$

$$A_2 = 2C_{66}/(C_{11}-C_{12}) \quad (4. B. 7)$$

Où  $A_1$  et  $A_2$  sont les facteurs d'anisotropies en cisaillement.

Lorsque  $A_{i=1,2} < 1$  le cristal est plus dur dans les directions  $\langle 100 \rangle$ , tandis que lorsque  $A_{i=1,2} > 1$  il est plus dur dans les directions diagonales  $\langle 111 \rangle$  [17].

#### A) *Matériaux CdXP<sub>2</sub> (X = Ge, Si)*

Les résultats des calculs trouvés à  $P = 0$  GPa de ( $A_1, A_2$ ) sont respectivement (2.16, 1.77) et (2.19, 1.68) pour CdGeP<sub>2</sub> et CdSiP<sub>2</sub>, ce qui confirme l'anisotropie de ces matériaux à  $P = 0$  GPa.

#### B) *Matériaux LiXTe<sub>2</sub> (X = Ga, Al)*

Les résultats des calculs trouvés à  $P = 0$  GPa de ( $A_1, A_2$ ) sont respectivement (2.31, 1.34) et (2.43, 1.32) pour LiGaTe<sub>2</sub> et LiAlTe<sub>2</sub>, ce qui confirme l'anisotropie de ces matériaux à  $P = 0$  GPa.

#### C) *Matériau Cu<sub>2</sub>CdGeSe<sub>4</sub>*

Les résultats des calculs trouvés pour Cu<sub>2</sub>CdGeSe<sub>4</sub> à  $P = 0$  GPa de ( $A_1, A_2$ ) sont respectivement (1.60, 1.82), ce qui confirme l'anisotropie de ce matériau à  $P = 0$  GPa.

### 4. B. 2. 3 Modules élastiques $B$ , $G$ , $E$ et le coefficient $\nu$

En état poly cristallin, le module de compression  $B$ , de cisaillement  $G$ , de Young  $E$  et le coefficient de poisson  $\nu$  sont calculés à partir de l'approximation de Hill [18]. Cette approximation est basée sur les approches de Reuss et Voigt [19-20] et donne la moyenne arithmétique des deux résultats. Les relations reliant ces différents modules aux constantes  $C_{ij}$  sont données dans l'annexe A.

#### A) Matériaux $CdXP_2$ ( $X = Ge, Si$ )

Les valeurs des modules d'élasticité  $B$ ,  $G$ ,  $E$ ,  $\nu$  et le rapport  $B/G$ , sont citées dans le **Tableau 4. B. 7**. On peut voir d'après ce tableau que les valeurs de  $B$  estimées à partir des  $C_{ij}$  en se basant sur les approches de Voigt-Reuss-Hill [18-20], s'accordent bien avec ceux obtenues à l'aide de l'équation de Birch-Murnaghan (voir **chapitre 4.A**). Cet accord nous donne une idée sur la fiabilité des différentes méthodes utilisées dans nos calculs.

**Tableau 4. B. 7.** Modules d'élasticité :  $B$ ,  $G$ ,  $E$  et  $\nu$  pour  $CdSiP_2$  et  $CdGeP_2$  à  $P = 0$  GPa.

	Refs.	$B$	$G$	$E$	$\nu$	$B/G$
	Nos calculs	73.48	35.26	91.19	0.293	2.08
<b>CdGeP<sub>2</sub></b>	Ref. [4]	76.63	34.43	89.84	0.300	2.23
	Nos calculs	82.55	40.34	104.08	0.290	2.05
<b>CdSiP<sub>2</sub></b>	Ref. [8]	75.09	42.34	92.32	0.263	1.77
	Ref. [21]	88.20	44.52	114.32	–	1.98

Les valeurs coefficient de Poisson  $\nu$  et de module de Young  $E$  obtenues indiquent respectivement que les forces interatomiques dans ces deux composés sont quasi centrales [22]. Dans les solides les forces sont considérées comme centrales lorsque  $\nu = 0.25$ . Si  $\nu$  est faible ( $\nu = 0,1$ ) les matériaux sont covalents et sont ioniques pour une valeur typique de 0,25 [23]. G. Pugh [24] proposa une valeur de  $B/G = 1.75$  comme critère pour distinguer les deux types des matériaux malléables et fragiles. Si le rapport  $B/G$  est supérieur à 1.75, le matériau est considéré comme malléable sinon il est traité comme matériau fragile. Pour le composé  $CdGeP_2$ , le rapport  $B/G$  est supérieur à la valeur critique 1.75 (**Tableau 4. B. 7**) par contre pour le  $CdSiP_2$ , il est inférieur. De cela, on peut dire que le  $CdGeP_2$  est malléable tandis que le  $CdSiP_2$  est considéré comme fragile.

**B) Matériaux  $\text{LiXTe}_2$  ( $X = \text{Ga}, \text{Al}$ )**

Les valeurs des modules d'élasticité  $B$ ,  $G$ ,  $E$ ,  $\nu$  et le rapport  $B/G$ , sont citées dans le **Tableau 4. B. 8**. On peut remarquer d'après ce tableau que les valeurs  $B$  estimées à partir des  $C_{ij}$  en se basant sur les approches de Voigt-Reuss-Hill, s'accordent bien avec ceux obtenus à l'aide de l'équation de Birch-Murnaghan.

**Tableau 4. B. 8.** Modules d'élasticité :  $B$ ,  $G$ ,  $E$  et  $\nu$  pour  $\text{LiGaTe}_2$  et  $\text{LiAlTe}_2$  à  $P = 0$  GPa.

	Refs.	$B$	$G$	$E$	$\nu$	$B/G$
<b>LiGaTe<sub>2</sub></b>	Nos calculs-GGA	26.926	13.099	33.814	0.291	2.056
	Nos calculs -LDA	32.299	13.670	35.940	0.315	2.363
	Ref. [12]	31.900	–	–	–	–
<b>LiAlTe<sub>2</sub></b>	Nos calculs	27.983	13.352	34.560	0.294	2.096
	Ref. [12]	32.2	–	–	–	–

Les valeurs coefficient de Poisson  $\nu$  et de module de Young  $E$  obtenues indiquent respectivement que les forces interatomiques dans ces deux composés sont quasi centrales. Pour les deux composés  $\text{LiGaTe}_2$  et  $\text{LiAlTe}_2$ , le rapport  $B/G$  est supérieur à la valeur critique 1.75 (**Tableau 4. B. 8**) de cela, on peut dire que ces composés sont beaucoup plus malléables que fragiles.

**C) Matériau  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$**

D'après le **Tableau 4. B. 9**, la valeur du rapport  $B/G$  du composé  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$  est supérieur à 1.75 de cela ce matériau est beaucoup plus malléable que fragile.

**Tableau 4. B. 9.** Modules d'élasticité :  $B$ ,  $G$ ,  $E$  et  $\nu$  de  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$  à  $P = 0$  GPa.

	$B$	$G$	$E$	$\nu$	$B/G$
<b>Cu<sub>2</sub>CdGeSe<sub>4</sub></b>	86.635	33.07	88.01	0.331	2.62

### 4. B. 3 Propriétés élastiques à pression non nulle

#### 4. B. 3. 1 Constantes élastiques

La dépendance des constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{44}$ ,  $C_{66}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{13}$  en pression des composés  $\text{CdSiP}_2$ ,  $\text{CdGeP}_2$ ,  $\text{LiGaTe}_2$ ,  $\text{LiAlTe}_2$  et  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$  est illustrée par Les Figures (4. B .1), (4. B .2) et (4. B .3) respectivement. On remarque d'après ces figures une croissance monotone pour la plupart des constantes élastiques avec l'augmentation de la pression dans une gamme allant de 0 GPa à 20 GPa pour tous les matériaux. La seule exception pour les constantes  $C_{44}$  et  $C_{66}$  qui diminuent lentement. Ce comportement a été observé aussi dans d'autres systèmes ayant la structure chalcopyrite [10]. On peut voir aussi que la variation de  $C_{44}$  et  $C_{66}$  en fonction de la pression est presque la même pour le  $\text{CdSiP}_2$  et  $\text{CdGeP}_2$ .

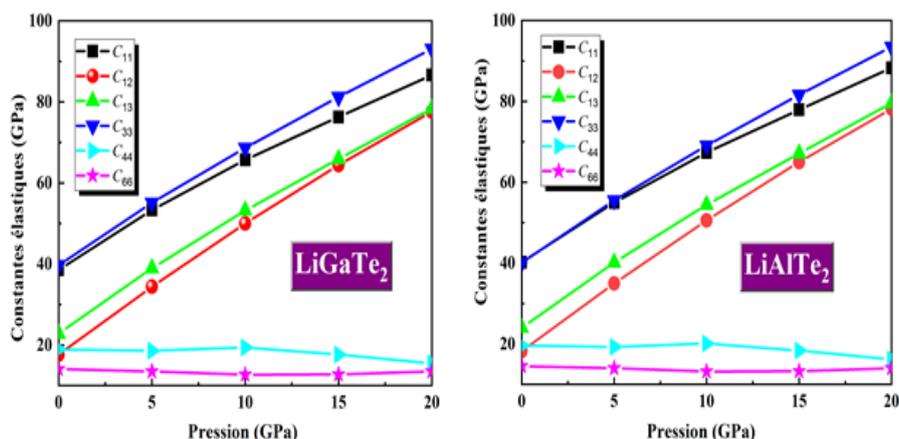


Figure 4. B. 1 – Constantes élastiques de  $\text{CdSiP}_2$  et  $\text{CdGeP}_2$  en fonction de la pression.

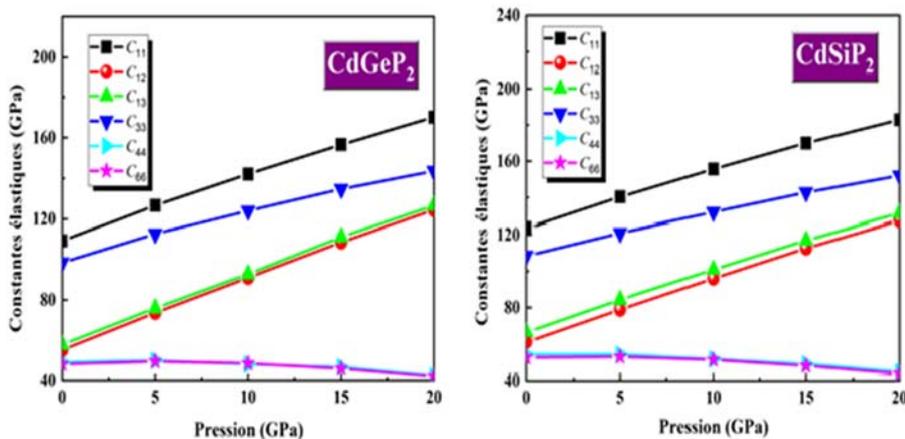


Figure 4. B. 2 – Constantes élastiques de  $\text{LiGaTe}_2$  et  $\text{LiAlTe}_2$  en fonction de la pression.

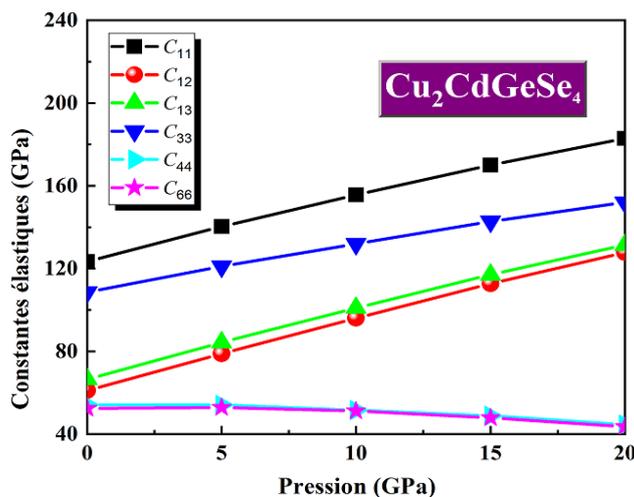


Figure 4. B. 3 – Constantes élastiques de  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$  en fonction de la pression.

#### 4. B. 3. 2 Modules élastiques $B$ , $G$ , $E$ et le coefficient $\nu$

Les Figures (4. B. 4), (3. B. 5) et (4. B. 6) représentent la dépendance en pression des modules de rigidité  $B$ , de cisaillement  $G$  et de Young  $E$  obtenus par les approximations de Voigt- Reuss-Hill VRH [18-20] pour les composés  $\text{CdSiP}_2$ ,  $\text{CdGeP}_2$ ,  $\text{LiGaTe}_2$ ,  $\text{LiAlTe}_2$  et  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ . D'après ces figures, on observe que le module de compression  $B$  est le plus dépendant à l'augmentation de la pression que le module de Young  $E$  et de cisaillement  $G$  qui présentent une faible dépendance en pression pour la phase chalcopyrite.

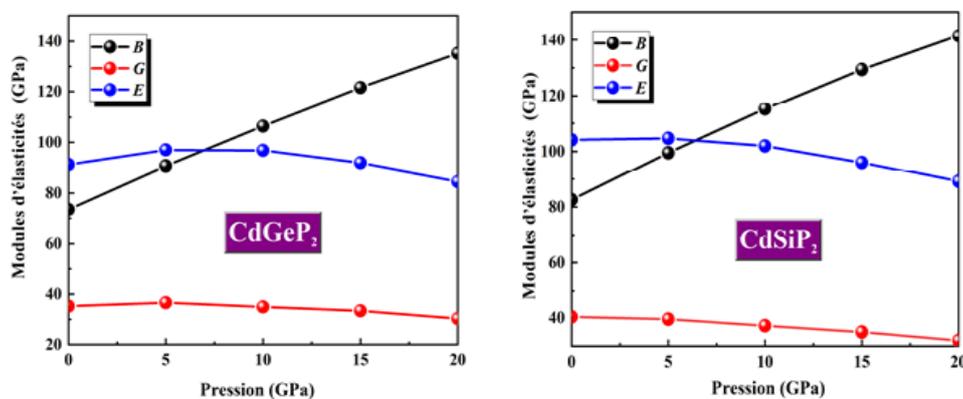


Figure 4. B. 4 – Variation des modules d'élasticités  $B$ ,  $G$  et  $E$  de  $\text{CdGeP}_2$  et  $\text{CdSiP}_2$  en fonction de la pression.

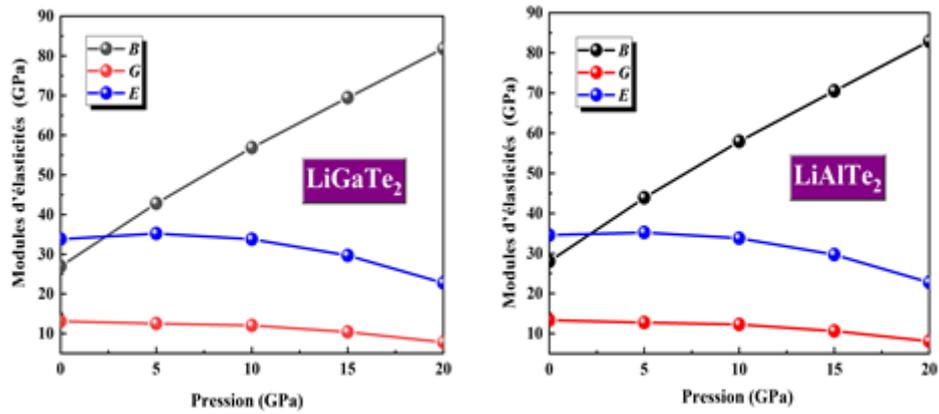


Figure 4. B. 5 – Variation des modules d'élasticités  $B$ ,  $G$  et  $E$  de  $\text{LiGaTe}_2$  et  $\text{LiAlTe}_2$  en fonction de la pression.

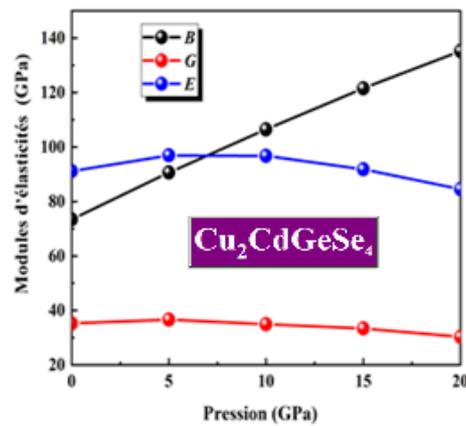


Figure 4. B. 6 – Variation des modules d'élasticités  $B$ ,  $G$  et  $E$  de  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$  en fonction de la pression.

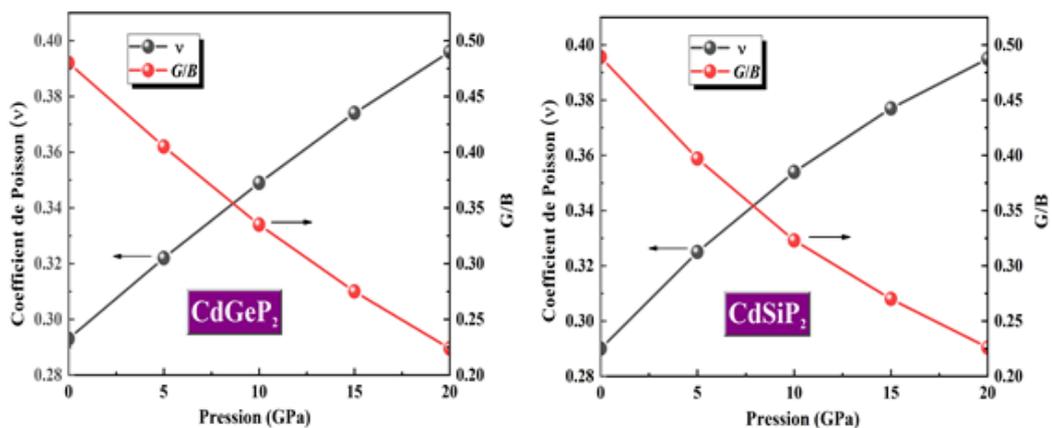


Figure 4. B. 7 – Variation du Coefficient de poisson et rapport ( $B/G$ ) des composés  $\text{CdGeP}_2$  et  $\text{CdSiP}_2$  en fonction de la pression.

Les variations du rapport  $G/B$  et le coefficient de Poisson  $\nu$  en fonction de la pression des matériaux  $\text{CdSiP}_2$ ,  $\text{CdGeP}_2$ ,  $\text{LiGaTe}_2$ ,  $\text{LiAlTe}_2$  et  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$  sont représentés sur les Figures (4. B. 7), (4. B. 8) et (4. B. 9) respectivement.

Nous constatons une diminution régulière de  $B/G$  tandis qu'une augmentation de  $\nu$  avec la pression appliquée.

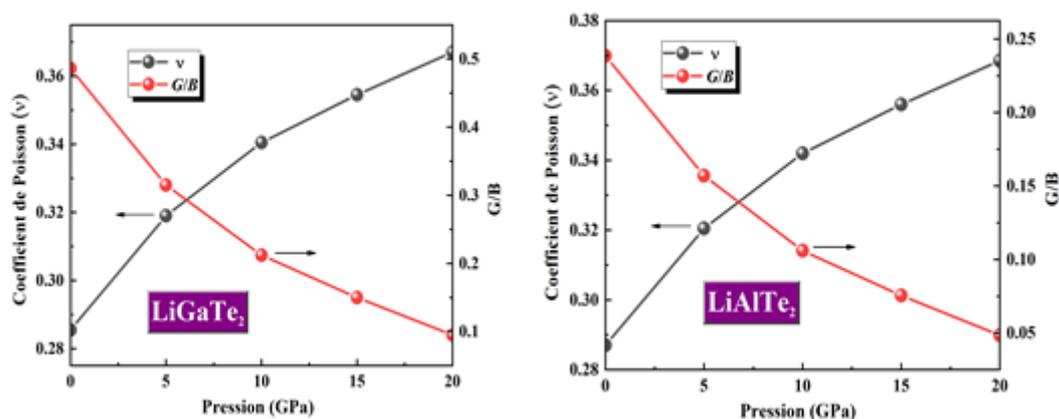


Figure 4. B. 8 – Variation du Coefficient de poisson et rapport ( $B/G$ ) des composés  $\text{LiGaTe}_2$  et  $\text{LiAlTe}_2$  en fonction de la pression.

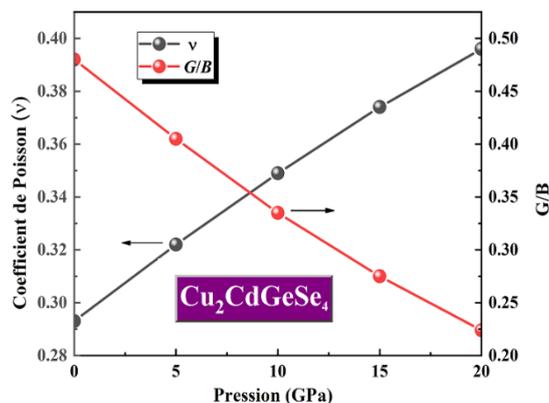


Figure 4. B. 9 – Variation du Coefficient de poisson et rapport ( $B/G$ ) de  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$  en fonction de la pression.

Tous les matériaux sont anisotropes, par conséquent, les propriétés dépendantes de l'orientation sont très importantes pour étudier, prévoir et concevoir de nouveaux matériaux avec des propriétés optimales pour diverses applications. Avec la connaissance des constantes de rigidité

élastique, il est possible de calculer le module de Young dépendant de la direction (E) et la compressibilité linéaire dépendante de la direction ( $\beta$ ).

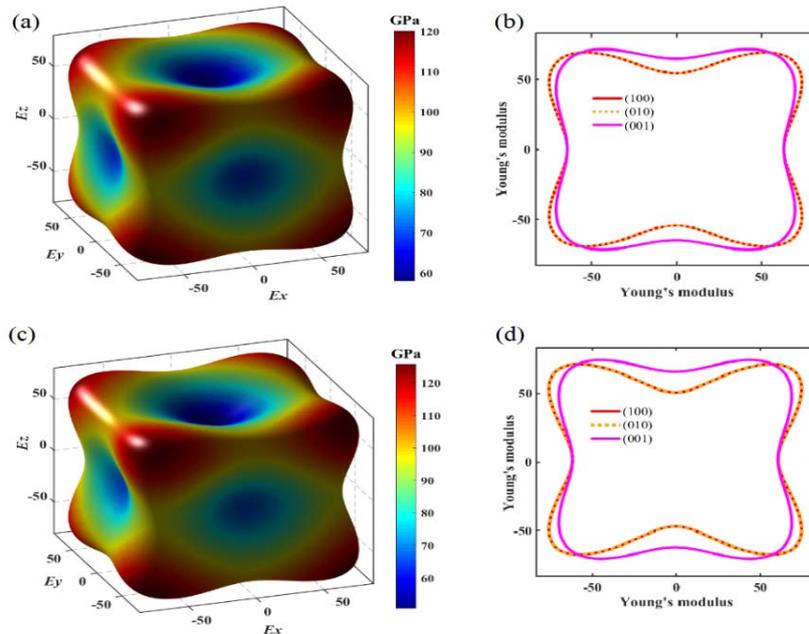
Leurs formules pour les cristaux tétragonaux sont [25] :

$$\frac{1}{E} = S_{11}(l_1^4 + l_2^4) + (2S_{13} + S_{44})(l_1^2 l_3^2 + l_2^2 l_3^2) + S_{33}l_3^4 + (2S_{12} + S_{66})l_1^2 l_2^2 \quad (4. B. 8)$$

$$\beta = (S_{11} + S_{12} + S_{13}) - (S_{11} + S_{12} - S_{13} - S_{33})l_3^2 \quad (4. B. 9)$$

Où ( $l_1, l_2, l_3$ ) sont les cosinus directeurs dans la coordination sphérique,  $S_{ij}$  sont les éléments du tenseur, qui est l'inverse du tenseur élastique  $C_{ij}$ .

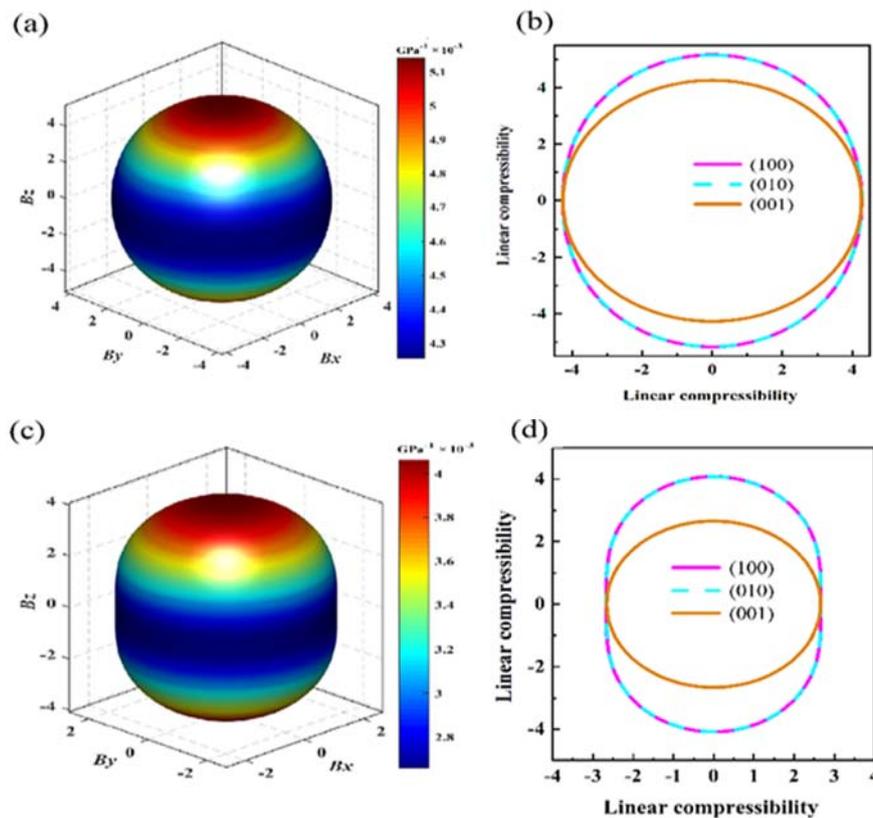
Pour mieux comprendre le comportement anisotrope, nous avons obtenu les représentations surfaciques 3D du module de Young dépendant de la direction et de ses projections planes à 0 et 10 GPa, comme le montre les figures 4. B. 10. (a–d). A partir de cette figure, nous pouvons voir que le plan (001) présente une propriété isotrope tandis que les plans (100) et (010) présentent un comportement anisotrope à 0 GPa ; ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus par Hou et al. [5]. De plus, pour un système isotrope, la surface incurvée doit être sphérique, tandis que l'écart par rapport à la forme sphérique indique l'étendue de l'anisotropie élastique.



**Figure 4. B. 10** – La dépendance directionnelle du module de Young (GPa) et de ses projections 2D pour le CdGeP<sub>2</sub> à 0 (a,b) et 10 GPa (c,d).

D'après la figure 4.B.10 (c, d), il n'est pas difficile de percevoir que l'anisotropie est significative avec l'augmentation de la pression. Pour CdGeP<sub>2</sub>, à l'état fondamental, la figure obtenue s'écarte de la forme sphérique, ce qui signifie que CdGeP<sub>2</sub> a une anisotropie élastique très forte, cohérente avec les discussions précédentes. Il est clairement montré que le module de Young présente un degré d'anisotropie très élevé le long de différentes orientations cristallographiques de 0 à 10 GPa, et la caractéristique d'anisotropie devient de plus en plus importante avec l'augmentation de la pression appliquée.

Afin de désigner plus visuellement l'anisotropie élastique, la compressibilité linéaire 3D pour le CdGeP<sub>2</sub> est tracée sur la figure 4. B. 11. Elle est caractérisée par plus d'anisotropie le long de l'axe z que celles le long des axes x et y. À partir de cette figure, on peut voir que la compressibilité linéaire dépendante de la direction dans le plan (001) est isotrope, mais dans les plans (100) et (010) ne l'est pas. Les valeurs dans plan (001) sont inférieures à celles des plans (100) et (110).



**Figure 4. B. 11** – La dépendance directionnelle de la compressibilité linéaire (TPa<sup>-1</sup>) et de ses projections 2D pour le CdGeP<sub>2</sub> à 0 (a,b) et 10 GPa (c,d)

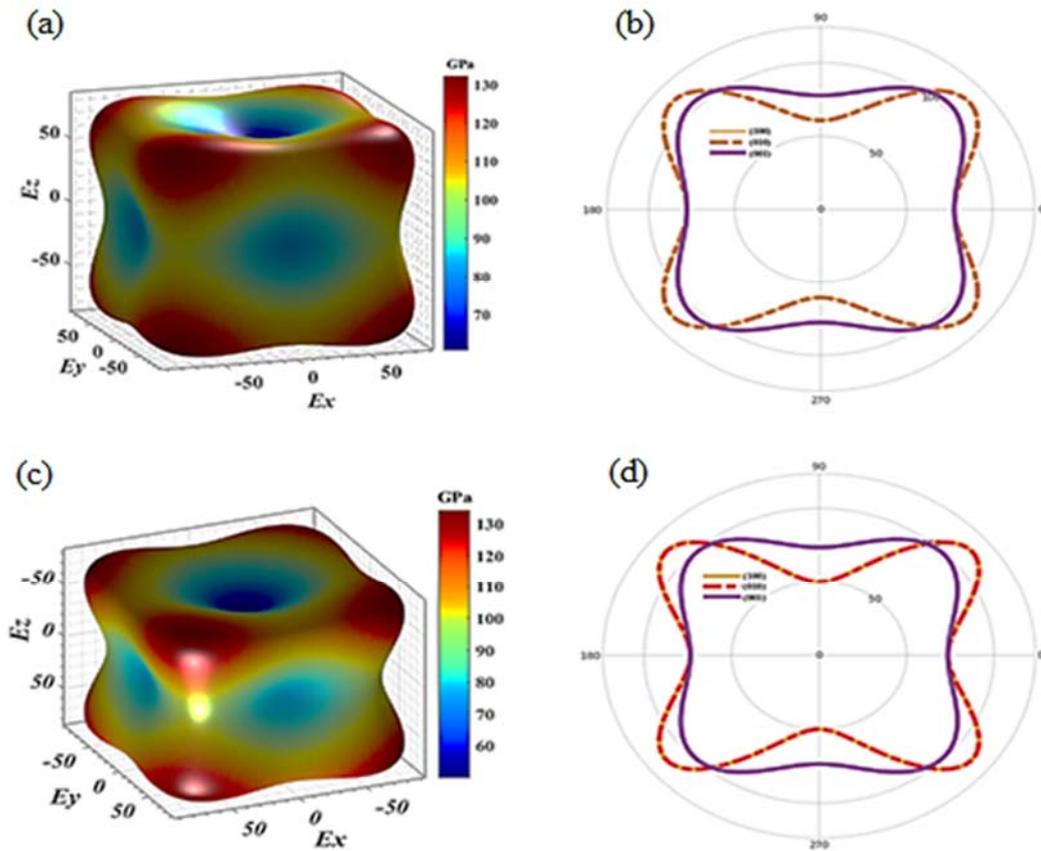


Figure 4. B. 12 – La dépendance directionnelle du module de Young (GPa) et de ses projections 2D pour le CdSiP<sub>2</sub> à 0 (a,b) et 10 GPa (c,d).

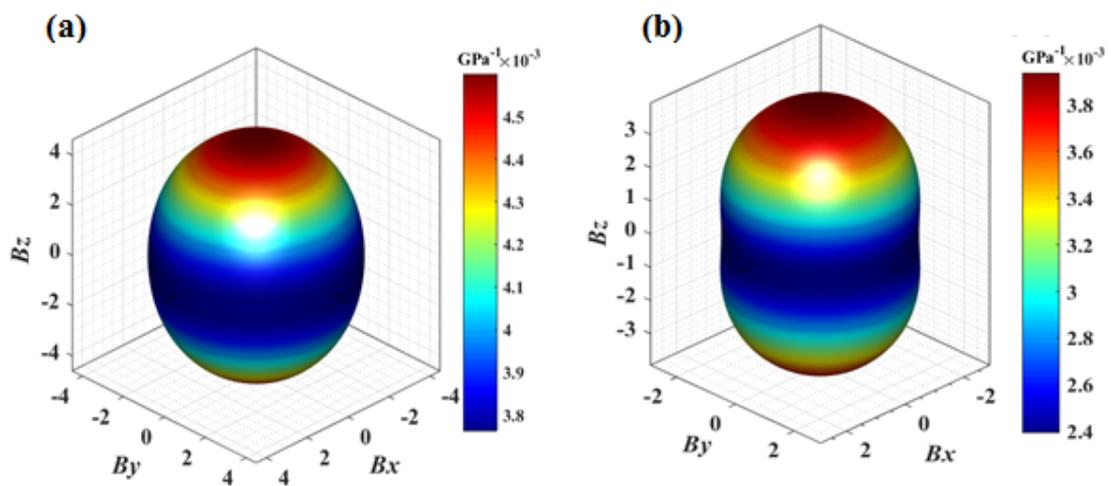


Figure 4. B. 13 – La dépendance directionnelle de la compressibilité linéaire (TPa<sup>-1</sup>) pour le CdSiP<sub>2</sub> à 0 (a) et 10 GPa (b)

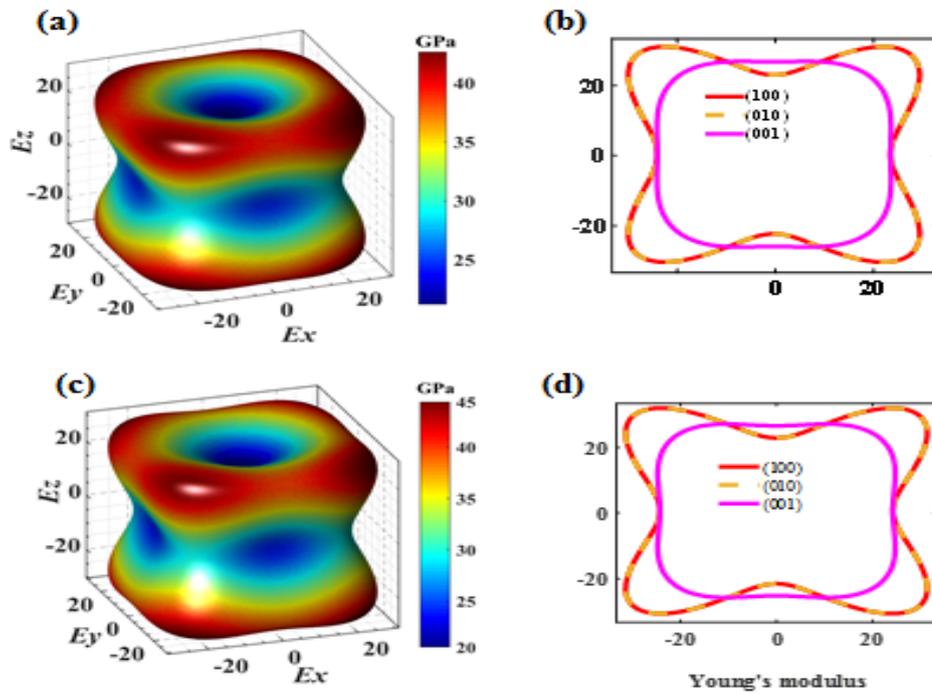


Figure 4. B. 14 – La dépendance directionnelle du module de Young (GPa) et de ses projections 2D pour LiGaTe<sub>2</sub> à 0 (a,b) et 5 GPa (c,d).

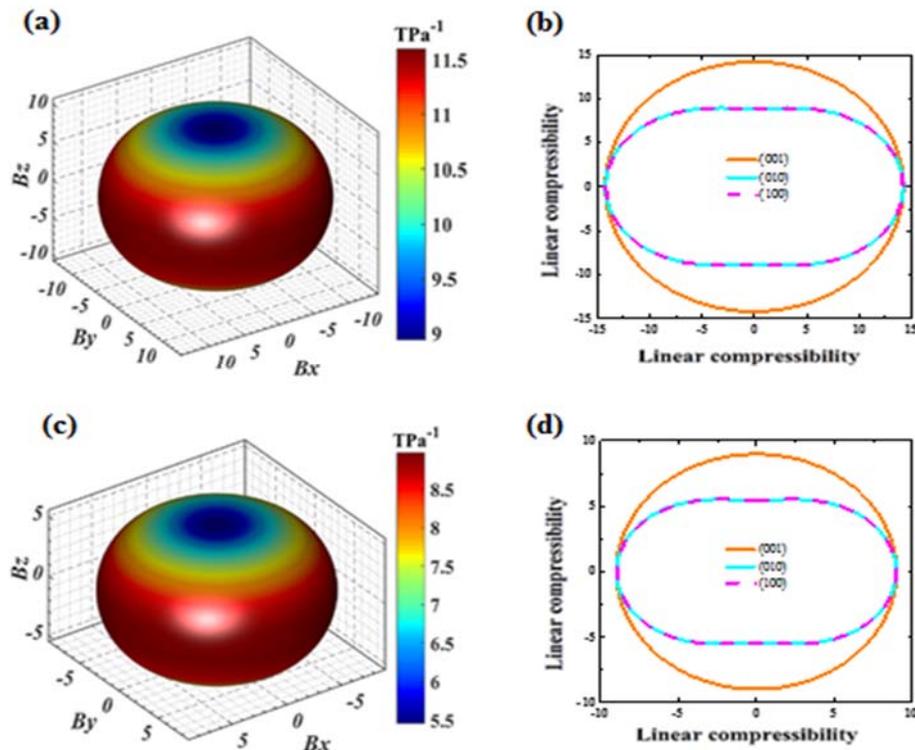


Figure 4. B. 15 – La dépendance directionnelle de la compressibilité linéaire (TPa<sup>-1</sup>) et de ses projections 2D pour LiGaTe<sub>2</sub> à 0 (a,b) et 5 GPa (c,d)

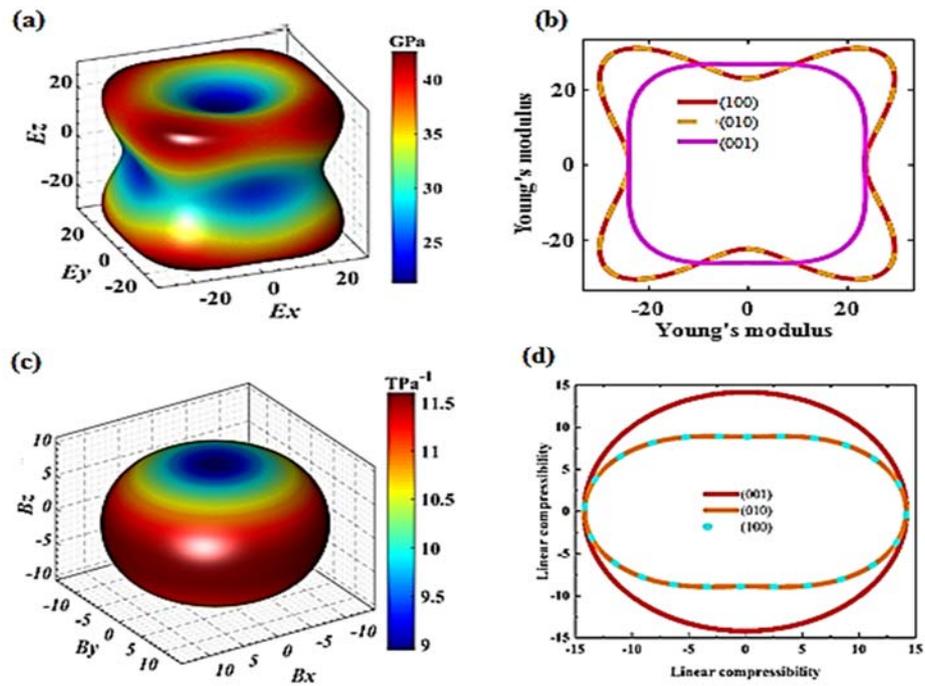


Figure 4. B. 16 – La dépendance directionnelle du module de Young (a,b) et la compressibilité linéaire (c,d) et de leurs projections 2D pour  $\text{LiAlTe}_2$  à 0 GPa.

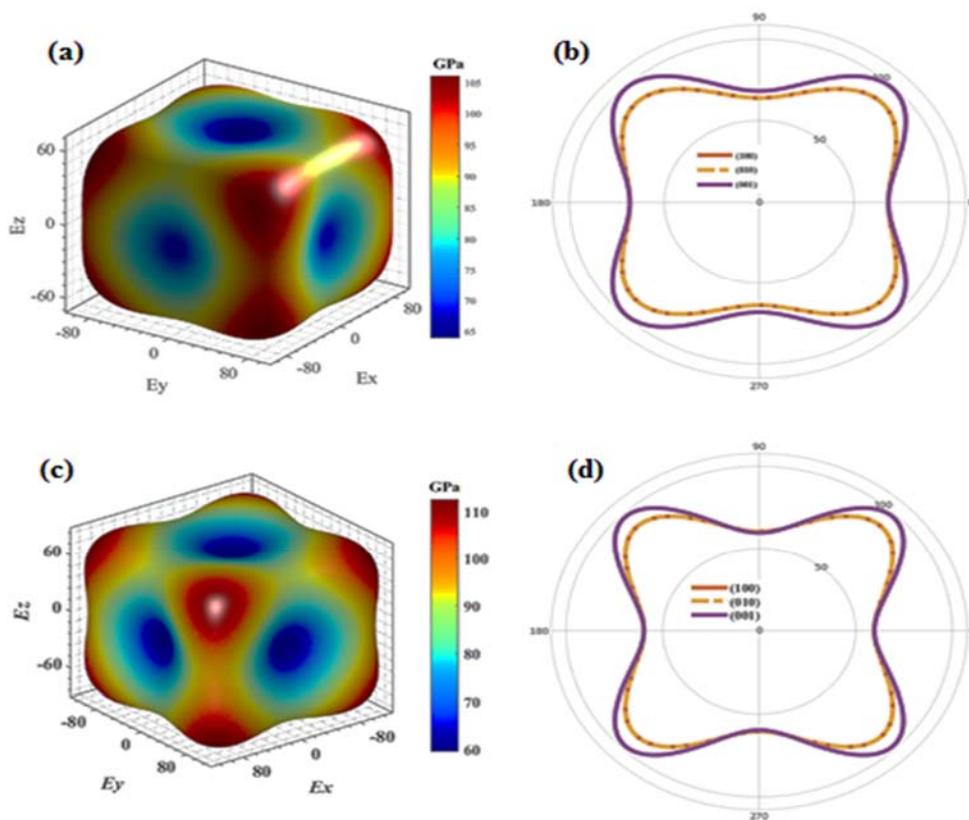


Figure 4. B. 17 – La dépendance directionnelle du module de Young (GPa) et de ses projections 2D pour le  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$  à 0 (a,b) et 10 GPa (c,d).

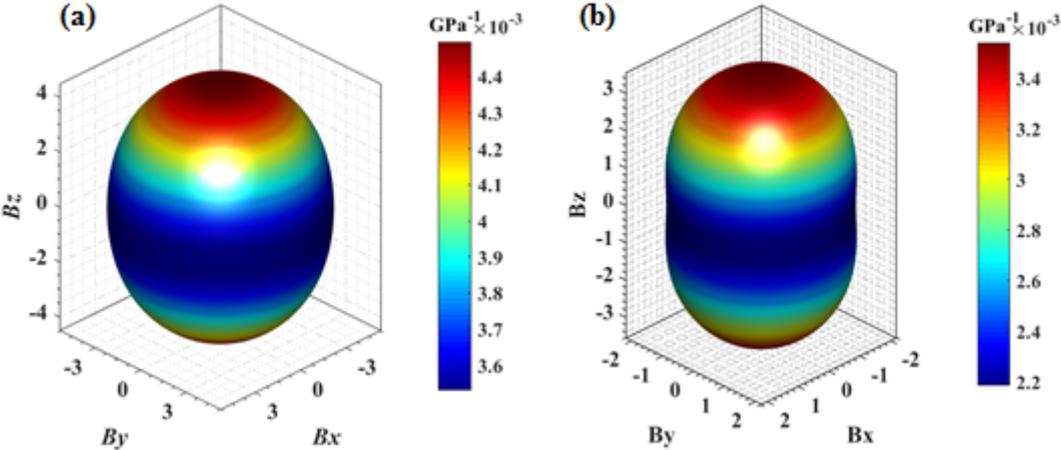


Figure 4. B. 18 – La dépendance directionnelle de la compressibilité linéaire (TPa<sup>-1</sup>) pour le Cu<sub>2</sub>CdGeSe<sub>4</sub> à 0 (a) et 10 GPa (b)

## Références

- [1] G. Siens. Elasticity and strength. By Allyn and Bacon, Inc 470 atlantic avenue, Boston (1969).
- [2] Martin H. Sadaa. Elesticity, Theory, Application and Numerics. Elsevier Butterworth-Heinemann (2005).
- [3] M Born and K Huang Dynamical Theory of Crystal Lattices (Oxford: Clarendon) (1954)
- [4] R Gautam, P Singh, S Sharma, S Kumari and A S Verma Mater. Sci. Semicond. Process. 4072 (2015).
- [5] H.J. Hou, H.J. Zhu, S.P. Li, T.J. Li, L. Tian, J.W. Yang, Indian J. Phys. 92 (2018) 315–323.
- [6] A. S. Verma, S. Sharma, R. Bhandari, B. K. Sarkar and V. K. Jinda Mater. Chem. Phys. 132 416 (2012).
- [7] LV, Zhen-Long, CHENG, Yan, CHEN, Xiang-Rong, et al. First principles study of electronic, bonding, elastic properties and intrinsic hardness of CdSiP<sub>2</sub>. Computational materials science, 2013, vol. 77, p. 114-119.
- [8] HE, Zhiyu, ZHAO, Beijun, ZHU, Shifu, et al. Theoretical investigation of electronic structure, elastic and thermodynamic properties of chalcopyrite CdSiP<sub>2</sub>. Computational materials science, 2013, vol. 72, p. 26-31.
- [9] H. Neumann, Cryst. Res. Technol. 39 (2004) 939.
- [10] J. La\_zewski, H. Neumann, P.T. Jochym, K. Parlinski, J. Appl. Phys. 93, 3789 (2003).
- [11] Verma, A. S., Gautam, R., Singh, P., Sharma, S., & Kumari, S. (2016). Investigation of fundamental physical properties of CdSiP<sub>2</sub> and its application in solar cell devices by using (ZnX; X= Se, Te) buffer layers. Materials Science and Engineering: B, 205, 18-27.
- [12] A. V. Kosobutsky. Yu. M, Basalaev, A. S. Poplavnoi Phys. Status Solidi. B 246, 364 (2009).
- [13] M. Bendjemai, H. Bouafia, B. Sahli, A. Dorbane, Ş. Uğur, G. Uğur, S. Mokrane, Physica B, Physics of Condensed Matter. 599, 412463 (2020).
- [14] Hongcun Zhai, Xiaofeng Li, and Junyi Du. Materials Transactions, Vol. 53, No. 7 pp. 1247 to 1251 (2012)
- [15] I.R. Shein, A.L. Ivanovskii. Journal of Alloys and Compounds 583, 100–105 (2014).
- [16] A. Al-Ghaferi, P. Müllner, H. Heinrich, G. Kostorz, J.M.K. Wiezorek, Acta Materialia 54,881 (2006).
- [17] Robert E. Newnham, Properties of materials Anisotropy Symmetry Structure. London: Oxford University Press (2005).
- [18] R. Hill, Proc. Phys. Soc. A 65, 349 (1952).

- [19] A. Reuss, Z. Angew, Math. Mech 9, 49 (1929).
- [20] W. Voigt, Lehrburch der Kristallphysik, Teubner, Leipzig, (1928).
- [21] HOU, H. J., ZHU, H. J., XU, J., et al. Structural, Elastic, and Optical Properties of Chalcopyrite CdSiP<sub>2</sub> with the Application in Nonlinear Optical from First Principles Calculations. Brazilian Journal of Physics, 2016, vol. 46, no 6, p. 628-635.
- [22] P. Ravindran, Lars Fast, P. A. Korzhavyi, and B. Johansson, J. Wills, O. Eriksson. J. Appl. Phys., Vol. 84, No. 9, 1 November pp 4891 (1998).
- [23] Jin Yang Jianping, Long, Lijun Yang, Dongmei Li, Chunhai Liu. Solid State Sciences 22, 71-76 (2013).
- [24] S.F. Pugh, Philos. Mag. 45, 823 (1954).
- [25] J. F. Nye, Physical Properties of Crystals, Oxford university press (1985).

# Propriétés Electroniques

« L'idée qu'un électron exposé à un rayonnement choisit en toute liberté la manière ou la direction où il doit sauter m'est insupportable. S'il en était ainsi, j'aimerais mieux être cordonnier ou même employé dans un bistrot que physicien. »

*Albert Einstein*

## 4. C Propriétés électroniques

### 4. C. 1 Introduction

La détermination des propriétés électroniques est une étape primordiale pour la compréhension et l'identification de la nature des liaisons qui se forment entre les différents atomes constituant les matériaux, ainsi que le transfert de charge entre les orbitales et les atomes. L'équation de dispersion  $E(k)$  d'un semi-conducteur nous permet de déterminer des quantités physiques importantes telles que l'énergie de gap ( $E_g$ ), la masse effective, les transitions électroniques et la largeur de la bande de valence etc....

### 4. C. 2 Détail de calcul

Dans cette partie, le potentiel d'échange et de corrélation a été traité à l'aide de l'approximation du gradient généralisé (GGA) afin de calculer les structures de bande et les densités d'états électroniques des cinq composés étudiés : CdSiP<sub>2</sub>, CdGeP<sub>2</sub>, LiGaTe<sub>2</sub>, LiAlTe<sub>2</sub> et Cu<sub>2</sub>CdGeSe<sub>4</sub> à  $P = 0$  GPa et sous pressions hydrostatiques. La GGA donne de bons résultats et elle est plus fiable que la LDA, notamment en ce qui concerne les propriétés électroniques. Malheureusement, sa sous-estimation des gaps fondamentaux, peut aller jusqu'à 50% par rapport à l'expérience [1-2]. Cette sous-estimation du gap est un artefact bien connu qui n'affecte pas la validité des résultats des calculs des propriétés électroniques et il peut s'expliquer par l'absence du terme non local dans le potentiel d'échange et de corrélation [3], utilisé dans le formalisme de la fonctionnelle de la densité (DFT).

En réalité, cette sous-estimation du gap est liée à la forme simple de l'approximation GGA utilisée dans nos calculs. La DFT conventionnelle donne des résultats incorrects pour les systèmes comportant de fortes corrélations électroniques. Ainsi, pour certains matériaux, dont le caractère isolant est connu, la DFT prédit de faibles gaps ou même des liaisons métalliques. De ce point de vue, une autre fonctionnelle devrait être utilisée pour améliorer cette valeur du gap en éloignant les états localisés (états d et f), trop proches de l'énergie de Fermi.

L'une des approches correctives employées pour résoudre ce problème de la bande interdite électronique est la méthode de correction DFT+U.

Par rapport aux approches alternatives, telles que les fonctionnelles hybrides et les méthodes Hartree-Fock traditionnelles, la correction DFT+U s'est avérée aussi fiable que les ces méthodes. Elle donne de bons résultats à la fois pour l'énergie de cohésion, la largeur de bande interdite (gap) et le moment magnétique.

C'est dans cette optique que ce travail a été complété par le formalisme d'Hubbard via l'approximation GGA+U. Signalons que dans ce travail le couplage spin-orbite (SOC) n'est pas pris en compte.

### 4. C. 3 Propriétés électroniques à pression nulle ( $P = 0$ GPa)

#### 4. C. 3. 1 Structures de bandes

##### A) Composés $CdXP_2$ ( $X = Si, Ge$ )

Les structures de bandes électroniques des composés  $CdSiP_2$  et  $CdGeP_2$  calculées à l'aide de l'approximation GGA-PBE, le long des différentes directions de haute symétrie de la première zone de Brillouin (**Figure 4. C.1**) sont présentées sur les figures (**4. C. 2**) et (**4. C. 3**). Les deux composés  $CdSiP_2$  et  $CdGeP_2$  appartenant à la famille (II-IV-V<sub>2</sub>) présentant d'une part des structures de bandes différentes de celles des composées parents (III-V) dues au changement du groupe d'espace et d'autre part une certaine dégénérescence au point  $\Gamma$  de la bande de valence liée à l'asymétrie du potentiel cristallin produite par la différence des pseudo-potentiels des deux types des cations des composés II-IV-V<sub>2</sub> [4].

Une première lecture des deux structures de bandes (les figures. **4. C. 2** et **4. C. 3**) montre des allures très similaires avec seulement un léger déplacement de quelques bandes, pour les deux composés étudiés. Les matériaux  $CdSiP_2$  et  $CdGeP_2$  se caractérisent par une bande interdite (gap fondamental) dont le minimum de bande de conduction (CBM) et le maximum de bande de valence (VBM) se situe au point  $\Gamma$ , ce qui leurs donne une particularité d'un semi-conducteur à gap direct. Les gaps trouvés sont : 1.384 eV pour le  $CdSiP_2$  et 0.883 eV pour  $CdGeP_2$ . Cette bande interdite apparaît en raison de l'hybridation des états X-s et P-p [5]. La largeur des bandes interdites dépend de l'état physique de l'atome X constituant ces composés. En raison de la nature semi-conductrice du Si (Ge), l'hybridation de P-p et Si-s (Ge-s) fait augmenter la bande interdite de  $CdSiP_2$  ( $CdGeP_2$ ) par rapport à celle de Si (Ge).

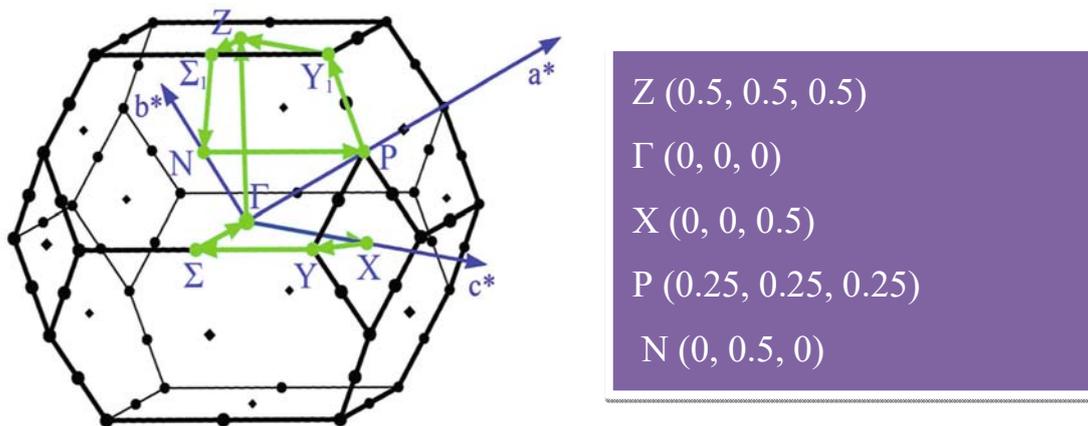


Figure 4. C. 1 – Zone de Brillouin de la structure (à gauche) et points de haute symétrie (à droite) de la structure tétragonal (*bct*).

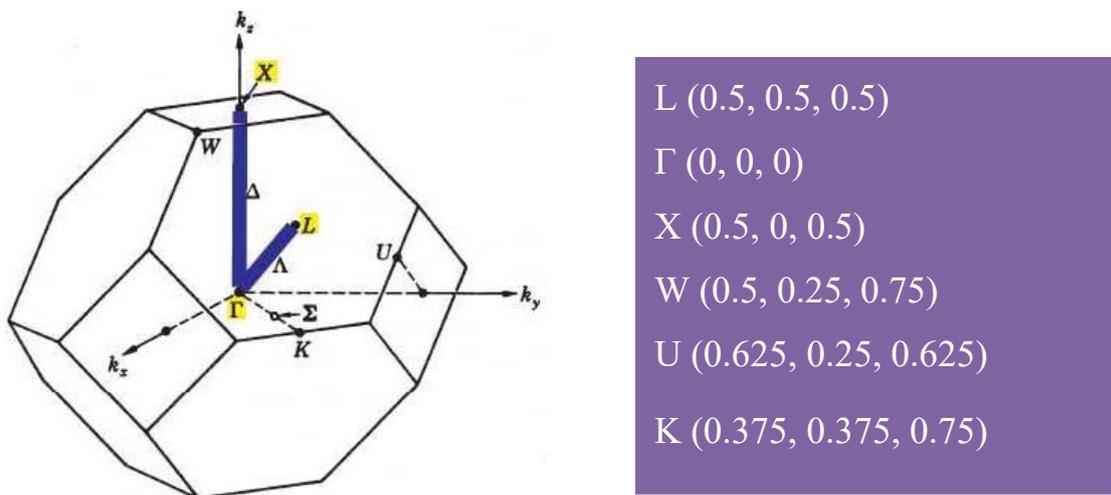


Figure 4. C. 2 – Zone de Brillouin (à gauche) et points de haute symétrie (à droite) de la structure zinc-blende.

Les figures (4. C. 2) et (4. C. 3) montrent que la bande de valence totale des deux matériaux est environ de 13eV qui concorde bien avec les valeurs expérimentales qui sont de  $12.8 \pm 0,9$  eV pour le CdSiP<sub>2</sub> [6] et  $12.8 \pm 0.6$  pour le CdGeP<sub>2</sub> [7].

On peut voir clairement sur les figures (4. C. 2) et (4. C. 3) que la position du niveau de Fermi est à 0 eV et les bandes au-dessous de l'énergie de Fermi peut être divisé en trois zones, c'est-à-dire qu'une zone est située dans la plage de -13 eV à -10 eV (zone I) ; l'autre est entre -9 eV et -5 eV (zone II) ; la troisième s'étend de -5 eV au niveau de Fermi (zone III). Apparemment, dans les zones I et II, les bandes situées à environ -10 eV et -8 eV ont une caractéristique remarquablement localisée, mais les autres sont beaucoup dispersives. Quant à la zone III, les bandes semblent assez fluctuantes.

Ce comportement peut s'expliquer par le fait que les électrons s et p sont les électrons externes de Si (Ge) et des atomes P, lorsque ces atomes sont en coordination tétraédrique l'un avec l'autre, ils forment très souvent l'hybridation  $sp^3$ , qui est l'interaction orbitale la plus forte et conduit alors à un comportement de dispersion des bandes correspondantes.

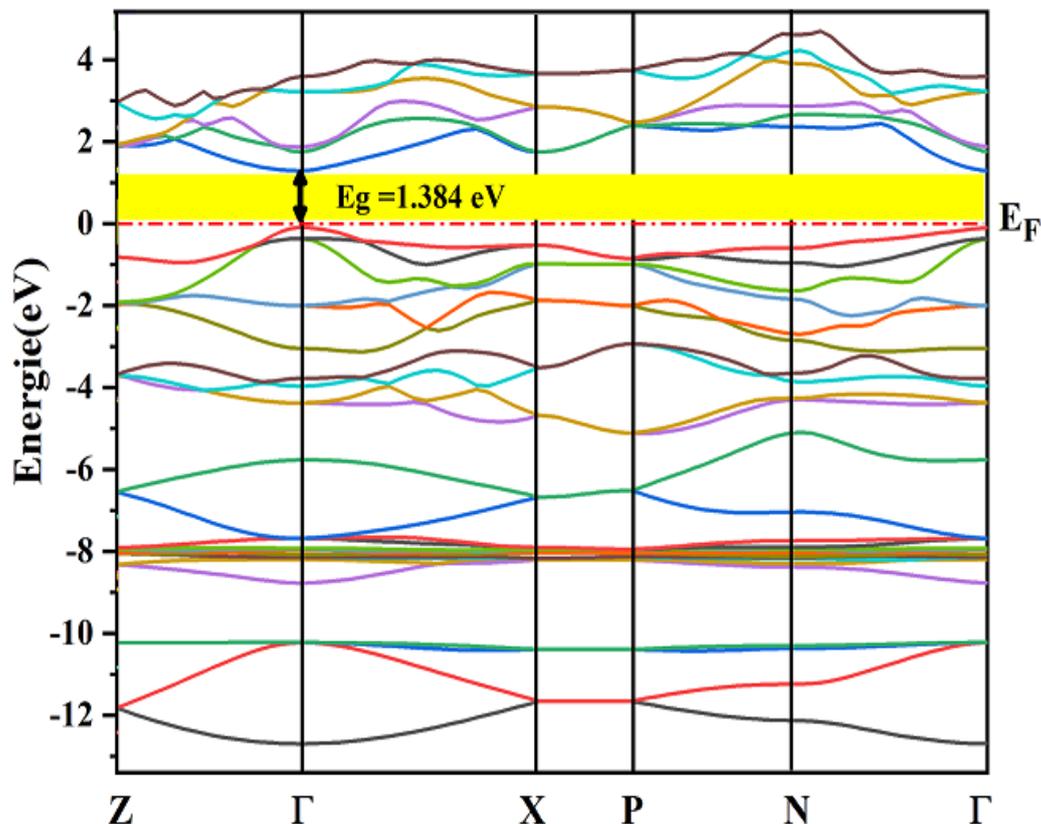


Figure 4. C. 3 – Structure de bande du semi-conducteur CdSiP2 à P= 0 GPa.

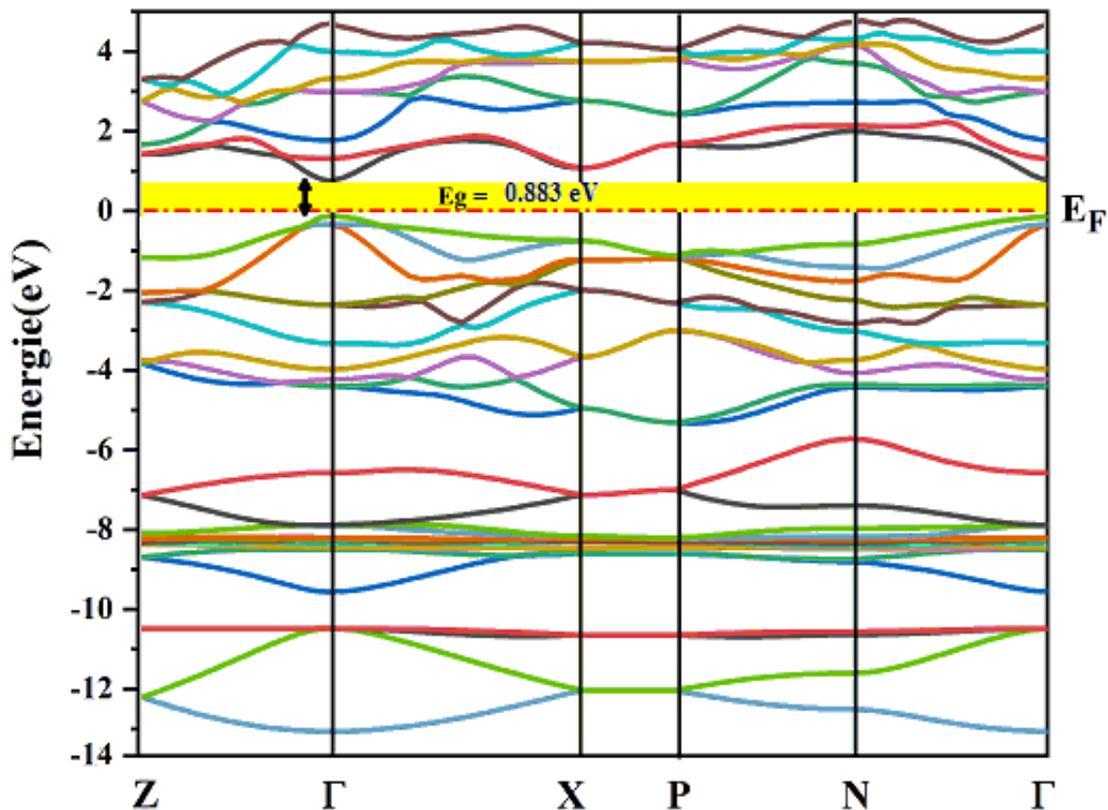


Figure 4. C. 4 – Structure de bande du semi-conducteur CdGeP<sub>2</sub> à P= 0 GPa.

#### - Anomalie du gap pseudo-direct de CdSiP<sub>2</sub>

La réduction de la bande interdite des composés ternaires par rapport à leur analogue binaire, connue sous le nom de "**bande gap anomalie**" ( $\square E_g$ ) est une caractéristique universelle des composés ternaires du groupe II-IV-V<sub>2</sub> [8-9]. Dans la structure tétragonale idéale, le volume de la maille primitif de la structure de la chalcopyrite est quatre fois supérieur à celui de la structure zinc-blende, tandis que la zone Brillouin est quatre fois plus petite. En raison de cette réduction de taille, à chaque point il apparaît plusieurs nouvelles transitions directes correspondant aux transitions indirectes dans la structure zinc-blende.

De plus l'ampleur de ces transitions dépend du degré de différence des pseudo-potentiels des deux types de cations des composés II-IV-V<sub>2</sub>, nous appelons ces nouvelles transitions « pseudo-directes », d'où le matériau CdSiP<sub>2</sub> a une bande interdite pseudo-directe [10] et le matériau CdGeP<sub>2</sub> a une bande interdite directe.

Par ailleurs, un gap pseudo-direct signifie que ce gap est certainement direct mais correspond à une faible transition optique, presque interdite.

Dans la chalcopyrite cette situation peut se produire parce les points de haute symétrie X dans la direction z, X dans les directions x et y et L de la zone de Brillouin (BZ) de la structure zinc-blende se plient sur les points  $\Gamma$ , Z et N de la zone de Brillouin de la structure chalcopyrite. Cette déformation fait apparaître un gap pseudo-direct dans la structure chalcopyrite. Le composé GaP est identifié comme l'analogue du groupe III-V correspondant de CdSiP<sub>2</sub>[11].

Afin de mieux comprendre la nature de la bande interdite de CdSiP<sub>2</sub>, les structures de bandes de GaP et CdSiP<sub>2</sub> calculées avec l'approximation GGA sont tous deux tracés sur la même Figure 4.c. 2. La correspondance entre les CBM de GaP et CdSiP<sub>2</sub> indique que le gap de CdSiP<sub>2</sub> ( $\Gamma_{4v} \rightarrow \Gamma_{3c}$ ) est dérivé de la transition indirecte de GaP ( $\Gamma_{15v} \rightarrow \Gamma_{1c}$ ). Sur la base de cette comparaison, on a constaté que le CdSiP<sub>2</sub> a un gap pseudo-direct.

Au fur et à mesure que l'on passe du composé binaire (GaP) au composé ternaire (CdSiP<sub>2</sub>), la triple dégénérescence des bandes de type p est complètement éliminée dans un cristal de chalcopyrite en raison de la réduction de la symétrie Td de la structure de zinc-blende à la symétrie D<sub>2d</sub> de la chalcopyrite ( $Td \rightarrow D_{2d}$ ) d'une part et de la simultanéité des effets du champ cristallin non cubique d'une autre part.

Par conséquent, L'état  $\Gamma_{15v}$  triplement dégénéré se scinde en un état non dégénéré  $\Gamma_{4v}$  et un état doublement dégénéré  $\Gamma_{5v}$  dans la zone de Brillouin du composé CdSiP<sub>2</sub>.

L'énergie de division du champ cristallin  $\Delta_{CF}$  est définie comme la différence d'énergie entre l'état  $\Gamma_{4v}$  et  $\Gamma_{5v}$ .  $\Delta_{CF}$  est négatif ( $\Delta_{CF} < 0$ ) lorsque l'état  $\Gamma_{5v}$  est inférieur à l'état  $\Gamma_{4v}$ . Pour le CdSiP<sub>2</sub>,  $\Delta_{CF} = -0,27$  eV [12] suit la tendance que la plupart des composés de la structure chalcopyrite ont un  $\Delta_{CF}$  négatif lorsque le paramètre de distorsion tétragonale  $\gamma = c/2a$  est inférieur à 1 [13] (voir chapitre 3.A).

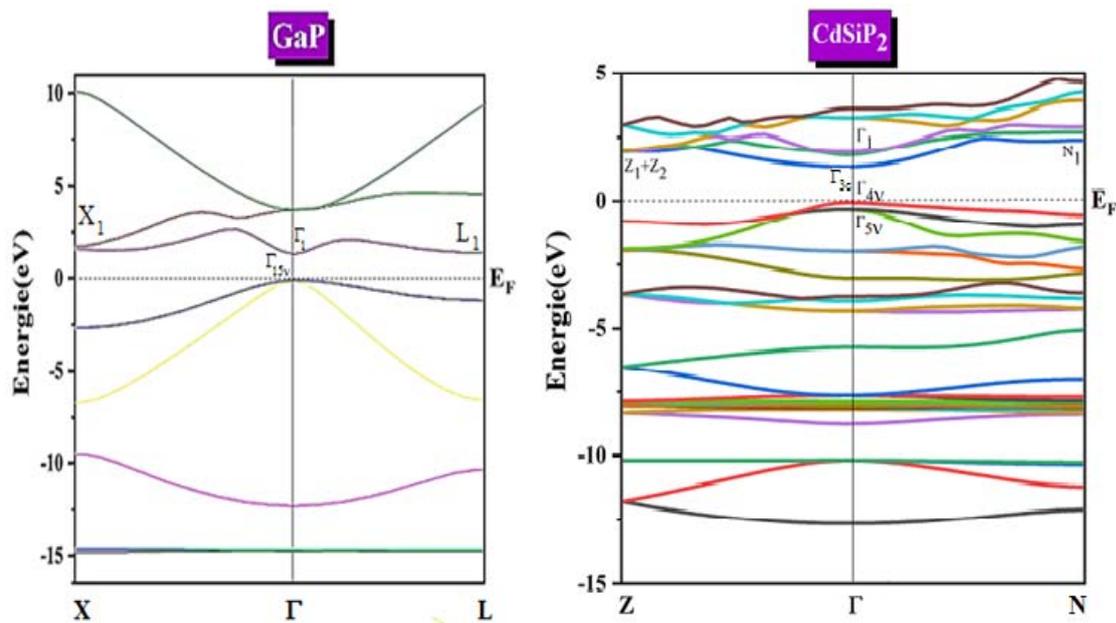


Figure 4. C. 5 – Structure de bande de CdSiP<sub>2</sub> et de son analogue GaP calculés avec la GGA.

Les valeurs des gaps fondamentaux sont rapportées dans le Tableau 4. C. 1, en comparaison avec d'autres résultats expérimentaux [14-19] et théoriques [20-24] disponibles. Nos résultats montrent que le CdSiP<sub>2</sub> est un cristal à gap pseudo-direct comme il est signalé par Réf. [22]. Le gap se situe au point  $\Gamma$  et sa valeur est de 1.384 eV, ce qui est en bon accord avec la plupart des travaux théoriques disponibles (1.10 eV [20], 1,30 eV et 1.38 eV [22]), mais inférieur aux valeurs expérimentales qui sont de 2.0-2.16 [14-17], la raison réside dans le fait que la DFT ne peut souvent pas prédire clairement les états inoccupés ou excités des semi-conducteurs ou des systèmes isolants. Par contre, la valeur du gap direct de CdGeP<sub>2</sub> est sous-estimé comparée aux données expérimentales [18-19].

Afin d'améliorer cette valeur du gap, on a fait recours à la méthode de Hubbard (GGA+U).

#### - Application de la méthode de correction Hubbard (GGA+U)

L'application de la correction DFT+U pour la structure de bande de CdGeP<sub>2</sub> est illustré sur la figure (4. C. 6). On peut voir clairement l'effet du potentiel U sur la bande interdite pour CdGeP<sub>2</sub> avec une amélioration de la valeur du gap d'environ de 66 %.

À l'aide de la correction de Hubbard (GGA + U), le gap de CdGeP<sub>2</sub> à augmenter de 1.028 eV, qui n'est approximativement pas loin de la valeur expérimentale [19], plus proche de la valeur théorique [23] est bien meilleure que les autres valeurs théoriquement rapportées par [20, 24].

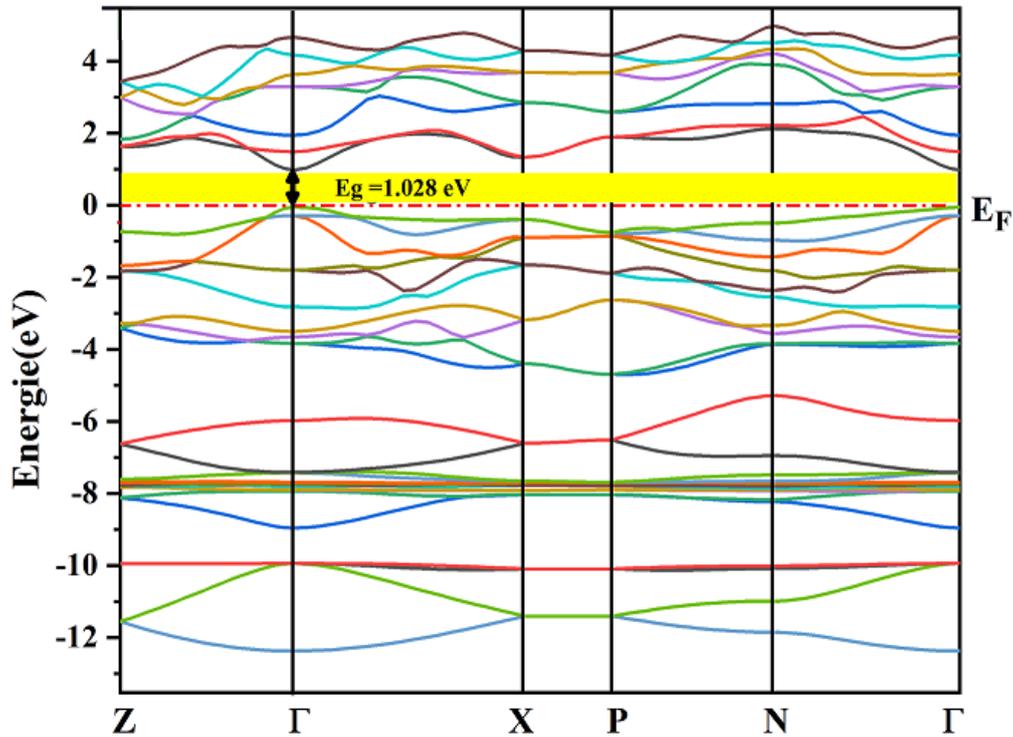


Figure 4. C. 6 – Structure de bande du semi-conducteur CdGeP<sub>2</sub> calculé avec la (GGA-U).

**Tableau. 4. C. 1.** Valeurs de l'énergie de gap fondamental (eV) des semi-conducteurs CdXP<sub>2</sub> (X = Si, Ge) en phase chalcopyrites (*bct*) à P = 0 GPa.

Composés	Nos cal.		Autres	Exp.	Nature du gap
	GGA	GGA+U			
CdSiP <sub>2</sub>	1.384	–	1.10 <sup>[20]</sup> , 1.22 <sup>[21]</sup> 1.38 <sup>[22]</sup> , 1.30 <sup>[22]</sup>	2.02 <sup>[14]</sup> , 2.16 <sup>[15]</sup> ]	Pseudo-direct
				2.08 <sup>[16]</sup> , 2.00 <sup>[17]</sup> ]	
CdGeP <sub>2</sub>	0.883	1.028	1.44 <sup>[23]</sup> , 0.86 <sup>[24]</sup> 0.95 <sup>[20]</sup> , 0.75 <sup>[20]</sup>	1.72 <sup>[18]</sup> , 1.7 <sup>[19]</sup>	Direct

**B) Composés  $LiXTe_2$  ( $X = Ga, Al$ )**

Les Figures 4. C. 7 et 4. C. 8, illustrent les structures de bandes des composés  $LiGaTe_2$  et  $LiAlTe_2$  à  $P = 0$  GPa calculées le long des lignes reliant les points de haute symétrie Z (0.5, 0.5, 0.5),  $\Gamma$  (0, 0, 0), X (0, 0, 0.5), P (0.25, 0.25, 0.25) et N (0, 0.5, 0) dans la première zone de Brillouin. Le zéro de l'énergie de Fermi a été arbitrairement fixé au sommet de la bande de valence, située au point  $\Gamma$ . Ces figures, montrent clairement que les structures de bandes de ces deux composées semi-conducteurs  $LiGaTe_2$  et  $LiAlTe_2$  présentent un maximum de la dernière bande de valence (VBM : Valence Band Maximum) et un minimum de l'énergie de la première bande de conduction (CBM : Conduction Band Minimum) au points  $\Gamma$  pour les deux composés, ce qui veut dire que ces composés ont un caractère semi-conducteur à gap fondamental direct de 1.6284 eV pour le composé  $LiGaTe_2$  et de 2.445 eV pour le composé  $LiAlTe_2$  et qui sont en bon accord avec les valeurs expérimentales qui varie entre 0,9 et 4,0 eV pour les chalcogénures ternaires  $A_1M_{III}Q_2$  ( $A = Li, Cu, Ag$ ;  $M = Al, Ga, In$ ;  $Q = S, Se, Te$ ) [1].

Les Figures (4. C. 7) et (4. C. 8) révèlent que les bandes de valence de  $LiGaTe_2$  et  $LiAlTe_2$  sont très semblables et se composent de trois groupes de bandes, comme dans la majorité des cristaux appartenant à la famille des chalcopyrites. Le groupe inférieur de nos bandes dans la plage d'énergie de -12 à -9 eV est principalement dérivé des états Te 5s avec une faible contribution des états s et p du troisième groupe des cation  $X_{III}$  (Al, Ga). Le deuxième groupe comprend deux bandes dérivées des états s des cation  $X_{III}$  (Al, Ga) et Te 5p. Le groupe supérieur des bandes de valence dans la plage de -3 à 0 eV est principalement formé par les états p hybridés des atomes Te et  $X_{III}$  (Al, Ga).

Les valeurs des gaps fondamentaux sont rapportées dans le Tableau 4. C. 2, en comparaison avec d'autres résultats théoriques [25-27] et expérimentaux [28-29] disponibles. Les résultats de nos calculs coïncident bien avec les données des travaux de [25-26] pour  $LiGaTe_2$  et [27] pour  $LiAlTe_2$ . La sous-estimation des gaps est généralement attribuée à la discontinuité du potentiel de corrélation d'échange comme elle est déjà mentionné dans la littérature [1-3].

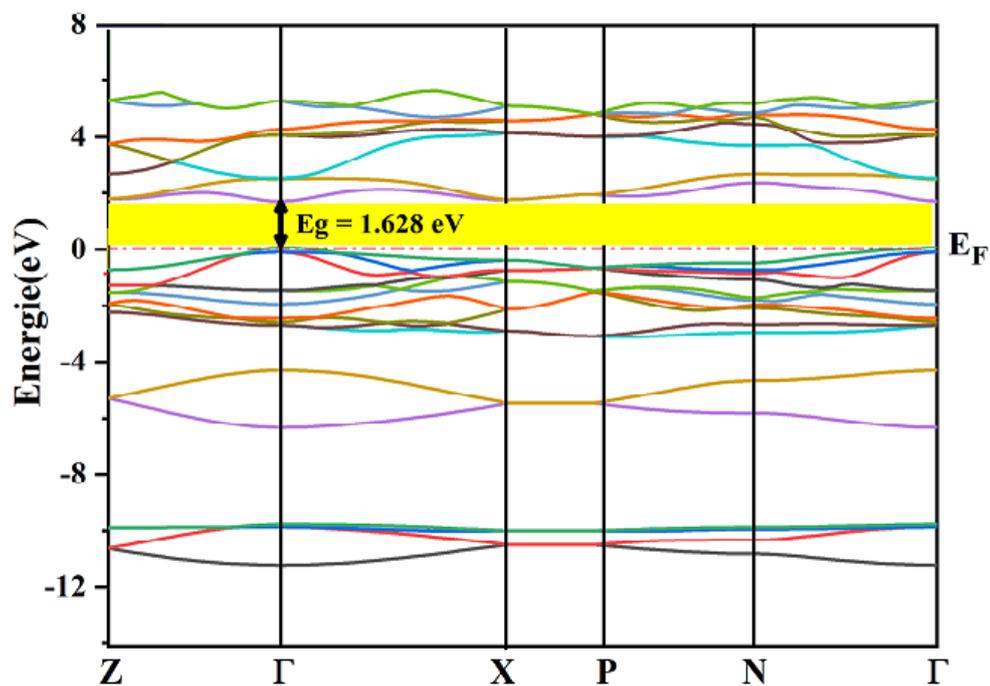


Figure 4. C. 7 – Structure de bande du semi-conducteur LiGaTe<sub>2</sub> à P= 0 GPa.

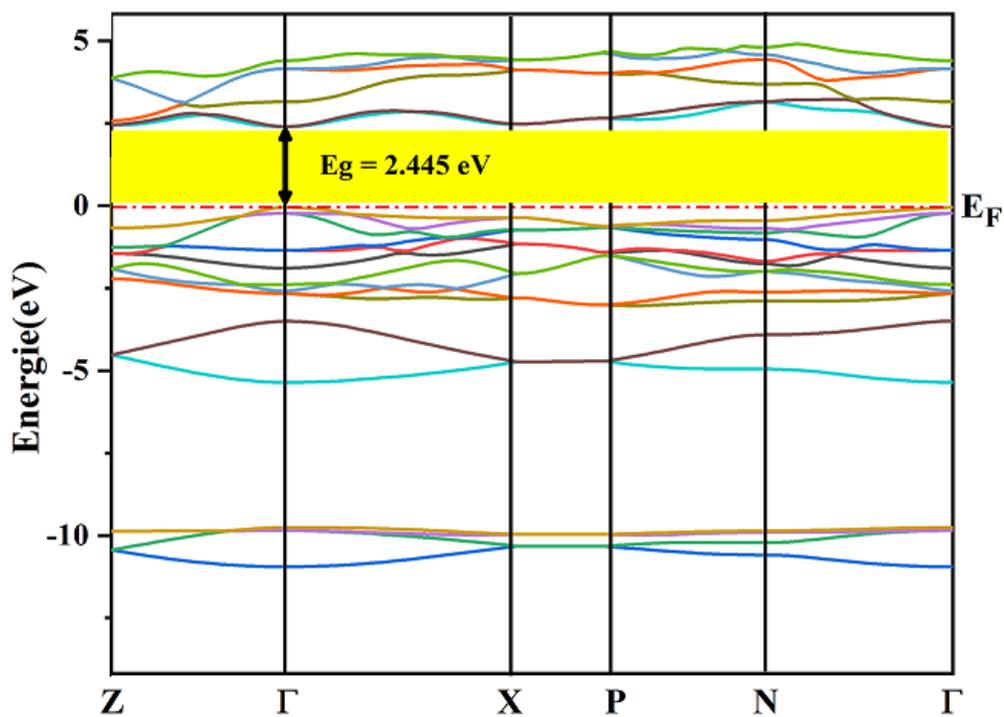


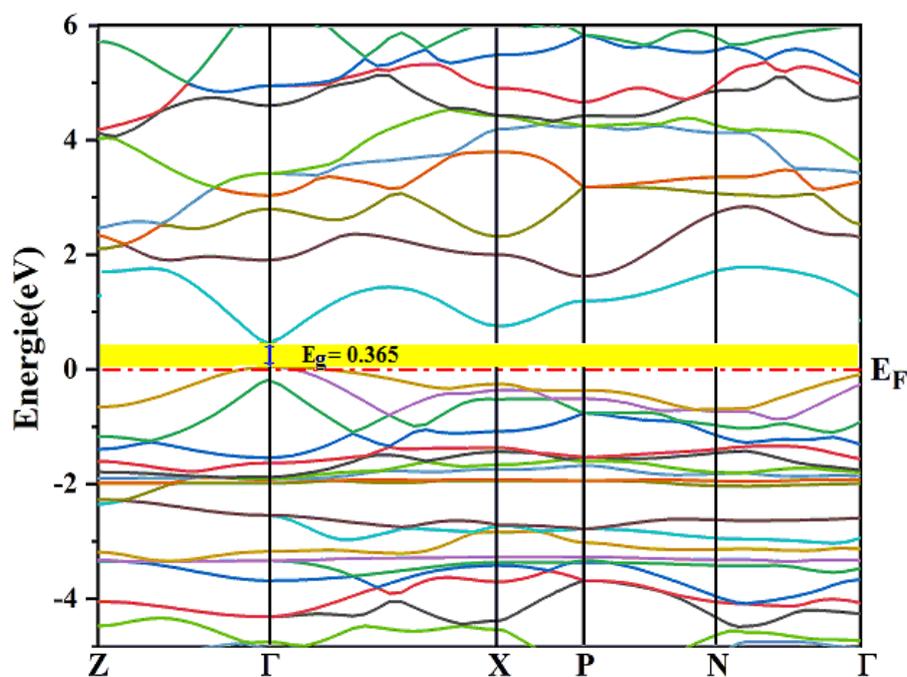
Figure 4. C. 8 – Structure de bande du semi-conducteur LiAlTe<sub>2</sub> à P= 0 GPa.

**Tableau. 4. C. 2.** Valeurs de l'énergie de gap fondamental (eV) des semi-conducteurs  $\text{LiXTe}_2$  (X= Ga, Al) en phase chalcopyrites (*bct*) à  $P = 0$  GPa.

<i>Composés</i>	<i>Nos cal.</i>	<i>Autres</i>	<i>Exp.</i>	<i>Nature du gap</i>
<b>LiGaTe<sub>2</sub></b>	1.628	1.87 <sup>[25]</sup> , 1.40 <sup>[26]</sup>	2.31 <sup>[28]</sup> , 2.41 <sup>[29]</sup>	Direct
<b>LiAlTe<sub>2</sub></b>	2.445	2.13 <sup>[26]</sup> , 2.48 <sup>[27]</sup>	–	Direct

*c) Composés  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$*

La structure de bandes électroniques de composé  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$  calculée le long de différentes directions de haute symétrie de la première zone de Brillouin (**Figure 4. C. 1**) en phase chalcopyrite est illustrée par la **Figure 4. C. 9**. D'après cette figure on peut constater que le  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$  a un caractère semi-conducteur à gap direct au point de haute symétrie  $\Gamma$ . La comparaison de la bande interdite théorique avec les données expérimentales disponibles à révéler que l'approximation GGA utilisée dans nos calculs sous-estime le gap pour  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ .



**Figure 4. C. 9** – Structure de bande de  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$  à  $P=0$  GPa.

De ce point de vue, une autre fonctionnelle devrait être utilisée pour améliorer cette

valeur du gap en éloignant les localisés (états d et f), trop proches de l'énergie de Fermi.

L'application de la correction DFT+U sur la structure de bande  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$  est illustré sur la figure (4.C.7). On voit clairement l'effet du potentiel U sur la bande interdite pour le  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$  avec une amélioration de la valeur du gap de 0.365 eV à 0.923 eV. La structure de bande sur la figure (4. C. 10) obtenue par la méthode de GGA+U révèle une bande interdite de 0.923 eV. Ce résultat a été obtenu en utilisant une valeur Hubbard U de 5 eV.

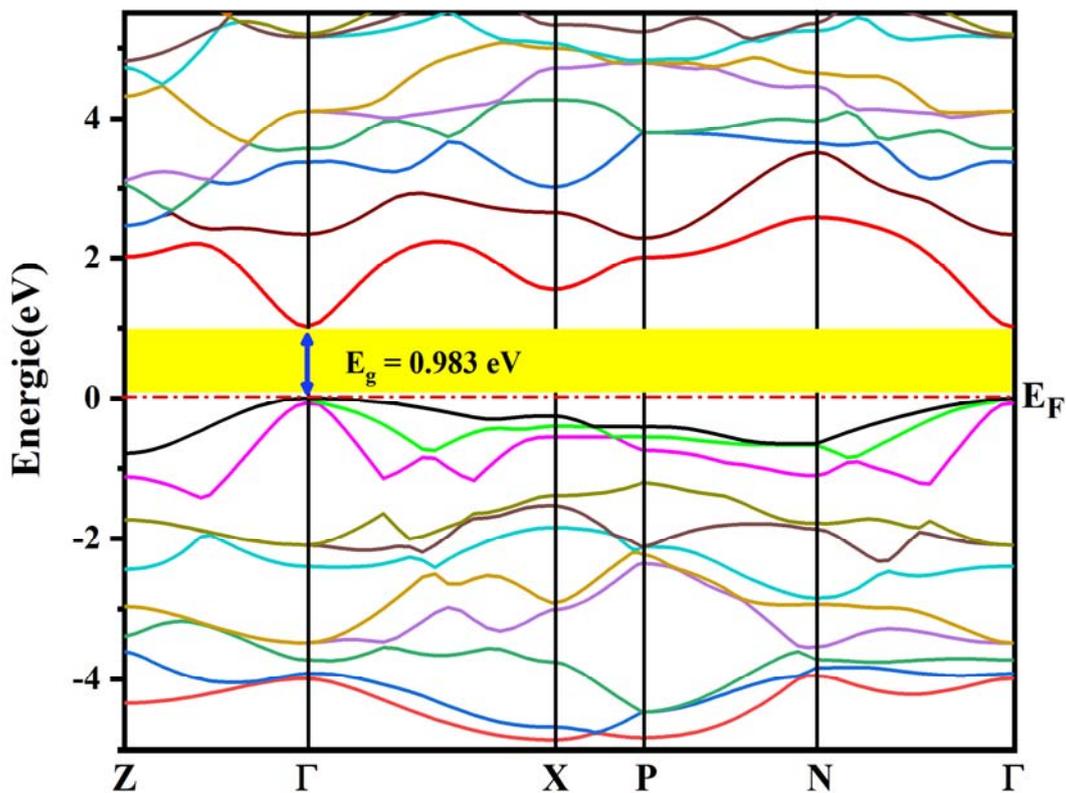


Figure 4. C. 10 – Structure de bande du semi-conducteur  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$  avec la correction GGA+U.

Le tableau 4. C. 3 donne une compilation des résultats obtenus en utilisant les approximations GGA et GGA+U. Les valeurs expérimentales sont incluses pour comparaison. Il ressort du tableau 4. C. 3, que l'application de la correction GGA+U à fait déplacer les bandes énergétiques vers le haut de 0.618 eV, ce qui a fait augmenter le gap de 0.983 eV.

On constate que cette nouvelle valeur du gap est approximativement proche de la valeur expérimentale [30], plus proche de la valeur théorique de [32] obtenue à l'aide de la

fonctionnel mBJ, et bien meilleure que les autres valeurs théoriquement rapportées par [31,32]

**Tableau. 4. C. 3.** Valeurs de l'énergie de gap fondamental  $E_g$ (eV) de  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$  à  $P = 0$  GPa.

$E_g$ (eV)	Nos cal.		Autres				Exp. <sup>[30]</sup>
	GGA	GGA+U	GGA <sup>[31]</sup>	GGA <sup>[32]</sup>	mBJ <sup>[32]</sup>	GGA + U <sup>[32]</sup>	
$\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$	0.365	0.983	0.372	0.255	0.784	0.553	1.20

#### 4. C. 3. 2 Densité d'état

Dans le but d'identifier avec précision les états formant les structures de bandes électroniques des composés  $\text{CdSiP}_2$ ,  $\text{CdGeP}_2$ ,  $\text{LiGaTe}_2$ ,  $\text{LiAlTe}_2$  et  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$  étudiés, nous avons déterminé les densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) des différentes orbitales des atomes qui constituent ces composés. La densité d'état totale (TDOS) nous permet de connaître les propriétés de conduction électronique des matériaux tandis que la densité d'état partielle (PDOS) nous informe sur les différentes hybridations des orbitales atomiques des atomes d'un cristal ou d'une molécule et leurs contributions dans les structures de bandes BV et BC.

##### A) Composés $\text{CdXP}_2$ ( $X = \text{Ge}, \text{Si}$ )

Les densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) des composés  $\text{CdSiP}_2$  et  $\text{CdGeP}_2$  calculées à l'aide de l'approximation GGA-PBE, sont présentées sur la figure (4. C. 11). La position du niveau de Fermi est à 0 eV. Une première lecture de cette figure montre des allures très similaires avec seulement un léger déplacement de quelques bandes, pour les deux composés étudiés.

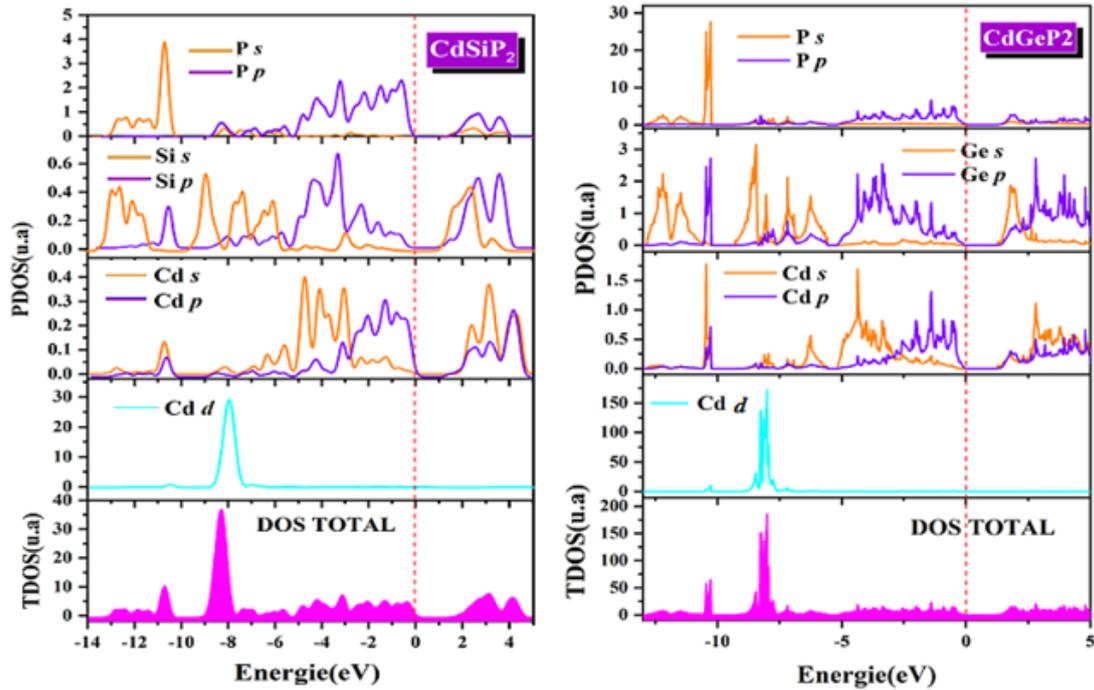


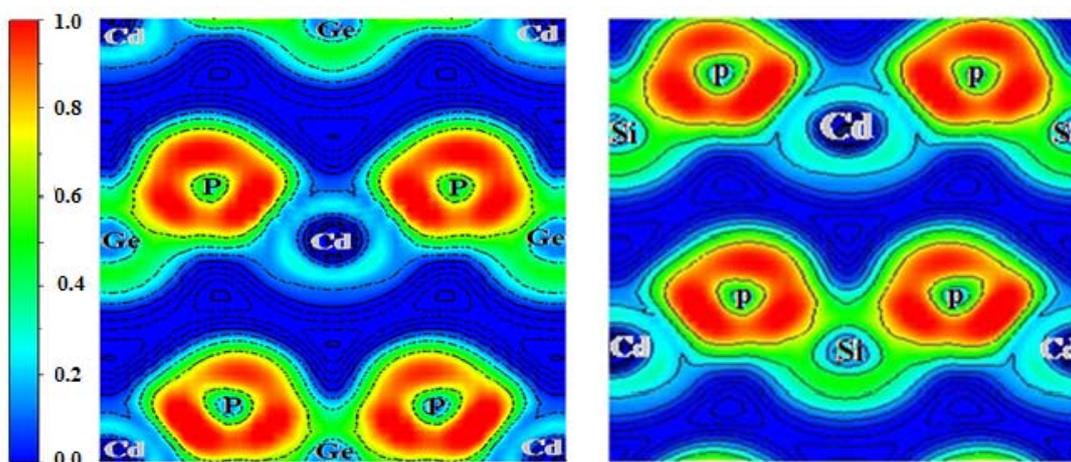
Figure 4. C. 11 – Densité totale et partielle des composés  $\text{CdSiP}_2$  et  $\text{CdGeP}_2$  en phase à  $P = 0$  GPa.

On constate que les bandes de valence près du niveau de Fermi sont composées principalement des états P-p avec une présence mineure des états Si-p pour le  $\text{CdSiP}_2$ , et Ge-p pour  $\text{CdSiP}_2$  et  $\text{CdGeP}_2$  respectivement. La bande de valence intermédiaire est essentiellement dominée par les états Cd-d. Les autres bandes de valence sont notamment dominées par les états P-s. La bande de conduction se compose essentiellement des états Si-s (Ge-s), Si-p (Ge-p) et P-p avec une présence mineure des états Cd-s, Cd-p et P-s pour  $\text{CdSiP}_2$ ,  $\text{CdGeP}_2$  respectivement.

Une analyse plus profonde de la figure (4. C. 11) nous permis de constater que les bandes aux voisinages de -8 eV proviennent principalement de l'état Cd-4d, un état bien connu pour sa caractéristique fortement localisée qui peut induire un comportement de bandes plates, en combinaison avec une faible contribution des états de Si (Ge)-s. Les bandes au-dessus de -10 eV proviennent en grande partie de Si (Ge)-s, p et P-s et une faible contribution des états Cd-5s, p. La bande à plus haute énergie, entre -5 eV et le maximum de la bande de valence (VBM), est principalement dérivé des états P-p, Si (Ge) -p hybridés avec les états Cd-s, p. On remarque aussi que le haut des bandes de valence est principalement occupé par P-2p, tandis que le bas des bandes de conduction est principalement formé de Si (Ge)-2s, p et Cd-

5s, p, ce qui signifie que lorsque les électrons sont excités, il y a une plus grande possibilité pour eux de transiter de P-2p à Si (Ge) -2s, p ou Cd-5s, p. Notons que les orbitales Ge 3d ont une énergie très inférieure, qui n'apparaît pas sous DOS.

Afin de d'examiner et visualiser les caractères des liaisons chimiques entre les différents atomes constituant les composés CdSiP<sub>2</sub> et CdGeP<sub>2</sub>, nous avons tracé le contour de densité de charge électronique dans le plan (110) qui contient les trois types d'atomes Cd, Si/Ge et P (voir la **Figure 4. C. 12**).



**Figure 4. C. 12** – Carte de densité de charge électronique (en  $e/\text{Å}^3$ ) de CdXP<sub>2</sub> (X= Si, Ge) calculée dans le plan (110).

La Carte de la densité de charge électronique (en  $e/\text{Å}^3$ ) de CdXP<sub>2</sub> (X= Si, Ge) calculée dans le plan (110) (la **Figure 4. C. 12**) montre des allures très similaires pour les deux matériaux.

Apparemment, la localisation des électrons dans les régions médianes entre Si (Ge) et P est très élevé, mais celle entre Cd et P est faible peut indiquer de manière significative qu'il y a plus de caractère covalent dans la liaison Si (Ge) et P que dans Cd et P. En peut voir aussi, qu'autour des atomes de Cd, les contours de charge sont quasi sphériques, alors que ceux des atomes de P sont déformés. Cela indique que les liaisons entre les atomes Cd et les atomes P sont presque ioniques et covalentes entre les atomes P et Si (Ge) résultant du partage de charge entre eux en raison de forte hybridation des liaisons des orbitales p des atomes Si (Ge)

et P. Cela confirme l'anisotropie des liaisons chimiques dans la phase chalcopyrite en mixture des liaisons covalente ionique.

### B) Composés $\text{LiXTe}_2$ ( $X = \text{Ga}, \text{Al}$ )

L'analyse des densités d'états électroniques totales et partielles nous a permis d'assigner les structures de bande électroniques et de déterminer l'origine de la bande de valence et de conduction à partir des états atomiques locaux constituant les atomes des matériaux étudiés.

Les densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) des composés  $\text{LiGaTe}_2$  et  $\text{LiAlTe}_2$  calculées à l'aide de l'approximation GGA-PBE, sont présentées sur la figure (4. C. 13). La position du niveau de Fermi est à 0 eV. Il est à noter que les orbitales Te-4d des bandes de valence profondes ne peuvent pas être simulées par la DFT car ils sont peuplés par les électrons des niveaux des couches internes et il n'y a pas malheureusement de pseudopotentiels appropriés qui les prennent en compte.

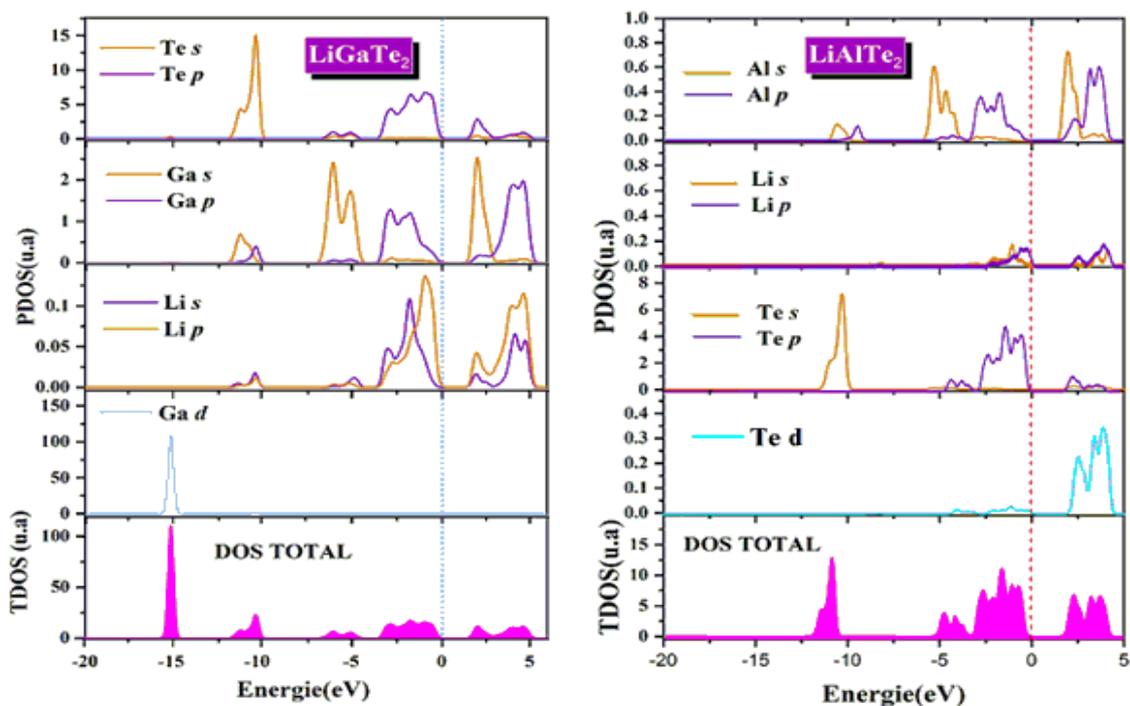


Figure 4. C. 13 – Densité totale et partielle des composés  $\text{LiGaTe}_2$  et  $\text{LiAlTe}_2$  à  $P = 0$  GPa.

D'après la figure (4. C. 13), Certaines caractéristiques de la liaison peuvent être déduites des densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS) :

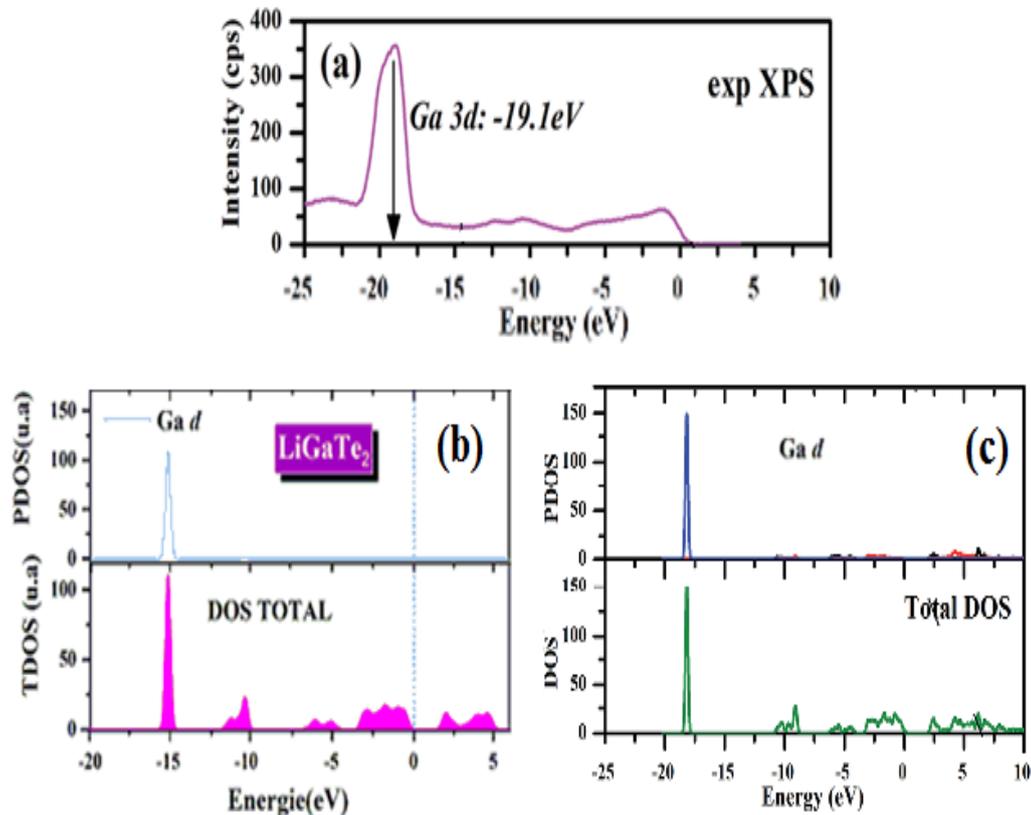
- i. Les orbitales Te-5s des deux matériaux sont relativement localisée autour de -10.5 eV, ce qui sont légèrement hybridés avec des électrons Ga (Al)-4s et 4p ;
- ii. Dans la zone de -10 à 0 eV, les états électroniques sont principalement composés de Ga (Al)-4s, 4p et les orbitales Te-4p. La forte hybridation dans une large distance d'énergie entre ces orbitales indique la présence d'une interaction très forte de nature covalente entre les atomes de Ga et Te.
- iii. Le minimum de la bande de conduction dans les deux composés est principalement dû à la contribution des orbitales Ga (Al)-4s et Te-5p), tandis que les états Li-2s sont responsables du haut des bandes de conduction. Cette bande est d'environ 5eV de large et se compose des états 4p (5p) de Te, respectivement.
- iv. Les orbitales Ga-3d dans LiGaTe<sub>2</sub> sont fortement localisées à -15.3 eV, ce qui est cohérent avec le pic intense de la densité de charge totale et partielle -15.3 eV, suggérant que les électrons des orbitales Ga-3d ne sont pas liés avec d'autres orbitales.

Ces résultats coïncident bien avec les données des travaux théoriques et expérimentales de *V. V. Atuchin et al* (2018) [33] qui ont montré à l'aide des mesures par spectroscopie photoélectronique aux rayons X (XPS) et calculs DFT que les orbitales Ga-3d dans LiGaTe<sub>2</sub> sont responsables du pic intense de la densité de charge totale et partielles. *V. V. Atuchin et al* ont suggérés que les électrons des orbitales Ga-3d ne sont pas liés avec les autres orbitales.

La figure (4. C. 14), présente à titre de comparaison : la densité d'état totale (TDOS) et partielle (PDOS) des orbitales Ga-3d : (a) calculées dans ce travail, (b) calculée par [33] et (c) spectre XPS mesuré par [33] pour LiGaTe<sub>2</sub>. On peut voir clairement que les densités de charge totales calculés dans ce travail et celles trouvés par [33] ont des allures très similaires, presque identiques avec seulement un léger déplacement de quelques bandes. La présence d'un pic intense dans le spectre XPS mesuré par *V. V. Atuchin* [33] à 19.1 eV (Figure 4. C. 14.a) pour les orbitales Ga-3d explique et confirme l'origine du pic trouvé dans la densité de charge totale et celle des orbitales Ga-3d calculées (pic à -15.3 eV) (Figure 4. C. 14.b).

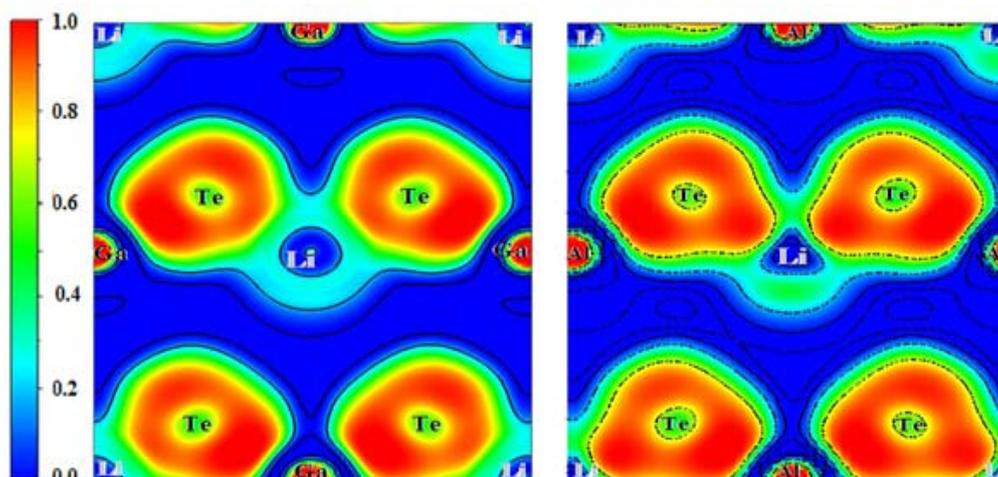
V. V. *Atuchin* [33] à retrouver ce pic à -18.6 eV (**Figure 4. C. 10.c**) à l'aide de la GGA+U.

Ce décalage peut être interpréter par le fait que V. V. *Atuchin* [33] à utiliser la correction GGA+U dans ces calculs (voir la fin du chapitre 2) qui est bien meilleur que la GGA.



**Figure 4. C. 14** – Spectre XPS mesuré par [33] (a), la densité d'état totale et partielle des orbitales Ga-3d : (b) calculées dans ce travail, (c) calculées par [33] pour LiGaTe<sub>2</sub>.

Pour en savoir plus sur la répartition de la densité de charge électronique total des composés LiGaTe<sub>2</sub> et LiAlTe<sub>2</sub>, les cartes de la densité de charge électronique ont été tracés sur la **Figure (4. C. 15)** le long de plan (1 1 0). Ce contour montre qu'il n'y a pas de densité de charge répartie entre les atomes de Li. Il est clair que les atomes de Te et Li présentent une liaison de nature ionique bien que les contours de densité de charge autour de Te ne sont pas complètement circulaires. La déformation de la densité de charge électronique des atomes de tellure, en raison de la haute électronégativité qui attire l'atome d'Al. En plus, une présence d'un caractère polaire prononcé entre les atomes d'Al et de Te à cause du transfert de charge principalement par les atomes d'Al vers l'atome de Te en raison de la forte électronégativité entre ces atomes.



**Figure 4. C. 15** – Carte de densité de charge électronique (en  $e/\text{Å}^3$ ) de  $\text{LiXT}_2$  ( $X = \text{Ga}, \text{Al}$ ) calculée dans le plan (110).

### c) Composés $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$

La figure (4. C. 16) présente les densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) calculées du composé  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$  avec la méthode GGA + U. On peut observer que la bande de conduction est très large, avec une largeur d'environ 6 eV. Elle est composée essentiellement des états Ge-4s, 4p, avec un mélange des états Se-4s, 4p (voir la densité d'état). D'après la figure (4. C. 16), Certaines caractéristiques de la liaison peuvent être déduites des densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles la PDOS :

- i. La bande de valence, dont la largeur est d'environ 6 eV, a une structure compliquée. Elle est formée par les états Cu-3d, Se-4p, avec un léger mélange des états Ge-4s, 4p.
- ii. Les deux principales sous-bandes de valence se chevauchent en raison de l'hybridation. Cette situation est presque similaire à celle remporté par VU, Tuan V [32].
- iii. Les états Cu-3d présentent deux pics localisés à environ -3,4 eV et -2.1 eV, qui peuvent être interprétés comme la division des états 3d dans un champ cristallin tétraédrique dans les états  $e_g$  et  $t_{2g}$ , respectivement. Une situation similaire a été rencontrée par [32].

- iv. Les états Cd-4d produisent un pic intense à environ -8,7 eV, et les états Ge-4s sont situés à -8,3 eV et -9.1 eV.
- v. Finalement, les bandes énergétiques les plus basses sont formées par les états Se-4s avec des pics à environ -14.2 eV et -13.1 eV.

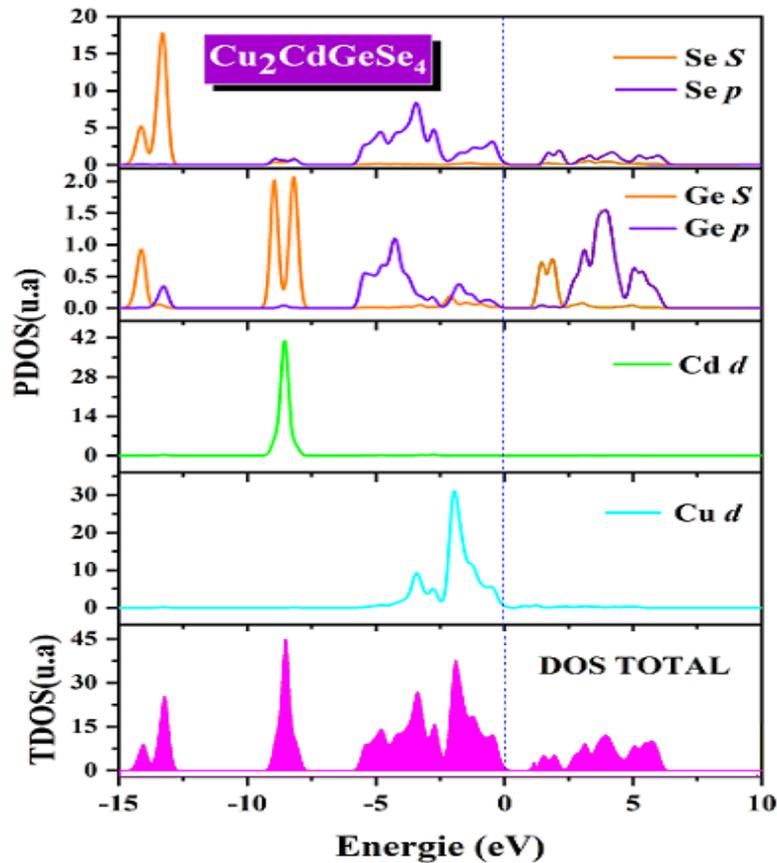
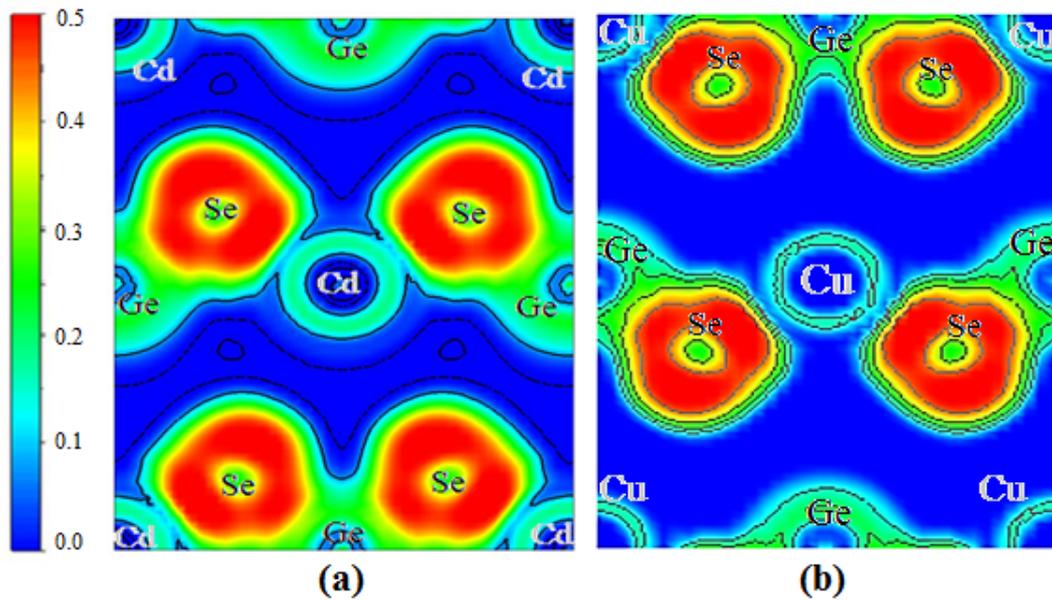


Figure 4. C. 16 – Densité totale et partielle des composé  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$  chalcopyrite à  $P = 0$  GPa.

La carte bidimensionnelle de la densité de charge électronique de  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$  est illustrée sur la figure (4. C. 17) suivant les plans : (a) (1 1 0) et (b) (- 1 1 0). Les lignes noires du contour sont présentées pour des densités de charge électroniques de 0 e/Bohr<sup>3</sup> à 0.5 e/Bohr<sup>3</sup> avec intervalle de 0.01 e/Bohr<sup>3</sup>. Les figures 4. C. 17 a et b montrent les régions spatiales entre les paires d'atomes Cd-Se, Cu-Se et Ge-Se avec des densités électroniques de 0,04 e/Bohr<sup>3</sup>, 0,05 e/Bohr<sup>3</sup> et 0,08 e/Bohr<sup>3</sup>, respectivement. Ces régions spatiales sont formées par le chevauchement des orbitaux des atomes Cd, Cu et Ge avec les atomes de Se qui représentent le caractère covalent des liaisons Cd-Se, Cu-Se et Ge-Se dans le cristal  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ .



**Figure 4. C. 17** – Carte de densité de charge électronique (en  $e/\text{Bohr}^3$ ) de  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$  calculée suivant les différents plans : (a)  $(1\ 1\ 0)$  et (b)  $(-1\ 1\ 0)$ . La densité électronique de  $0\ e/\text{Bohr}^3$  à  $0.5\ e/\text{Bohr}^3$  avec intervalle de  $0.01\ e/\text{Bohr}^3$  représente les lignes noires de contour.

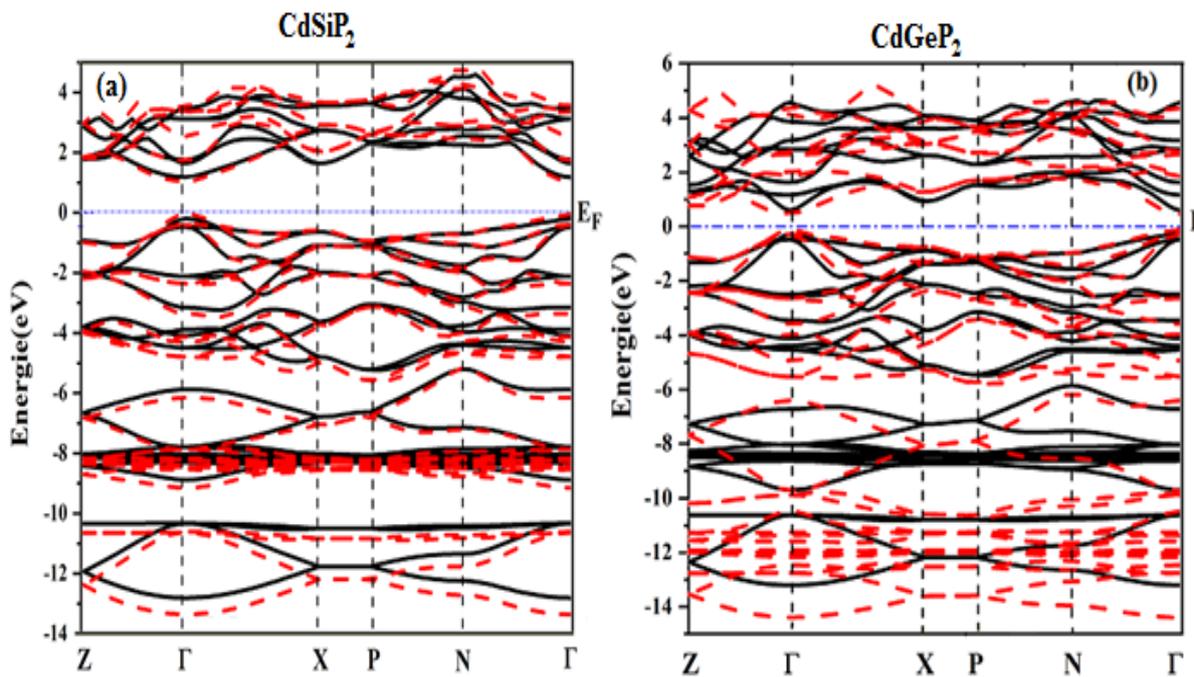
## 4. C. 4 Propriétés électroniques à pression non nulle

### 4. C. 4. 1 Structures de bandes

#### A) Composés $\text{CdXP}_2$ ( $X = \text{Ge}, \text{Si}$ )

Il est évident que les propriétés électroniques des matériaux changent d'une manière délicate sous l'effet d'une pression hydrostatique. Le volume de la maille élémentaire diminue en provoquant un décalage des bandes d'énergie. Ce décalage provoque une variation des gaps d'énergie dans différentes directions des points de haute symétrie de la zone de Brillouin (BZ). Dans certains cas rares, il peut y avoir un changement de la nature du gap (direct à indirect et vice-versa). Nous avons étudié l'effet de la pression dans une large gamme de pression allant de 0 à 20 GPa, sur les propriétés électroniques des composés  $\text{CdSiP}_2$ ,  $\text{CdGeP}_2$  en utilisant l'approximation (GGA).

La figure 4. C. 18 présente les structures de bandes électroniques des composés  $\text{CdSiP}_2$ ,  $\text{CdGeP}_2$  de structure chalcopyrites à des pressions  $P = 0$  GPa et  $P=10$  GPa. Nous pouvons observer d'après ces figures qu'il n'y a presque aucune altération sur la l'allure générale des structures des bandes électroniques, mais tout simplement avec un certain déplacement de la structure de bande (ligne rouge en pointillé). Ce comportement induit la diminution des gaps fondamentaux des composés  $\text{CdSiP}_2$ ,  $\text{CdGeP}_2$  en préservant la nature d'origine du gap (gap direct).



**Figure 4. C. 18** – Structures de bandes des composés (a)  $\text{CdSiP}_2$  et (b)  $\text{CdSiP}_2$  à  $P = 0$  GPa (lignes noires) et  $P = 10$  GPa (lignes rouges en pointillé).

Pour mieux éclaircir l'effet de la pression sur la structure de bande électronique nous avons étudié la variation des différents gaps d'énergie des composées  $\text{CdSiP}_2$  et  $\text{CdSiP}_2$  dans une large gamme de pression allant de 0 à 10 GPa. Les résultats de cette étude sont illustrés par les courbes représentées par les **Figures 4. C. 19 (a et b)**. On remarque d'après ces figures, que les gaps directs, ( $\Gamma$ - $\Gamma$ ) diminuent rapidement avec l'augmentation de la pression, tandis que les autres gaps subissent un accroissement collectif en fonction de la pression. Ce comportement est en accord avec les travaux de H. J. Hou [34].

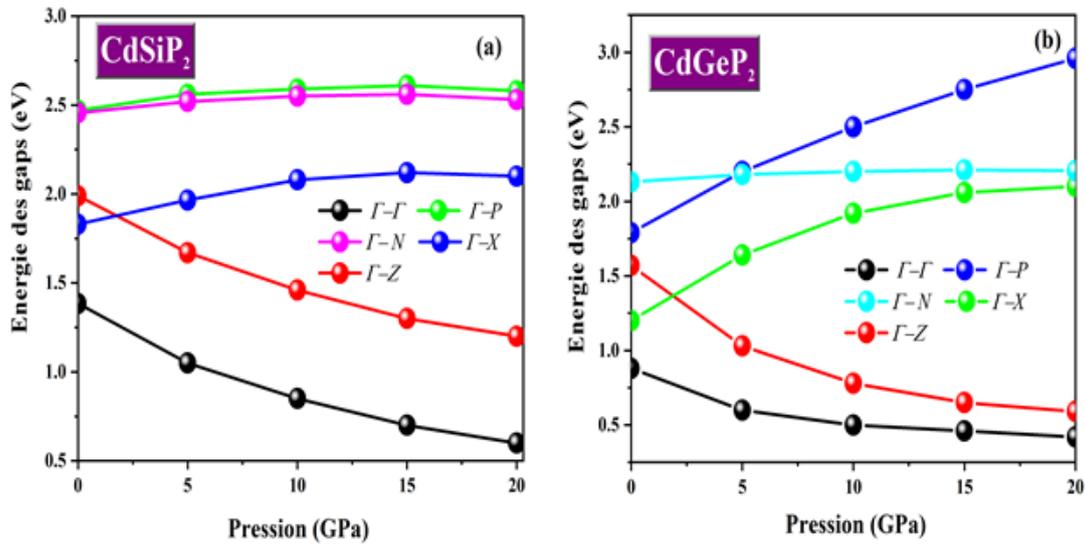


Figure 4. C. 19 – Variation des gaps énergétiques en fonction de la pression de CdXP<sub>2</sub> (X= Si, Ge).

Pour déterminer les valeurs des gaps d'énergies dans les différentes directions en fonction de la pression hydrostatique, nous avons fait un ajustement à l'aide de l'équation quadratique  $E_g(P) = E_g(0) + aP + bP^2$  ;  $E_g(P)$  le gap d'énergie à pression donnée  $P$  ;  $E_g(0)$  le gap d'énergie à pression 0 GPa ;  $a$  et  $b$  sont les coefficients de pression de premier et de deuxième ordre respectivement. Les valeurs des énergies des gaps ainsi que les coefficients  $a$  et  $b$  sont rapportées dans le **Tableau 4. C. 4**

L'équation quadratique  $E_g(P) = E_g(0) + aP + bP^2$ .

- Pour CdSiP<sub>2</sub> :

$$\Gamma-\Gamma \quad \longrightarrow \quad y = 1.384 - 0.06796*x + 0.00148*x^2$$

$$\Gamma-Z \quad \longrightarrow \quad y = 1.984 - 0.067*x + 0.00140*x^2$$

$$\Gamma-X \quad \longrightarrow \quad y = 1.825 + 0.03594*x - 0.00112*x^2$$

$$\Gamma-P \quad \longrightarrow \quad y = 2.472 + 0.01969*x - 0.00071*x^2$$

$$\Gamma-N \quad \longrightarrow \quad y = 2.456 + 0.01565*x - 0.00059*x^2$$

- *Pour CdGeP<sub>2</sub>* :

$$\Gamma\text{-}\Gamma \longrightarrow y = 0.883 - 0.0632*x + 0.0024*x^2$$

$$\Gamma\text{-}Z \longrightarrow y = 1.561 - 0.1217*x + 0.0041*x^2$$

$$\Gamma\text{-}X \longrightarrow y = 1.201 + 0.1022*x - 0.0032*x^2$$

$$\Gamma\text{-}P \longrightarrow y = 1.793 + 0.0876*x - 0.0016*x^2$$

$$\Gamma\text{-}N \longrightarrow y = 2.131 + 0.0112*x - 0.0004*x^2$$

**Tableau. 4. C. 4.** Energies des gaps  $E_g(0)$  (en eV) et coefficients  $a$  ( $\text{eV} \times 10^{-2} (\text{GPa})^{-1}$ ) et  $b$  ( $\text{eV} \times 10^{-3} (\text{GPa})^{-2}$ ) pour CdSiP<sub>2</sub> et CdGeP<sub>2</sub>.

<i>Composés</i>	<i>CdSiP<sub>2</sub></i>			<i>CdGeP<sub>2</sub></i>		
	<i>E<sub>g</sub>(0)</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>E<sub>g</sub>(0)</i>	<i>a</i>	<i>b</i>
<i>Directions</i>						
$\Gamma\text{-}\Gamma$	1.384	-6.796	1.48	0.883	-6.32	2.4
$\Gamma\text{-}Z$	1.984	-6.700	1.40	1.561	-12.17	4.1
$\Gamma\text{-}X$	1.825	3.594	-1.12	1.201	10.22	-3.2
$\Gamma\text{-}P$	2.472	1.969	-0.713	1.793	8.76	-1.6
$\Gamma\text{-}N$	2.456	1.565	-0.593	2.131	1.12	-0.4

### B) *Composés LiXTe<sub>2</sub> (X= Ga, Al)*

La figure 4. C. 20 représente les structures de bandes énergétiques des composés LiGaTe<sub>2</sub> et LiAlTe<sub>2</sub> dans leurs phases tétragonale BC (phase  $\alpha$  pour LiAlTe<sub>2</sub>) à pression zéro et à  $P = 10$  GPa. On remarque d'après ces figures qu'il n'y a pas un changement important de forme dans les structures de bandes de cette phase chalcopyrite. L'influence de la pression est claire sur les décalages des bandes de conduction de valences vers les basses énergies. Ce comportement engendre une diminution des gaps fondamentaux des composés

LiGaTe<sub>2</sub> et LiAlTe<sub>2</sub> avec un changement de type de gap pour LiGaTe<sub>2</sub> qui devient indirect de type (Z- $\Gamma$ ).

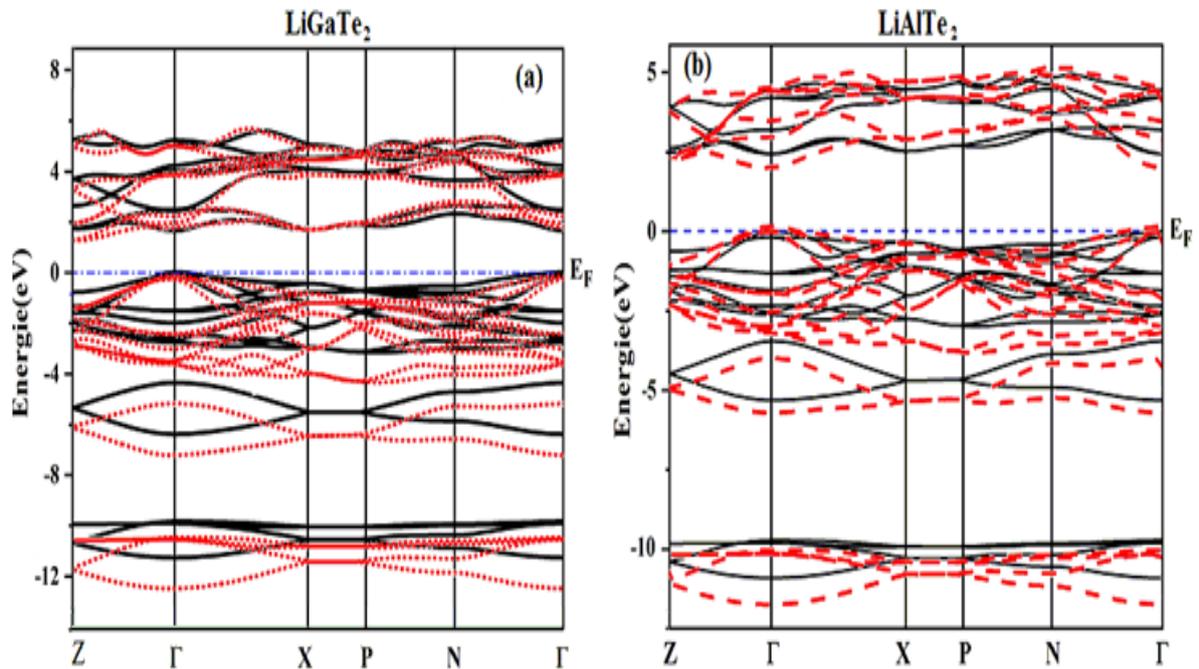


Figure 4. C. 20 – Structures de bandes des composés (a) LiGaTe<sub>2</sub> et (b) LiAlTe<sub>2</sub> à P = 0 GPa (lignes noires) et P = 10 GPa (lignes rouges en pointillé).

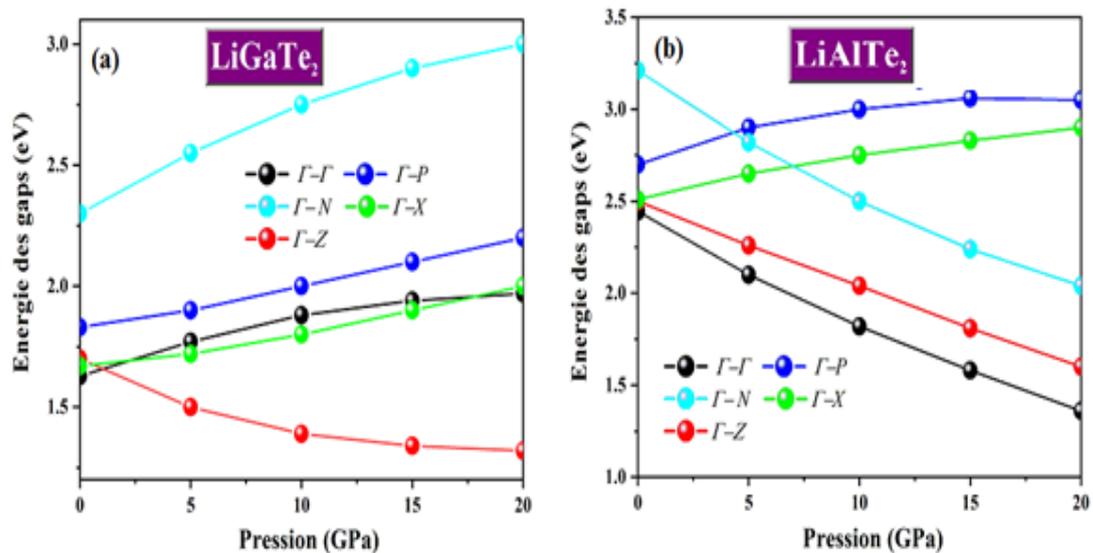


Figure 4. C. 21 – Variation des gaps énergétiques en fonction de la pression de LiXTe<sub>2</sub> (X= Ga, Al). Pour une bonne description des structures de bandes énergétiques des composés LiGaTe<sub>2</sub>

et  $\text{LiAlTe}_2$  dans leurs phases tétragonale BC (phase  $\alpha$  pour  $\text{LiAlTe}_2$ ), nous avons étudié la variation des différents gaps énergétiques en fonction de la pression. Les résultats de calculs obtenus sont représentés par la **Figure 4. C. 21**. On remarque d'après cette figure que ces gaps présentent en général une variation presque linéaire croissante ou décroissante en fonction de la pression.

Les résultats du fit polynomial d'ordre deux des différents gaps pour les deux composés  $\text{LiGaTe}_2$  et  $\text{LiAlTe}_2$  sont mentionnés dans le **Tableau 4. C. 5**.

L'équation quadratique  $E_g(P) = E_g(0) + aP + bP^2$ .

- *Pour  $\text{LiGaTe}_2$ :*

$$\Gamma-\Gamma \longrightarrow y = 1,62811 + 0,03274*x - 7,82857E^{-4}*x^2$$

$$\Gamma-Z \longrightarrow y = 1,694 - 0,0424*x + 0,0012*x^2$$

$$\Gamma-X \longrightarrow y = 1,66714 + 0,00994*x + 3,42857E^{-4}*x^2$$

$$\Gamma-P \longrightarrow y = 1,82657 + 0,01537*x + 1,71429E^{-4}*x^2$$

$$\Gamma-N \longrightarrow y = 2,3 + 0,055*x - 1E^{-3}*x^2$$

- *Pour  $\text{LiAlTe}_2$ :*

$$\Gamma-\Gamma \longrightarrow y = 2,44543 - 0,07037*x + 8,28571E^{-4}*x^2$$

$$\Gamma-Z \longrightarrow y = 2,49914 - 0,04786*x + 1,42857E^{-4}*x^2$$

$$\Gamma-X \longrightarrow y = 2,51314 + 0,02834*x - 4,57143E^{-4}*x^2$$

$$\Gamma-P \longrightarrow y = 2,70429 + 0,04349*x - 0,00131*x^2$$

$$\Gamma-N \longrightarrow y = 3,20886 - 0,08354*x + 0,00126*x^2$$

**Tableau. 4. C. 5.** Energies des gaps  $E_g(0)$  (en eV) et coefficients  $a$  ( $\text{eV} \times 10^{-2} (\text{GPa})^{-1}$ ) et  $b$  ( $\text{eV} \times 10^{-4} (\text{GPa})^{-2}$ ) pour  $\text{LiGaTe}_2$  et  $\text{LiAlTe}_2$ .

<i>Composés</i>	<i>LiGaTe<sub>2</sub></i>			<i>LiAlTe<sub>2</sub></i>		
	<i>E<sub>g</sub> (0)</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>E<sub>g</sub> (0)</i>	<i>a</i>	<i>b</i>
<i>Directions</i>						
$\Gamma$ - $\Gamma$	1.628	3.274	-7.829	2.445	-7.037	8.286
$\Gamma$ -Z	1.694	-4.24	12.000	2.499	-4.786	1.429
$\Gamma$ -X	1.667	0.994	3.429	2.513	2.834	-4.571
$\Gamma$ -P	1.827	1.537	1.714	2.704	4.394	-13.100
$\Gamma$ -N	2.3	5.5	-10.000	3.209	-8.354	12.600

### C) Composé $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$

A notre connaissance, en ce qui concerne les propriétés électroniques de  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$  sous pressions hydrostatiques, aucune étude n'est encore rapportée dans la littérature. Cela nous motive à étudier le comportement des électrons via les structures de bandes et les densités de charges dans une gamme de pression hydrostatiques allant de 0 à 10 GPa. La figure 4. C. 22 représente la structure de bande énergétique du composé  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$  à pression zéro comparée à celle obtenue à  $P = 10$  GPa.

On remarque d'après cette figure que l'allure des deux structures de bandes énergétiques reste la même par contre l'effet de la pression se fait ressenti à travers le décalage des bandes de valence et de conduction. Ce comportement induit une très forte diminution du gap fondamental du  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ . Comme conséquence le matériau perd son caractère semiconducteur en se transformant en semi métal. A notre connaissance, aucune étude n'a signalé ce comportement semi-métallique du composé  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$  à haute pression.

Pour une bonne description des structures de bandes énergétiques de composé  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$  dans la structure tétragonale BC, nous avons étudié la variation des différents gaps énergétiques en fonction de la pression. Les résultats de calculs obtenus sont représentés sur la Figure 4. C. 23. On remarque d'après cette figure, que ces gaps présentent

en général une variation presque linéaire croissante ou décroissante en fonction de la pression. Ce comportement peut être lié au décalage des bandes de valence et de conduction sous l'effet de la pression.

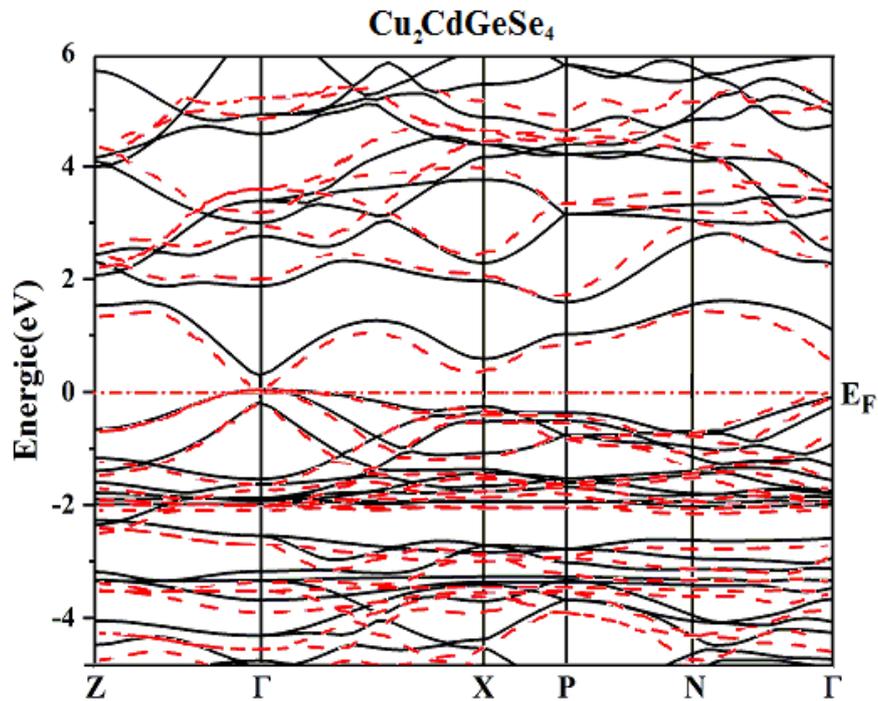


Figure 4. C. 22 – Structures de bandes de composé  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$  à  $P = 0$  GPa (lignes noires) et  $P = 10$  GPa (lignes rouges en pointillé).

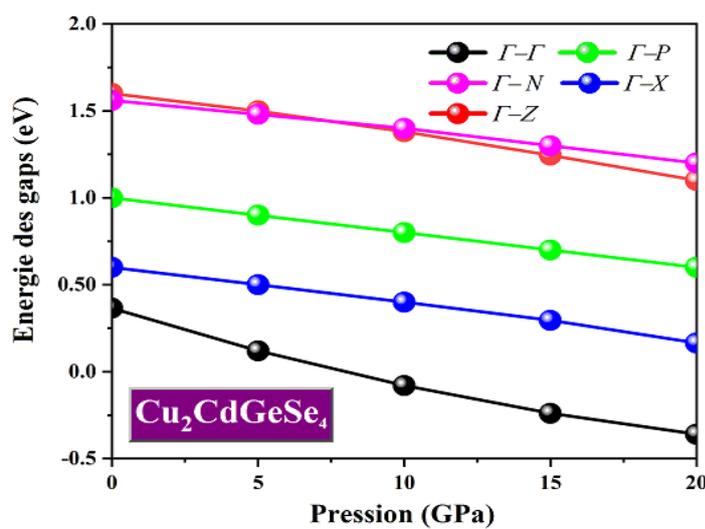


Figure 4. C. 23 – Variation des gaps énergétiques en fonction de la pression de  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ .

Les résultats du fit polynomial d'ordre deux des différents gaps pour le composé  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$  sont mentionnés dans le **Tableau 4. C. 6**.

Pour déterminer les valeurs des gaps d'énergies dans les différentes directions en fonction de la pression hydrostatique, nous avons fait un ajustement à l'aide de l'équation quadratique  $E_g(P) = E_g(0) + aP + bP^2$  ;  $E_g(P)$  le gap d'énergie à pression donnée  $P$  ;  $E_g(0)$  le gap d'énergie à pression 0 GPa ;  $a$  et  $b$  sont les coefficients de pression de premier et de deuxième ordre respectivement. Les valeurs des énergies des gaps ainsi que les coefficients  $a$  et  $b$  sont rapportées dans le Tableau 4. C. 3

L'équation quadratique  $E_g(P) = E_g(0) + aP + bP^2$ .

*Pour  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$*

$$\Gamma-\Gamma \longrightarrow y = 0,36443 - 0,05277*x + 8,28571E^{-4}*x^2$$

$$\Gamma-Z \longrightarrow y = 1,601 - 0,0191*x - 3E^{-4}*x^2$$

$$\Gamma-X \longrightarrow y = 0,59771 - 0,01779*x - 1,85714E^{-4}*x^2$$

$$\Gamma-P \longrightarrow y = 1 - 0,02*x - 2,39801E^{-18}*x^2$$

$$\Gamma-N \longrightarrow y = 1,55943 - 0,01457*x - 1,71429E^{-4}*x^2$$

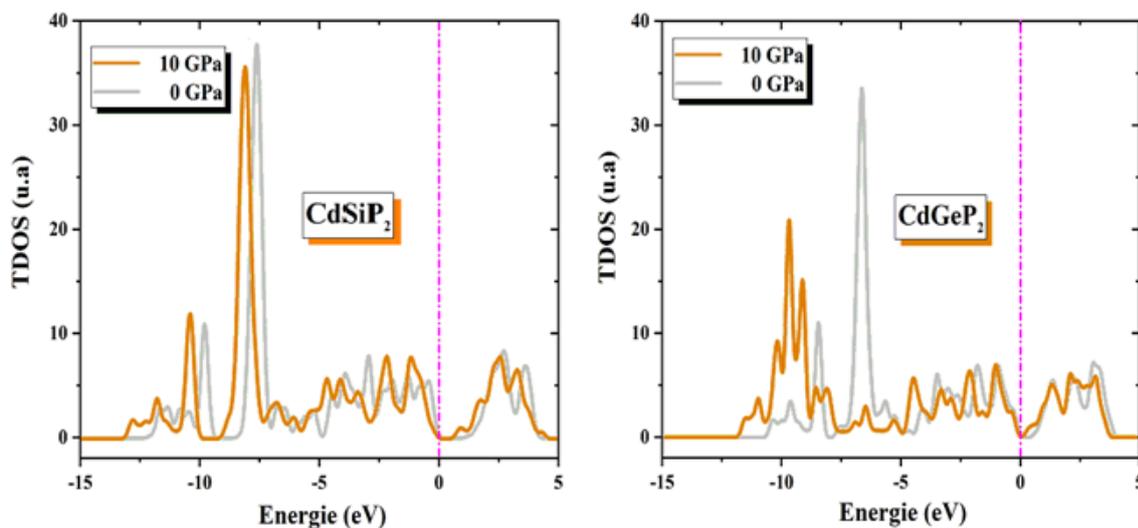
**Tableau. 4. C. 6.** Energies des gaps  $E_g(0)$  (en eV) et coefficients  $a$  ( $\text{eV} \times 10^{-2} (\text{GPa})^{-1}$ ) et  $b$  ( $\text{eV} \times 10^{-3} (\text{GPa})^{-2}$ ) pour  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ .

<i>Composé</i>	<b><math>\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4</math></b>		
	<i>Directions</i>	$E_g(0)$	$a$
$\Gamma-\Gamma$	0.364	-5.277	8.285
$\Gamma-Z$	1.601	-1.91	3
$\Gamma-X$	0.597	-1.779	1.857
$\Gamma-P$	1	-2	0
$\Gamma-N$	1.559	-1.457	1.714

#### 4. C. 4. 2 Densité d'état et de charge

##### A) *Semi-conducteurs CdXP<sub>2</sub> (X = Si, Ge)*

Les densités totales (TDOS) des composés CdSiP<sub>2</sub> et CdGeP<sub>2</sub> à pression zéro en comparaison avec celles calculées aux points P = 10 GPa sont représentées par la **Figure 4. C. 24**. D'après cette figure on constate que l'effet de la pression se traduit d'une part par un décalage des pics avec un changement de forme des spectres des densités et d'autre part par la diminution du gap pour les deux semi-conducteurs CdSiP<sub>2</sub> et CdGeP<sub>2</sub>. La diminution du gap est conforme avec le comportement décroissant des gaps fondamentaux en fonction de la pression pour les deux composés déduits précédemment.

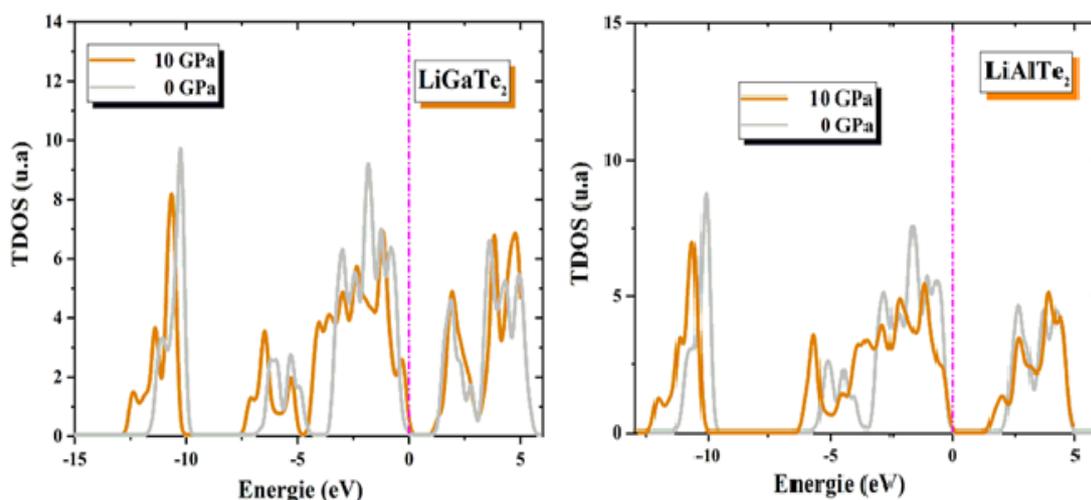


**Figure 4. C. 24** – Densités d'état totales de CdXP<sub>2</sub> (X = Si, Ge) en phase chalcopyrite à P = 0 GPa (ligne gris) et P = 10 GPa (ligne orange).

##### B) *Semi-conducteurs LiXTe<sub>2</sub> (X = Ga, Al)*

Les densités totales (TDOS) des composés LiGaTe<sub>2</sub> et LiAlTe<sub>2</sub> à pression zéro en comparaison avec celles calculées aux points P = 10 GPa sont représentées par la **Figure 4. C. 25**. D'après cette figure on remarque que l'effet de la pression est similaire à celui constaté sur les composés CdSiP<sub>2</sub> et CdGeP<sub>2</sub> c.à.d. décalage des pics, changement de forme des spectres des densités et diminution du gap pour les deux semi-conducteurs LiGaTe<sub>2</sub> et LiAlTe<sub>2</sub>. La diminution du gap est conforme avec le comportement décroissant

des gaps fondamentaux en fonction de la pression pour les deux composés déduits précédemment.

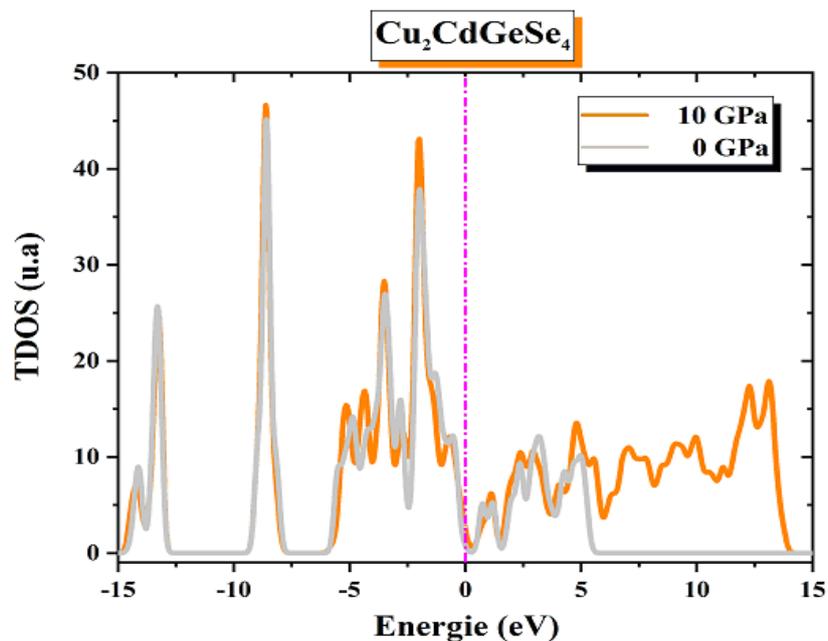


**Figure 4. C. 25** – Densités d'état totales de  $\text{LiXTe}_2$  ( $X = \text{Ga}, \text{Al}$ ) en phase chalcopyrite à  $P = 0$  GPa (ligne gris) et  $P = 10$  GPa (ligne orange).

### C) *Semi-conducteur $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ .*

La densités totale (TDOS) du composé  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$  calculée avec l'approximation GGA à pression zéro en comparaison avec celle calculée à  $P = 10$  GPa est représentée sur la **Figure 4. C. 26**. D'après cette figure, Certaines remarques peuvent être déduites :

- i. Les bandes aux dessous de l'énergie de fermi (BV) c.à.d. dans la gamme d'énergie allant de -15 à 0 à eV ont des allures très similaires avec seulement un léger déplacement de quelques bandes,
- ii. Les premières bandes de conductions (BC) dans la gamme d'énergie allant de 0 à 5 à eV subissent l'effet de la pression en se déplaçant vers l'énergie de Fermi. Ce comportement engendre un rétrécissement de ces bandes qui se traduit d'une part par un décalage des pics et un changement de forme du spectre de la densité et d'autre part par la diminution du gap. Cette diminution du gap est tellement forte que le matériau  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$  perd son caractère semiconducteur et se transforme en semi métal.
- iii. L'apparition de nouvelles bandes dans la gamme d'énergie allant de 5 à 15 eV à 10 GPa.



**Figure 4. C. 26** – Densité d'état totale de  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$  en phase chalcopirite à  $P = 0$  GPa (ligne gris) et  $P = 10$  GPa (ligne orange).

#### 4. C. 5 Conclusion

Les principaux résultats extraits de cette étude peuvent être récapitulés par les points qui suivent :

- i. Les valeurs calculées pour les gaps fondamentaux en générale s'accordent bien avec la plupart des résultats théoriques et sont en désaccord avec ceux expérimentalement obtenues. Dans le but de contourner le problème de sous-estimation du gap posé par les niveaux d, nous avons fait recours à la méthode de correction de Hubbard. Les résultats correspondent de façon très satisfaisante avec les données expérimentales et/ou théoriques.
- ii. Les calculs effectués sur la structure électronique à travers la structure de bandes électroniques et les densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS) ont montré que les composés  $\text{CdSiP}_2$ ,  $\text{CdGeP}_2$ ,  $\text{LiGaTe}_2$ ,  $\text{LiAlTe}_2$  et  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$  à  $P = 0$  GPa se comportent comme des semi-conducteurs à l'état fondamental.
- iii. Les cartes des densités de charges électroniques ainsi que l'analyse des spectres de

densités d'états atomiques (PDOS) montrent que les liaisons chimiques dans les composés étudiés peuvent être décrites par une mixture de liaisons covalent-ionique.

- iv. Une semi-métallisation de semi-conducteur  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$  a été observée à des pressions élevées (10 GPa). Par contre les autres composés  $\text{CdSiP}_2$ ,  $\text{CdGeP}_2$ ,  $\text{LiGaTe}_2$ ,  $\text{LiAlTe}_2$  gardent leurs caractères semi-conducteurs avec un changement de type de gap d'énergie pour  $\text{LiGaTe}_2$ . A notre connaissance, en ce qui concerne les propriétés électroniques de  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$  à haute pression, aucune étude n'est encore rapportée dans la littérature sur ce composé.

**Références**

- [1] JANOTTI. Anderson et VAN DE WALLE. Chris G. LDA+ U and hybrid functional calculations for defects in ZnO. SnO<sub>2</sub>. and TiO<sub>2</sub>. *physica status solidi (b)*. 2011. vol. 248. no 4. p. 799-804.
- [2] THULIN. Lukas et GUERRA. John. Calculations of strain-modified anatase TiO<sub>2</sub> band structures. *Physical Review B*. 2008. vol. 77. no 19. p. 195112.
- [3] DREUW. Andreas. WEISMAN. Jennifer L.. et HEAD-GORDON. Martin. Long-range charge-transfer excited states in time-dependent density functional theory require non-local exchange. *The Journal of chemical physics*. 2003. vol. 119. no 6. p. 2943-2946.
- [4] SUZUKI. Atsushi et OKU. Takeo. Effects of mixed-valence states of Eu-doped FAPbI<sub>3</sub> perovskite crystals studied by first-principles calculation. *Materials Advances*. 2021. vol. 2. no 8. p. 2609-2616.
- [5] BASALAEV. Yu M.. GORDIENKO. A. B.. et POPLAVNOI. A. S. Electronic Structure of Triple Phosphides MgSiP<sub>2</sub>. ZnSiP<sub>2</sub>. and CdSiP<sub>2</sub>. *Russian physics journal*. 2005. vol. 48. no 1. p. 78-83.
- [6] JOHN. Rita. Influence of Structural Parameters to Engineer the Band Gaps in Ternary Pnictide Semiconductors-Theory as a Tool. In: *Solid State Phenomena*. Trans Tech Publications Ltd. 2007. p. 57-60.
- [7] MADELUNG. Otfried. *Semiconductors: data handbook*. Springer Science & Business Media. 2004.
- [8] JAFFE. J. E. et ZUNGER. Alex. Theory of the band-gap anomaly in AB<sub>2</sub>C<sub>2</sub> chalcopyrite semiconductors. *Physical Review B*. 1984. vol. 29. no 4. p. 1882.
- [9] CHEN. Shiyu. GONG. X. G.. et WEI. Su-Huai. Band-structure anomalies of the chalcopyrite semiconductors CuGaX<sub>2</sub> versus AgGaX<sub>2</sub> (X= S and Se) and their alloys. *Physical Review B*. 2007. vol. 75. no 20. p. 205209.
- [10] CORDTS. W.. MONECKE. J.. et HEINRICH. A. Electronic band structure of pseudodirect chalcopyrite semiconductors I. CdSiP<sub>2</sub> and ZnSiP<sub>2</sub>. *physica status solidi (b)*. 1979. vol. 96. no 1. p. 201-209.
- [11] AMBRAZEVIČIUS. G.. BABONAS. G.. et ŠILEIKA. A. Reflectance spectra of CdSiP<sub>2</sub> and ZnSiP<sub>2</sub>. *physica status solidi (b)*. 1979. vol. 95. no 2. p. 643-647.
- [12] XIAO. Jianping. HE. Zhiyu. ZHU. Shifu. et al. Hybrid functional study of structural. electronic. bonding and optical properties of CdSiP<sub>2</sub>. *Computational Materials Science*. 2016.

vol. 117. p. 472-477.

- [13] CHEN. Shiyou. GONG. X. G.. WALSH. Aron. et al. electronic structure and stability of quaternary chalcogenide semiconductors derived from cation cross-substitution of II-VI and I-III-VI<sub>2</sub> compounds. *Physical Review B*. 2009. vol. 79. no 16. p. 165211.
- [14] R. Bendoris. V. D. Prochukhan. and A. Shileika. *Phys. Stat. Sol. (b)*. 53. No. 2. 745 (1972).
- [15] G. C. Bhar and R. C. Smith. *Phys. Stat. Sol. (b)*. **13**. No. 1. 157 (1972).
- [16] A. G. Bychkov. A. S. Poplavnoi. V. P. Radzvil. I. I. Tychina. and V. E. Sharenko. *Fiz. Tekh. Poluprovod.*. **5**. No. 1. 2179 (1971).
- [17] A. A. Lebedev. L. Ovezov. and Yu. V. Rud'. *Fiz. Tekh. Poluprovod.*. 10. No. 1. 134 (1976).
- [18] A. Mackinnon. Numerical data and functional relationships in science and technology. O. Madelung (Ed.). Landolt-Bornstein New Series. Group III. vol. 17. Pt. H. Springer. Berlin. 1985. p. 9.
- [19] A.S. Verma. S. Sharma. V.K. Jindal. *Mod.Phys. Lett.*B24(2010)2511.
- [20] CHIKER. F. ABBAR. B.. TADJER. A. et al. Full potential calculation of structural, electronic and optical properties of CdSiP<sub>2</sub> and CdGeP<sub>2</sub>. *Materials Science and Engineering: B*. 2003. vol. 98. no 2. p. 81-88.
- [21] LV. Zhen-Long. CHENG. Yan. CHEN. Xiang-Rong. *et al.* First principles study of electronic, bonding, elastic properties and intrinsic hardness of CdSiP<sub>2</sub>. *Computational materials science*. 2013. vol. 77. p. 114-119.
- [22] JOHN. Rita. Investigation on some of the salient features of II-IV-V<sub>2</sub> pnictides using band structure calculations as a tool. *Computational materials science*. 2008. vol. 44. no 1. p. 106-110.
- [23] GAUTAM. Ruchita. SINGH. Pravesh. SHARMA. Sheetal. et al. Structural, electronic, optical, elastic and thermal properties of CdGeP<sub>2</sub> with the application in solar cell devices (vol 40. pg 727. 2015). *MATERIALS SCIENCE IN SEMICONDUCTOR PROCESSING*. 2021. vol. 121.
- [24] SINGH. Hardev. SINGH. Mukhtiyar. et KASHYAP. Manish K. Accurate Description of Electronic Band gaps in CdXP<sub>2</sub> (X= Si, Ge and Sn) Ternary Pnictide Semiconductors. *AIP Conference Proceedings*. American Institute of Physics. 2011. p. 1069-1070.
- [25] A.V. Kosobutsky. Yu. M. Basalaev. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 71
- [26] KHAN. Amjad. SAJJAD. M. MURTAZA. G. et al. Anion-Cation Replacement Effect on the Structural and Optoelectronic Properties of the LiMX<sub>2</sub> (M= Al, Ga, In; X= S, Se, Te)

- Compounds: A First Principles Study. *Zeitschrift für Naturforschung A*. 2018. vol. 73. no 7.
- [27] RESHAK. A. H. et KHAN. Wilayat. The density functional study of electronic structure. electronic charge density. linear and nonlinear optical properties of single crystal alpha-LiAlTe<sub>2</sub>. *Journal of alloys and compounds*. 2014. vol. 592. p. 92-99.
- [28] L. Isaenko. I. Vasilyeva. A. Merkulov. A. Yelisseyev. S. Lobanov. J. *Cryst. Growth* 275 (2005) 217.
- [29] L. Isaenko. P. Krinitsin. V. Vedenyapin. A. Yelisseyev. A. Merkulov. et al.. *Cryst. Growth Des.* 5. 1325 (2005).
- [30] H. Matsushita. T. Maeda. A. Katsui. and T. Takizawa. *J. Cryst. Growth* 208. 416 (2000).
- [31] BRIK. M. G.. KITYK. I. V.. PARASYUK. O. V.. *et al.* Photoinduced features of energy bandgap in quaternary Cu<sub>2</sub>CdGeS<sub>4</sub> crystals. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2013. vol. 25. no 50. p. 505802.
- [32] VU. Tuan V. LAVRENTYEV. A. A. GABRELIAN. B. V. et al. Electronic. Optical and Elastic Properties of Cu<sub>2</sub>CdGeSe<sub>4</sub>: A First-Principles Study. *Journal of Electronic Materials*. 2019. vol. 48. no 1. p. 705-715.
- [33] ATUCHIN. V. V. LIANG. Fei. GRAZHDANNIKOV. S. *et al.* Negative thermal expansion and electronic structure variation of chalcopyrite type LiGaTe<sub>2</sub>. *RSC advances*. 2018. vol. 8. no 18. p. 9946-9955.
- [34] HOU. H. J. ZHU. H. J. XU. J. *et al.* Structural. Elastic. and Optical Properties of Chalcopyrite CdSiP<sub>2</sub> with the Application in Nonlinear Optical from First Principles Calculations. *Brazilian Journal of Physics*. 2016. vol. 46. no 6. p. 628-635.

# Propriétés optiques

## 4. D. 1 Introduction

Les propriétés optiques des solides ont une importance majeure pour la compréhension des phénomènes qui gouvernent l'interaction entre les ondes électromagnétique ainsi que les structures de bandes électroniques, relations de dispersion des phonons et certaines excitations magnétiques. En optique, certaines grandeurs physiques mesurées telles que la réflectivité, l'absorption ou la transmission optique demeurent un outil indispensable pour la détermination de la fonction diélectrique  $\epsilon(\omega)$  et la conductivité optique  $\sigma(\omega)$ .

L'indice de réfraction  $n(\omega)$  et le coefficient d'extinction  $k(\omega)$ , la réflectivité  $R(\omega)$  ainsi que la fonction de perte d'énergie  $L(\omega)$  peuvent être déduites à l'aide des calculs de premiers principes uniquement par la fonction diélectrique  $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i \epsilon_2(\omega)$ . La partie imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique pourrait être obtenu à partir de la somme de toutes éléments de la matrice du moment dipolaire  $M$  entre les fonctions d'onde occupées et inoccupées et données est donnée par [1] :

$$\epsilon_2(\omega) = \left( \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \right) \sum_{i,j} \int |\langle i|M|j \rangle|^2 f_i (1 - f_j) s(E_f - E_i - \hbar\omega) d^3k \quad (4. D. 1)$$

Où les  $\langle i|M|j\rangle$  représentent les composantes de la matrice du moment dipolaire  $M$ ,  $i$  et  $j$  sont les états initiaux et finaux 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  $|\langle i|M|j\rangle|^2 f_i(1-f_j)$  est la probabilité de transition entre les états  $i$  de la bande de valence et les états  $j$  de la bande de conduction. La partie réelle  $\varepsilon_1(\omega)$  peut être évaluée à partir de la partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  à l'aide des relations de Kramers-Koning [2] :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{(\omega'^2 - \omega^2)} d\omega' \quad (4. D. 2)$$

Toutes les autres propriétés optiques, y compris coefficient d'absorption  $\alpha$ , indice de réfraction  $n(\omega)$ , le coefficient d'extinction  $k(\omega)$ , la réflectivité  $R(\omega)$  ainsi que la fonction de perte d'énergie  $L(\omega)$  peuvent être directement calculées à partir de la partie réelle  $\varepsilon_1(\omega)$  et imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  de la constante diélectrique, ils sont définis par les relations suivantes [1,3] :

$$n(\omega) = \left\{ \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} \right\} \quad (4. D. 3)$$

$$k(\omega) = \left\{ \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} - \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (4. D. 4)$$

$$R(\omega) = \left| \frac{\varepsilon^{1/2}(\omega) - 1}{\varepsilon^{1/2}(\omega) + 1} \right|^2 \quad (4. D. 5)$$

$$L(\omega) = -\text{Im} \left( \frac{1}{\varepsilon(\omega)} \right) = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} \quad (4. D. 6)$$

Dans cette partie, nous allons étudier les propriétés optiques des semi-conducteurs  $\text{CdSiP}_2$ ,  $\text{CdGeP}_2$ ,  $\text{LiGaTe}_2$ ,  $\text{LiAlTe}_2$  et  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$  à  $P=0$  GPa.

## 4. D. 2 Propriétés optiques

### 4. D. 2. 1 Fonction diélectrique et indice de réfraction

#### A) Semi-conducteurs $CdXP_2$ ( $X = Ge, Si$ )

La dépendance en énergie de la fonction diélectrique  $\epsilon(\omega)$  des deux composés  $CdGeP_2$  et  $CdSiP_2$  à  $P = 0$  GPa dans une gamme d'énergie allant de 0 à 14 eV est représentée sur les Figures (4. D. 1) et (4. D. 2). Dans le cas des polarisations parallèle ou perpendiculaire à l'axe  $c$  (l'axe optique), la partie réelle  $\epsilon_1(\omega)$  et la partie imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  chacune se décompose en trois composantes  $\epsilon_{xx}$ ,  $\epsilon_{yy}$  et  $\epsilon_{zz}$  selon les axes de polarisations  $x$ ,  $y$  et  $z$  respectivement. Grace à des considérations de la symétrie de la structure tétragonale ( $a = b \neq c$ ), les fonctions  $\epsilon_1(\omega)$  et  $\epsilon_2(\omega)$  se réduisent à deux composantes diélectriques  $\epsilon_{xx}$  et  $\epsilon_{zz}$  puisque  $\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy}$ .

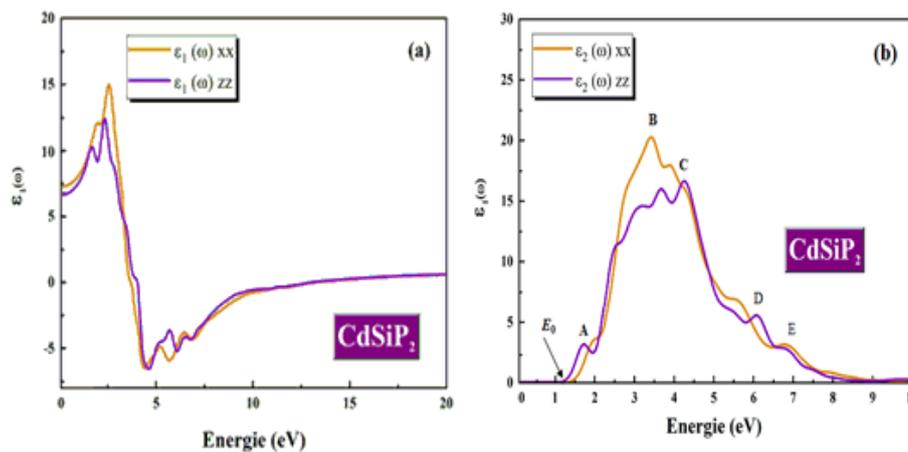


Figure 4. D. 1 – Partie réelle  $\epsilon_1(\omega)$  et imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique  $\epsilon(\omega)$  de  $CdSiP_2$ .

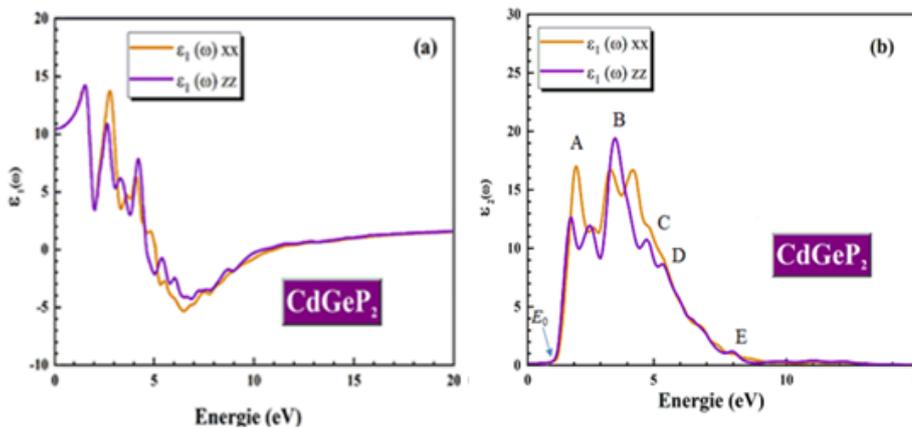


Figure 4. D. 2 – Partie réelle  $\epsilon_1(\omega)$  et imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique  $\epsilon(\omega)$  de  $CdGeP_2$ .

Les Figures 4. D. 1 (a) et 4. D. 2 (a) illustrent la partie réelle  $\varepsilon_1(\omega)$  de la fonction diélectrique  $\varepsilon(\omega)$  des deux composés CdSiP<sub>2</sub> et CdGeP<sub>2</sub> à P = 0 GPa. Les spectres optiques exhibent une isotropie entre les deux composantes  $\varepsilon_1^{zz}$  et  $\varepsilon_1^{xx}$  (spectres presque superposés) avec une légère différence pour CdSiP<sub>2</sub> dans la limite statique  $\varepsilon_1(0)$  (seule la contribution des électrons est prise en compte). Elle est liée au gap électronique à travers l'expression  $\varepsilon_1(0) \approx 1 + (\hbar\omega_p/E_g)^2$  [4]. Nos valeurs de  $\varepsilon_1(0)$  obtenues sont en bon accord avec celles calculées par *R. Gautam* [5] pour le CdGeP<sub>2</sub> et *F. Chiker* [6] pour le CdSiP<sub>2</sub> (voir tableau 4. D. 1).

Les Figures 4. D. 1 (b) et 4. D. 2 (b) présentent la partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique  $\varepsilon(\omega)$  des deux composés CdSiP<sub>2</sub> et CdGeP<sub>2</sub> à P = 0 GPa. Ces figures montrent que l'énergie de seuil  $E_0$  se produit à environ 1.35 eV et 0.7 eV pour CdSiP<sub>2</sub> et CdGeP<sub>2</sub> respectivement. Ce qui correspond à l'énergie de la bande interdite optique fondamentale à température et pression nulles « **le seuil d'absorption fondamental** ».

Les spectres de  $\varepsilon_2(\omega)$  pour les deux composés CdSiP<sub>2</sub> et CdGeP<sub>2</sub> présentent une série de structure A, B, C, D et E de pics situés dans la gamme d'énergie allant de 0 à 10 eV pour le CdGeP<sub>2</sub> et de 0 à 8 eV pour le CdSiP<sub>2</sub>. Dans les structures A et B les pics proviennent principalement des transitions des états p des atomes Cd et P de la bande de valence vers les états p (s) des atomes Si (Ge) de la bande de conduction.

Les structures C et D leurs pics correspondent essentiellement aux transitions des états p Si/Ge et P de la bande de valence vers les états p-Cd de la bande de conduction. Les dernières structures E leurs pics sont particulièrement attribués aux transitions des électrons des états d-Cd et s-Si/Ge de la bande de valence vers la bande de conduction. Il est à noter qu'un pic du spectre  $\varepsilon_2(\omega)$  peut correspondre à plusieurs transitions interbandes directes ou indirectes ayant la même énergie de transition [7].

L'indice de réfractance  $n(\omega)$  et les coefficients d'extinction  $k(\omega)$  obtenus pour les composés CdGeP<sub>2</sub> et CdSiP<sub>2</sub> à P = 0 GPa selon les deux polarisations (parallèle et perpendiculaire) sont tracés sur les Figures 4. D. 3 et 4. D. 4. D'après ces figures on constate que  $n(\omega)$  et  $k(\omega)$  ont presque la même allure pour les deux composés. Les valeurs calculées pour l'indice de réfraction statique  $n_{xx}(0)$  et  $n_{zz}(0)$  sont respectivement de 3.18 et 3.20 pour CdGeP<sub>2</sub> et de 3.35 et 3.25 pour CdSiP<sub>2</sub>.

Dans la gamme d'énergie allant de 0 eV à 3.3 eV, l'indice de réfraction varie entre (3.18 et 4.52) et (3.25 et 4.49) pour  $\text{CdGeP}_2$  et  $\text{CdSiP}_2$  respectivement. Dans la gamme d'énergie allant de 3.26 eV à -9 eV, ces spectres diminuent considérablement avec l'accroissement d'énergie des photons.

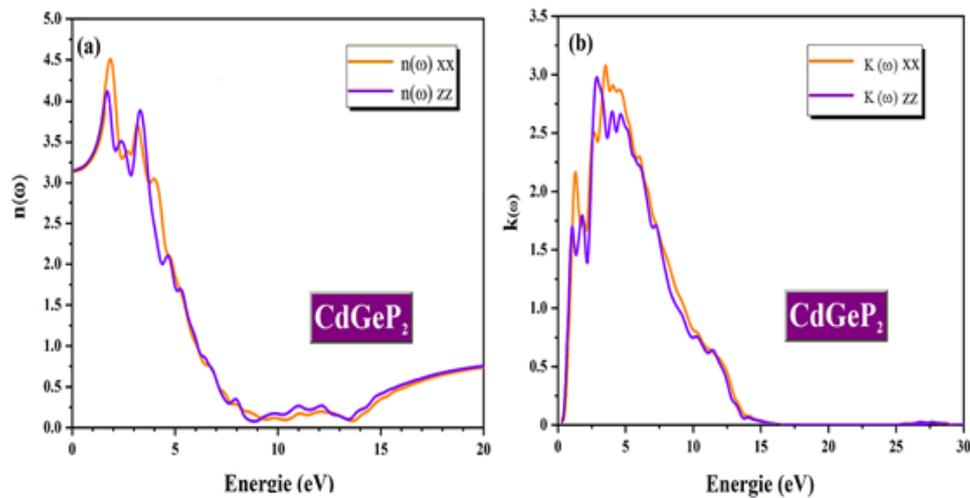


Figure 4. D. 3 – Indice de réfractons  $n(\omega)$  et coefficient d'extinction  $k(\omega)$  de  $\text{CdGeP}_2$ .

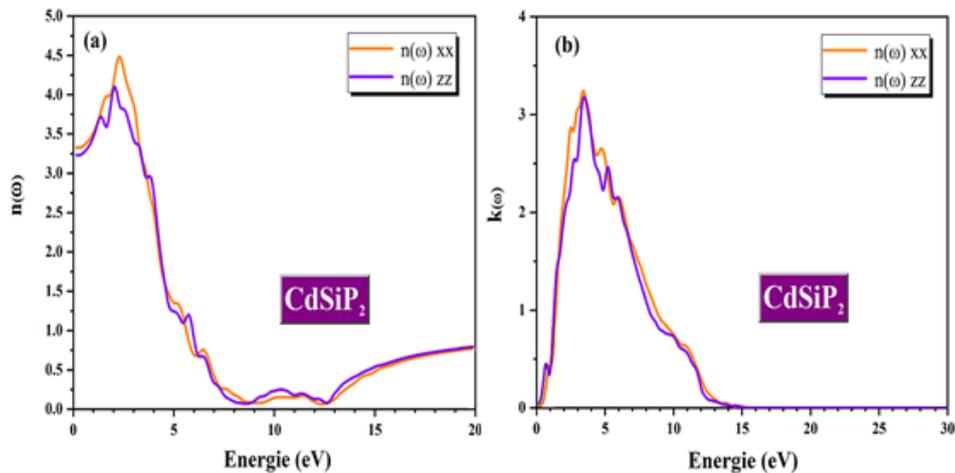


Figure. 4. D. 4 – Indice de réfractons  $n(\omega)$  et coefficient d'extinction  $k(\omega)$  de  $\text{CdSiP}_2$ .

Le Coefficient d'extinction  $k(\omega)$  qui traduit l'absorption du matériau, présente une seule valeur maximale à 3.25 eV pour le  $\text{CdSiP}_2$ , suivant les deux polarisations et deux valeurs maximales distincts d'environ 2.9 eV et 3.15 eV pour  $\text{CdGeP}_2$  suivant (zz) et (xx) respectivement. Ceci confirme l'anisotropie de  $\text{CdGeP}_2$  (voir chapitre 3. B).

Les spectres de réflectivité  $R(\omega)$  et de coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  obtenus pour les composés  $\text{CdGeP}_2$  et  $\text{CdSiP}_2$  à  $P = 0$  GPa selon les deux polarisations (parallèle et perpendiculaire) sont illustrés sur les Figures 4. D. 5 et 4. D. 6. D'après ces figures on constate que les profils de  $R(\omega)$  et  $\alpha(\omega)$  sont très semblables pour les deux composés  $\text{CdSiP}_2$  et  $\text{CdGeP}_2$  ce qui est peut-être lié à leurs gaps qui est direct pour les deux composés.

Les spectres de réflectivités présentent des valeurs maximales très élevées d'environ 90 % pour les deux matériaux. Ceci se traduit par une forte absorption qui atteint une valeur de  $160 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ . Ces valeurs optimales offrent à ces matériaux la possibilité d'être utilisés dans de nombreux domaines y compris celui du photovoltaïque.

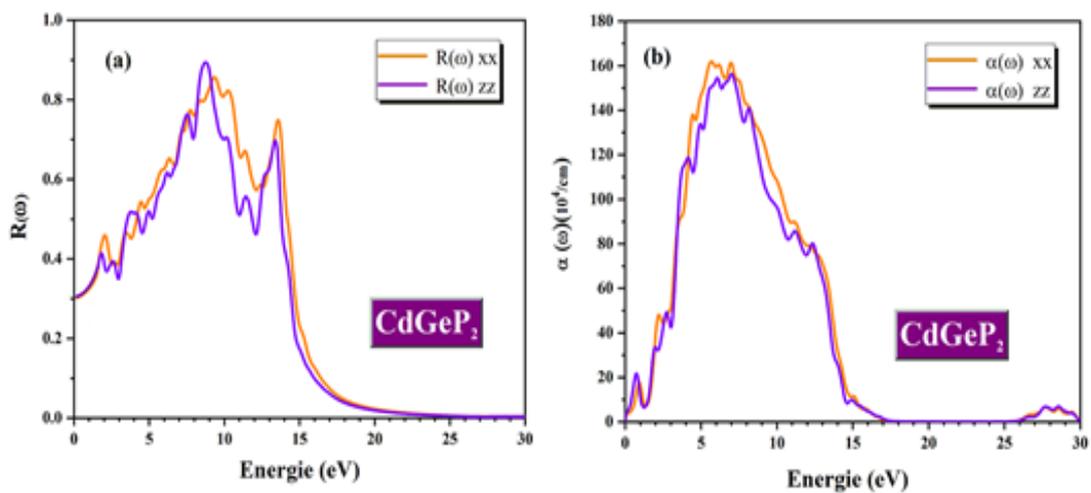


Figure 4. D. 5 – La réflectivité  $R(\omega)$  et le coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  de  $\text{CdGeP}_2$ .

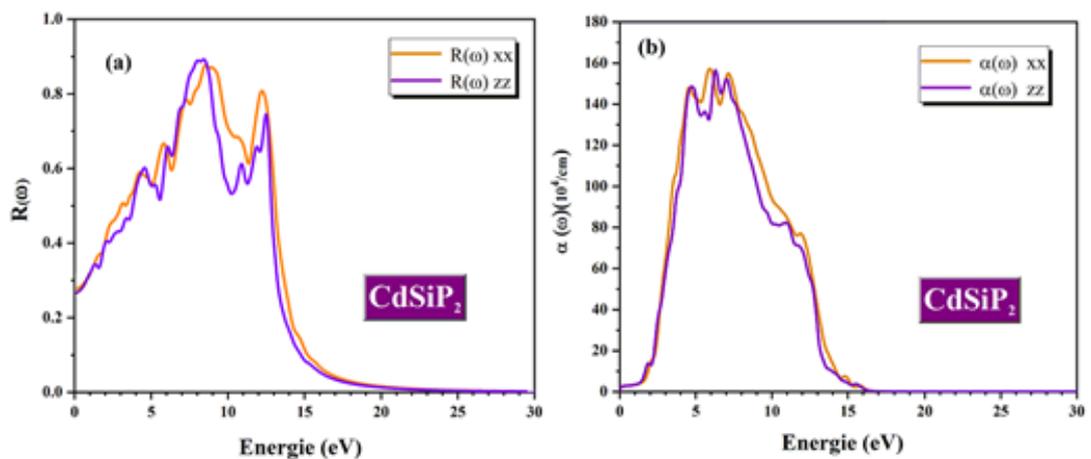


Figure 4. D. 6 – La réflectivité  $R(\omega)$  et le coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  de  $\text{CdSiP}_2$ .

Les valeurs des constants diélectriques statiques  $\epsilon_{xx}(0)$  et  $\epsilon_{zz}(0)$ , l'indice de réfraction statique  $n_{xx}(\omega)$ ,  $n_{zz}(\omega)$  et leurs moyennes sont énumérées au **Tableau 4. D. 1** en comparaison avec les résultats théoriques [6] et les mesures expérimentales [8] où on voit bien que les résultats obtenus par nos calculs s'avèrent comparables avec ces données.

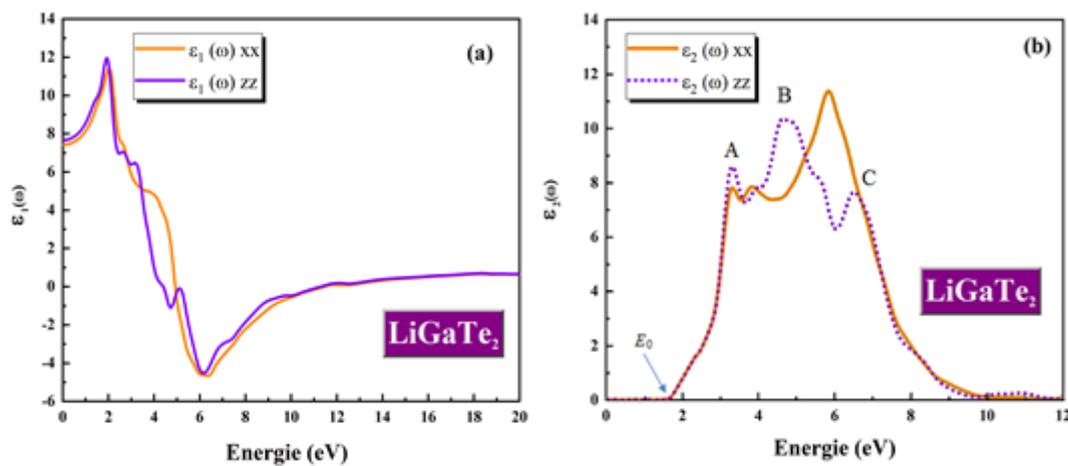
**Tableau. 4. D. 1** Constante diélectrique statique  $\epsilon(0)$ , de réfraction  $n(0)$  et à  $P = 0$  GPa des composés CdGeP<sub>2</sub> et CdSiP<sub>2</sub>.

	$\epsilon_{xx}(0)$	$\epsilon_{zz}(0)$	$n_{xx}(0)$	$n_{zz}(0)$	$\tilde{n}$
<b>CdGeP<sub>2</sub></b>	10.5* 8.95 <sup>[6]</sup>	10.5* 9.22 <sup>[6]</sup>	3.18*	3.20*	3.19* 3.3 <sup>[9]</sup> 3.15 <sup>[5]</sup>
<b>CdSiP<sub>2</sub></b>	7.46* 6.12 <sup>[6]</sup>	7.22* 6.06 <sup>[6]</sup>	3.35* 3.358 <sup>[8]</sup>	3.25* 3.954 <sup>[8]</sup>	3.3* 3.49 <sup>[6]</sup> 3.2 <sup>[9]</sup>

Note : \*nos calculs. [9].

**b) Semi-conducteurs LiGaTe<sub>2</sub> (X = Ga, Te)**

Les Figures 4. D. 7 (a) et 4. D. 8 (a) illustrent la partie réelle  $\epsilon_1(\omega)$  de la fonction diélectrique  $\epsilon(\omega)$  des deux composés LiGaTe<sub>2</sub> et LiAlTe<sub>2</sub> à  $P = 0$  GPa, où on constate qu'il y a une faible anisotropie entre les deux composantes  $\epsilon_1^{zz}$  et  $\epsilon_1^{xx}$  (spectres presque superposés). L'allure de  $\epsilon_1(\omega)$  est très semblable pour les deux composés LiGaTe<sub>2</sub> et LiAlTe<sub>2</sub> à  $P = 0$  GPa, ce qui est peut-être lié à leurs propriétés électroniques (structure de bande) similaires.



**Figure 4. D. 7** – Partie réelle  $\epsilon_1(\omega)$  et imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique  $\epsilon(\omega)$  de LiGaTe<sub>2</sub>.

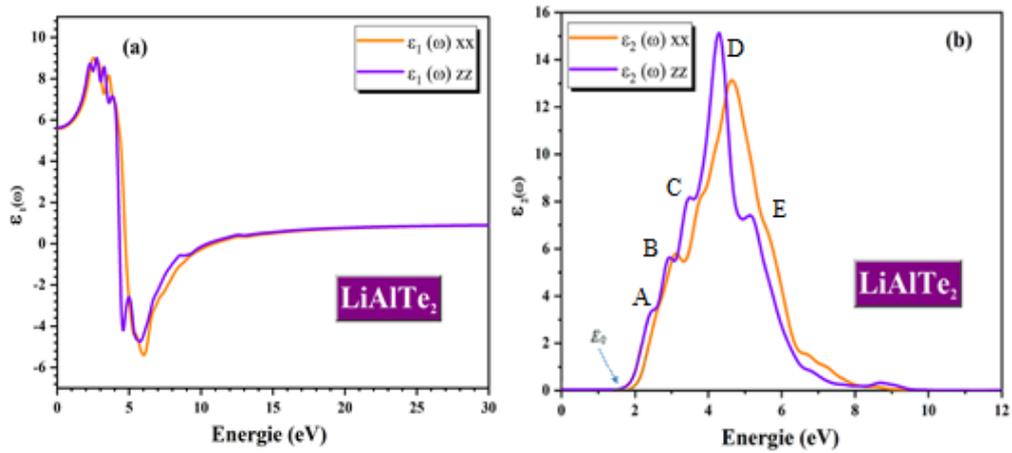


Figure 4. D. 8 – Partie réelle  $\epsilon_1(\omega)$  et imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique  $\epsilon(\omega)$  de  $\text{LiAlTe}_2$ .

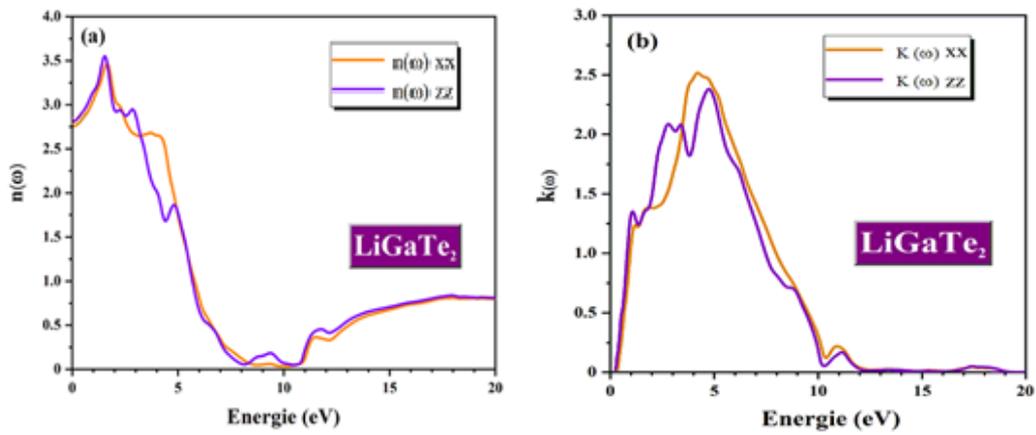


Figure 4. D. 9 – Indice de réfractons  $n(\omega)$  et coefficient d'extinction  $k(\omega)$  de  $\text{LiGaTe}_2$ .

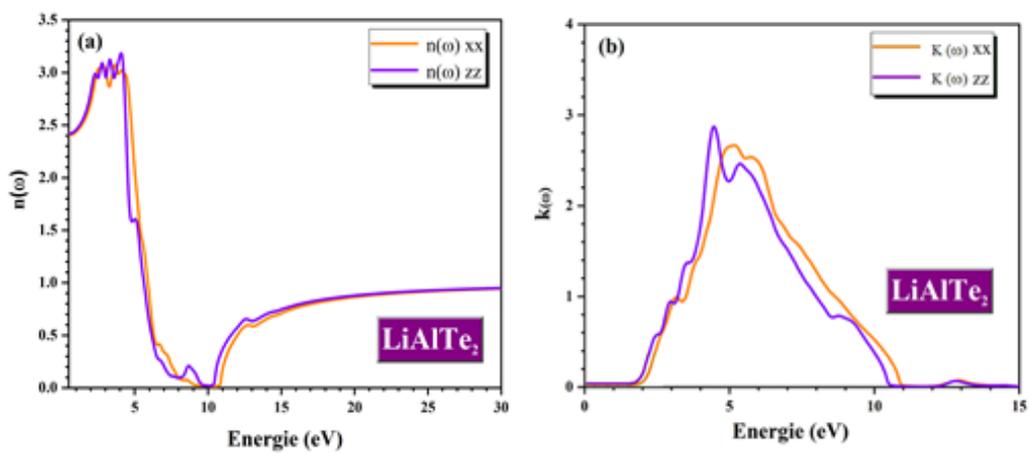


Figure 4. D. 10 – Indice de réfractons  $n(\omega)$  et coefficient d'extinction  $k(\omega)$  de  $\text{LiAlTe}_2$ .

Les spectres de  $\varepsilon_2(\omega)$  pour les deux composés  $\text{LiGaTe}_2$  et  $\text{LiAlTe}_2$  montrent que le seuil optique apparaît à 1.77eV et 1.93 eV pour  $\text{LiGaTe}_2$  et  $\text{LiAlTe}_2$  respectivement, ce qui est associé aux transitions optiques directes de Ga (Al)-s (bandes de valence les plus élevées) à Te -p (la plus faible bande de conduction). Les spectres de  $\varepsilon_2(\omega)$  pour les deux composés  $\text{LiGaTe}_2$  et  $\text{LiAlTe}_2$  présentent une série de structure de pics situent dans la gamme d'énergie allant de 0 à 10 eV (A, B, C) pour le  $\text{LiGaTe}_2$  et de 0 à 8 eV (A, B, C, D, E) pour le  $\text{LiAlTe}_2$ .

Dans les structures (A et B) pour  $\text{LiGaTe}_2$  et (A, B, C et D) pour  $\text{LiAlTe}_2$ , les pics proviennent principalement des transitions des états p des atomes Li et Te de la bande de valence vers les états p (s) des atomes Ga (Al) de la bande de conduction. Les structures C et D pour  $\text{LiAlTe}_2$  leurs pics correspondent essentiellement aux transitions des états p Al et Te de la bande de valence vers les états p- Li de la bande de conduction.

L'indice de réfractons  $n(\omega)$  et les coefficients d'extinction  $k(\omega)$  obtenus pour les composés  $\text{LiGaTe}_2$  et  $\text{LiAlTe}_2$  à  $P = 0$  GPa pour la phase chalcopryrite selon les deux polarisations (parallèle et perpendiculaire) sont tracés sur 4. D. 9 et 4. D. 10.

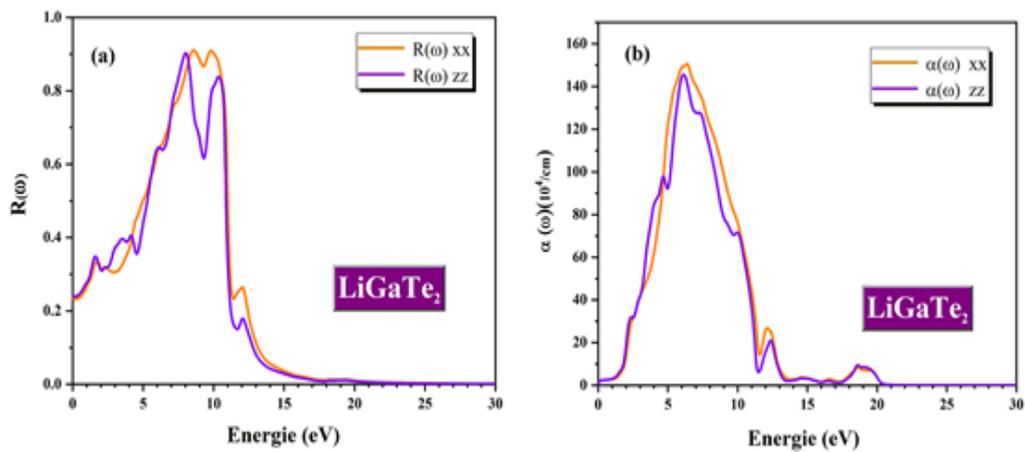
D'après cette figure on constate que le profil de ces dernières grandeurs est presque similaire pour les deux composés. Dans la zone d'énergie [0 eV- 5eV], l'indice de réfraction de ces composés se variant entre (2.77 et 3.55) et (2.41 et 3.35) pour  $\text{LiGaTe}_2$  et  $\text{LiAlTe}_2$  respectivement. Dans la gamme de l'ultraviolet [3.26 eV- 12.4 eV] ces spectres diminuent avec l'augmentation d'énergie des photons.

Le Coefficients d'extinction  $k(\omega)$  qui décrit l'absorption du matériau, présente un seuil d'absorption environ 1.77eV et 1.93 eV pour  $\text{LiGaTe}_2$  et  $\text{LiAlTe}_2$  respectivement.

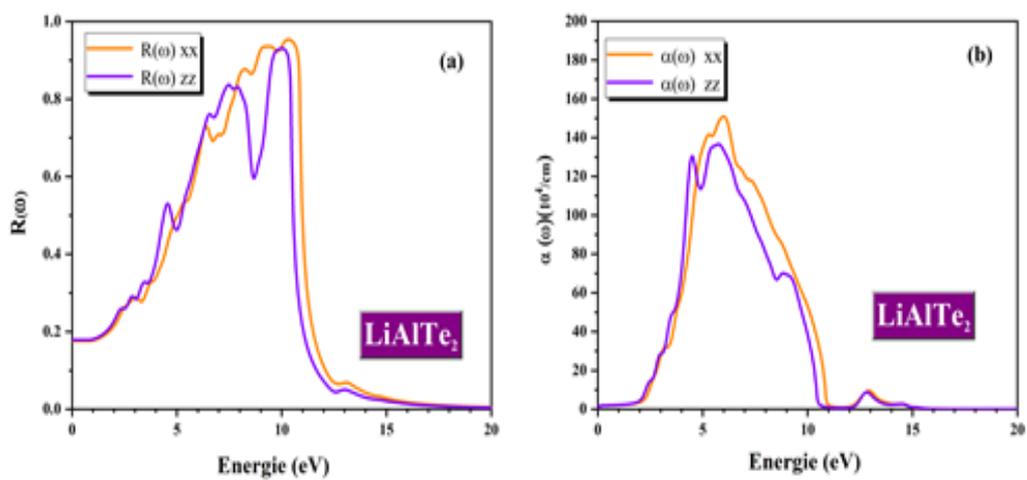
Les valeurs des constants diélectriques statiques  $\varepsilon_{xx}(0)$  et  $\varepsilon_{zz}(0)$ , l'indice de réfraction statique  $n_{xx}(\omega)$ ,  $n_{zz}(\omega)$  et leurs moyennes sont énumérées au **Tableau 4. D. 2**. On constate que les valeurs de l'indice de réfractons pour les composés  $\text{LiGaTe}_2$  et  $\text{LiAlTe}_2$  sont faible par rapport à celles des composés  $\text{CdGeP}_2$  et  $\text{CdSiP}_2$ .

**Tableau. 4. D. 2** Constante diélectrique statique  $\epsilon(0)$ , de réfraction  $n(0)$  et à  $P = 0$  GPa des composés  $\text{LiGaTe}_2$  et  $\text{LiAlTe}_2$ .

	$\epsilon_{xx}(0)$	$\epsilon_{zz}(0)$	$n_{xx}(0)$	$n_{zz}(0)$	$\tilde{n}$
<b><math>\text{LiGaTe}_2</math></b>	7.48	7.66	2.75	2.79	2.77
<b><math>\text{LiAlTe}_2</math></b>	5.59	5.6	2.40	2.42	2.41



**Figure 4. D. 11** – La réflectivité  $R(\omega)$  et le coefficient d’absorption  $\alpha(\omega)$  de  $\text{LiGaTe}_2$ .



**Figure 4. D. 12** – La réflectivité  $R(\omega)$  et le coefficient d’absorption  $\alpha(\omega)$  de  $\text{LiAlTe}_2$ .

A) *Semi-conducteur Cu<sub>2</sub>CdGeSe<sub>4</sub>*

Nous avons ensuite étudié les propriétés optiques de composé Cu<sub>2</sub>CdGeSe<sub>4</sub> en utilisant l'approximation GGA. Les parties réelles et imaginaires calculées de la fonction diélectrique du composé Cu<sub>2</sub>CdGeSe<sub>4</sub> en fonction de l'énergie des photons sont présentées sur la Figure 4. D. 13.

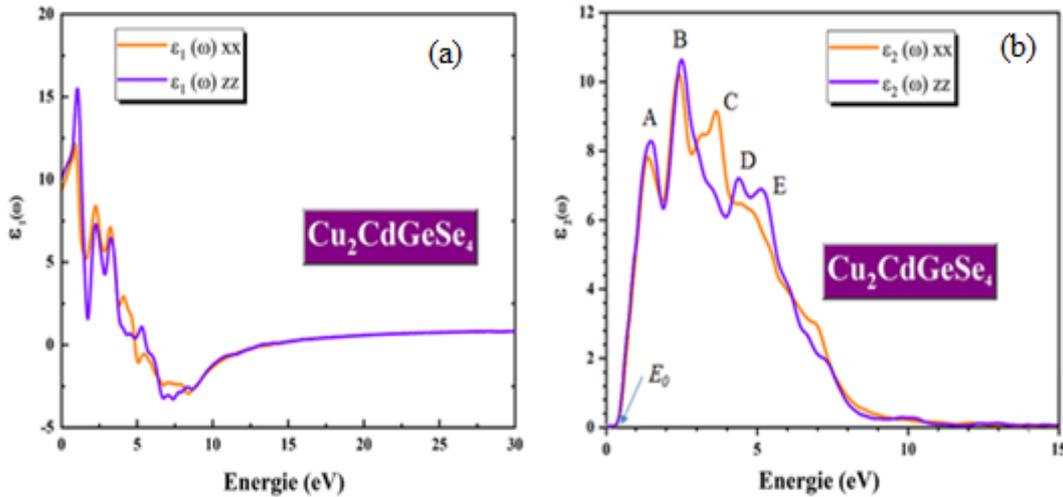


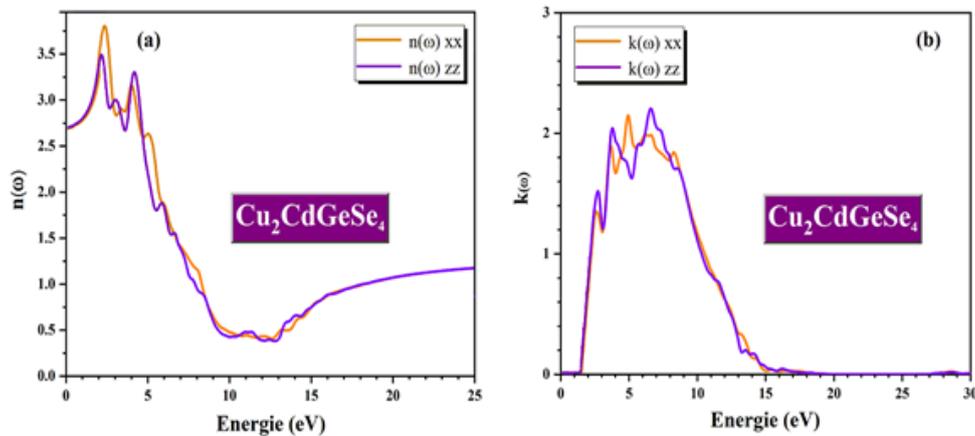
Figure 4. D. 13 –  $\varepsilon_1(\omega)$  et  $\varepsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique  $\varepsilon(\omega)$  de Cu<sub>2</sub>CdGeSe<sub>4</sub>.

Il est à noter que la partie imaginaire de la fonction diélectrique dépend fortement du spectre d'absorption, alors que la partie réelle de la fonction diélectrique décrit le comportement de la réflectance du composé. La valeur des constantes diélectriques statistiques ont été déterminées à partir de la Figure 4. D. 13.a comme suit :  $\varepsilon_1^{xx}(0) = 9.26$  et  $\varepsilon_1^{zz}(0) = 9.50$ . De plus, l'expression  $\delta\varepsilon = (\varepsilon_0^{zz} - \varepsilon_0^{xx})/\varepsilon_0^{tot}$  [6] indique que l'anisotropie uniaxiale est positive d'une valeur égale à 0.013.

Le spectre de  $\varepsilon_2(\omega)$  se compose de cinq pics correspondant aux niveaux d'énergie des photons A (1.5 eV), B (2.5 eV), C (3.65 eV), D (4.43 eV) et E (5.75 eV). L'apparition de ces pics dans les parties réels et imaginaires de la fonction diélectrique est due à la transition des électrons de différents états au sein de la bande de valence VB aux états en bas de de la bande de conduction CB. À titre d'exemple, à partir de la position des pics d'énergie dans Figures. 4. D. 13.a, b, on peut en déduire que les pics A (1.5 eV), B (2.5 eV), sont générés par la transition des électrons des états de valence Cu-3d et Se-4p vers l'état Ge-4s de la CB.

Les pics C (3.65 eV), D (4.43 eV) et E sont générés par la transition des électrons des états de valence Ge-4p, Se-4p et Cd-5s à l'état Ge-4s de la CB.

La figure 4. D. 14 montre la dépendance de l'indice  $n(\omega)$  réfraction (panneau a), coefficient d'extinction  $k(\omega)$  (panneau b), de  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$  avec l'énergie des photons. La comparaison entre les Fig. 4. D. 13.a et 4. D. 14.a. montre des similitudes dans les positions des pics de la courbe de l'indice de réfraction et la partie réelle de la fonction diélectrique. Les indices de réfraction calculés pour  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$  à fréquence nulle sont  $n^{xx}(0) = n^{zz}(0) = 2.73$  (Fig. 4. D. 14.a). La valeur maximale de  $n(\omega)$  est repérée dans une gamme d'énergie des photons allant de 2 à 5 eV. La figure 4. D. 14.a montre que la courbe  $n(\omega)$  décroît rapidement avec l'augmentation de l'énergie des photons dans une plage de 5-13 eV, puis augmente de façon monotone. La courbe du coefficient d'extinction est similaire à la courbe de la partie imaginaire de la fonction diélectrique (Figure 4. D. 13.b et Figure 4. D. 14.b).



**Figure 4. D. 14** – Indice de réfractons  $n(\omega)$  et coefficient d'extinction  $k(\omega)$  de de  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ .

Les valeurs des constants diélectriques statiques  $\epsilon_{xx}(0)$  et  $\epsilon_{zz}(0)$ , l'indice de réfraction statique  $n_{xx}(\omega)$ ,  $n_{zz}(\omega)$  et leurs moyennes sont énumérées au Tableau. 4. D. 3.

**Tableau. 4. D. 3.** Constante diélectrique statique  $\epsilon(0)$ , de réfraction  $n(0)$  à  $P = 0$  GPa de  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ .

	$\epsilon_{xx}(0)$	$\epsilon_{zz}(0)$	$n_{xx}(0)$	$n_{zz}(0)$	$\tilde{n}$
<b><math>\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4</math></b>	9.26	9.50	2.73	2.73	2.73

Le coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  caractérise la capacité d'un milieu à absorber la lumière qui le traverse. A noter que le coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  est un indicateur important afin de juger si un matériau est applicable ou pas dans le domaine du photovoltaïque. La variation de la courbe  $\alpha(\omega)$  en fonction de l'énergie du photon le long des directions xx et zz est présenté dans la Figure 4. D. 15.b

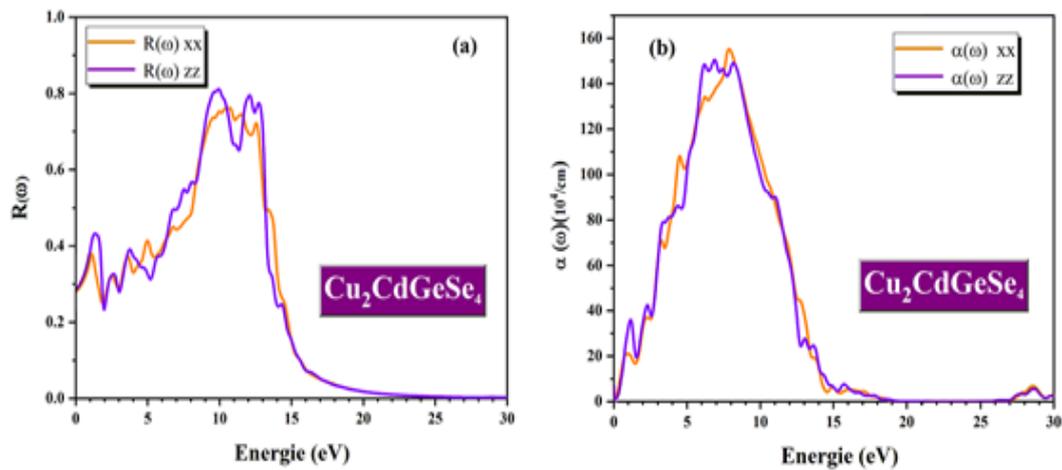


Figure 4. D. 15 – La réflectivité  $R(\omega)$  et le coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  de  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ .

On peut constater que l'absorption commence après avoir atteint  $E_g \geq 0.365$  eV en engendrant l'excitation des électrons de la bande de valence (VB) vers la bande de conduction (CB). Ce coefficient d'absorption augmente rapidement avec l'augmentation de l'énergie des photons. Aux alentours de 9 eV, le coefficient d'absorption atteint son maximum d'environ  $150 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ . De plus, on peut observer que l'absorption des photons par  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$  est plus forte [ $\alpha(\omega) > 10^6 \text{ cm}^{-1}$ ] dans une gamme d'énergie allant de 5 à 10 eV puis diminue rapidement. Dans cette gamme, la courbe  $\alpha(\omega)$  révèle plusieurs particularités spectrales : un large spectre d'absorption et un coefficient d'absorption élevé pour  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$  suggérant qu'il s'agit d'un candidat de choix pour des applications dans les cellules solaires à couche mince à base de sélénure de cuivre et indium de gallium (CIGS).

#### 4. D. 4 Conclusion

Les propriétés optiques telle que la fonction diélectrique, l'indice de réfraction, la réflectivité et la fonction de perte des composés CdSiP<sub>2</sub>, CdGeP<sub>2</sub>, LiGaTe<sub>2</sub>, LiAlTe<sub>2</sub> et Cu<sub>2</sub>CdGeSe<sub>4</sub> ont été calculées par la méthode de GGA-PBE à P=0GPa. Nous pouvons conclure notre étude par les points suivants :

- A partir des spectres de la partie imaginaire de  $\epsilon(\omega)$  les premières transitions fondamentales (gap optique) sont comparables aux valeurs des gaps fondamentaux obtenus théoriquement ou expérimentalement.
- Une anisotropie a été observée dans les grandeurs optiques calculées selon les différentes directions de polarisation, ce qui favorise l'application de ces matériaux dans l'optique non linéaire (biréfringence).
- Les semi-conducteurs CdSiP<sub>2</sub>, CdGeP<sub>2</sub> ont des propriétés optiques similaires, ce qui est remarqué aussi dans les autres propriétés (structurales, élastiques et électroniques). Cette similitude a été observé pour les semi-conducteurs et LiGaTe<sub>2</sub>, LiAlTe<sub>2</sub>.
- Cu<sub>2</sub>CdGeSe<sub>4</sub> est anisotrope vis-à-vis des propriétés optiques. C'est une caractéristique appropriée de Cu<sub>2</sub>CdGeSe<sub>4</sub> pour l'application de ce matériau dans les dispositifs optoélectroniques ou les cellules solaires à base des couches minces.

## Références

- [1] C. Ambrosch-Draxl, J.O. Sofo, *Comput. Phys. Commun.* 175 (2006) 1.
- [2] ROCHA, W. R. M. et PILLING, S. Determination of optical constants  $n$  and  $k$  of thin films from absorbance data using Kramers–Kronig relationship. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2014, vol. 123, p. 436-446.
- [3] P.Y. Yu, M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors*, Springer-Verlag, Berlin, 1996.
- [4] RESHAK, Ali Hussain, CHARIFI, Z., et BAAZIZ, H. First-principles study of the optical properties of PbFX (X= Cl, Br, I) compounds in its matlockite-type structure. *The European Physical Journal B*, 2007, vol. 60, no 4, p. 463-468.
- [5] Gautam, Ruchita, et al. "Structural, electronic, optical, elastic and thermal properties of CdGeP<sub>2</sub> with the application in solar cell devices (vol 40, pg 727, 2015)." *Materials Science in Semiconductor Processing* 121 (2021).
- [6] Chiker, F., Abbar, B., Tadjer, A., Aourag, H., & Khelifa, B. (2003). Full potential calculation of structural, electronic and optical properties of CdSiP<sub>2</sub> and CdGeP<sub>2</sub>. *Materials Science and Engineering B*, 98(2), 81-88.
- [7] M.Q. Cai, Z. Yin, M.S. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* 83, 14 (2003).
- [8] XIAO, Jianping, HE, Zhiyu, ZHU, Shifu, *et al.* Hybrid functional study of structural, electronic, bonding and optical properties of CdSiP<sub>2</sub>. *Computational Materials Science*, 2016, vol. 117, p. 472-477.
- [9] A.S. Verma, *Phys. Status Solidi B* 246 (2009) 192.

---

# Propriétés Vibrationnelles en infrarouge

## 4. E. 1 Introduction

Le phonon est un quantum d'énergie de vibration d'un réseau cristallin. Pour  $N$  atomes dans la maille élémentaire, on a  $3N$  branches selon la relation de dispersion des phonons, trois de ces branches sont acoustiques, et le reste ( $3N-3$ ) sont des Branches optiques.

Les branches acoustiques correspondent aux ondes sonores dans le réseau, Les deux premières branches acoustiques sont transversales (TA) et le dernier est longitudinale (LA), leurs dispersions est maximal au point  $\Gamma$  et relativement plate aux limites de la zone de Brillouin. Tandis que Les autres branches sont appelées optiques parce que dans les cristaux ioniques, leurs fréquences propres se situent dans la gamme optique et ils sont aussi excitables par les ondes lumineuses (dans le domaine de l'infrarouge). Les phonons optiques de type longitudinal et transversal sont souvent écrits de manière abrégée LO et TO respectivement.

### 4. E. 2 Détails de calculs

Les propriétés vibrationnelles en infrarouge sont réalisées à l'aide du code VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) [1–4] dans le cadre de la théorie densité-fonction (DFT).

Dans cette partie, Pour traiter le potentiel d'échange et de corrélation, nous avons employé trois approximations :

- L'approximation de la densité locale (LDA),
- L'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE),
- L'approximation du gradient généralisé (GGA-PBESol),

L'énergie de coupure à base d'ondes planes a été réglée à :

- 560 eV pour les composés CdSiP<sub>2</sub> et CdGeP<sub>2</sub>,
- 600 eV pour LiGaTe<sub>2</sub> et LiGaTe<sub>2</sub> et Cu<sub>2</sub>CdGeSe<sub>4</sub>.

L'énergie totale a été calculée avec une grande précision, a convergé vers  $10^8$  eV/atome, et la relaxation atomique a été arrêtée lorsque les forces ioniques Hellmann-Feynman sont devenues inférieures à  $10^{-3}$  eV/Å.

Les calculs des phonons sont effectués par l'approche de la réponse linéaire telle qu'elle est implémentée dans le code PHONOPY [6], en combinaison avec VASP. Des supercellules de  $2 \times 2 \times 2$  (128 atomes) construites à partir de la cellule unitaire conventionnelle (16 atomes, six coques de coordination) et la zone de Brillouin a été échantillonnée avec une grille de  $2 \times 2 \times 2$  k-mesh de Monkhorst-Pack [7] pour calculer les constantes de force, les propriétés vibratoires y compris les courbes de dispersion phonique et la densité d'état des phonons, ainsi que les fréquences des phonons au centre de la zone de Brillouin sont obtenues dans le cadre de la théorie de la perturbation fonctionnelle de la densité (DFPT) [8-10].

### 4. E. 3 Propriétés vibrationnelles à pression nulles ( $P = 0$ GPa)

L'analyse de la théorie des groupes, pour le groupe spatial I-42d montre que la représentation irréductible des modes vibrationnels acoustiques et optiques au point  $\Gamma$  de la structure chalcopyrite peut être représentée comme [11] :

$$\Gamma_{aco} = B_2 + E \quad (3.E.1)$$

$$\Gamma_{opt} = A_1 + 2A_2 + 3B_1 + 3B_2 + 6E \quad (3.E.2)$$

Étant donné que la cellule primitive de la structure de la chalcopyrite contient huit atomes, le spectre vibrationnel comprend vingt-quatre branches : 3 branches acoustiques et 21 branches optiques. Selon les règles de sélection de l'absorption infrarouge (IR) et de la diffusion Raman (R), parmi ces 24 modes, tous les modes, à l'exception du mode  $A_2$ , sont actifs en Raman, et seuls les modes  $B_2$  et  $E$  sont actifs en infrarouge.

De plus, le mode vibrationnel  $A_2$  est appelé mode vibrationnel silencieux, car il n'est ni actif en infrarouge ni en Raman. Il existe au total treize modes actifs en Raman (R), neuf modes actifs en infrarouge (IR) et deux modes silencieux (S) dans la structure de la chalcopyrite.

#### A) Composés $CdXP_2$ ( $X = Ge, Si$ )

Les courbe de dispersion des phonons calculée des composés  $CdGeP_2$  et  $CdSiP_2$  le long des points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin (BZ) sont présentées sur la Figure (4. E. 1). On peut voir clairement qu'il n'y a pas de modes doux trouvés à aucun des vecteurs d'onde dans les courbes de dispersion des phonons, ce qui implique que ces structures sont dynamiquement stables à 0 GPa. Les courbes totales et partielles des phonons (DOS et PDOS) de la figure (4. E. 2), montrent que la vibration de l'atome de Cd gouverne les branches acoustiques. On peut distinguer relativement trois régions au point  $\Gamma$  :

- La zone basse fréquence dans la gamme de 0-3 THz proviennent globalement de la vibration des atomes de Cd en raison de son poids atomique élevé,
- La zone de fréquence moyenne comprise entre 3 et 7 THz pour  $CdGeP_2$ , 3 et 9 THz pour  $CdSiP_2$  résulte de la vibration des trois atomes constitutifs, notamment l'atome de Ge pour  $CdGeP_2$  et P pour  $CdSiP_2$ .

- La zone de fréquence élevée supérieure à 8 THz pour  $\text{CdGeP}_2$ , proviennent principalement de la vibration de l'atome P avec une faible contribution de l'atome Ge en raison de leur poids atomique léger par rapport à celui de l'atome Cd. Pour le  $\text{CdSiP}_2$  cette zone se situe aux fréquences supérieures à 9 TH est due spécialement de la vibration de l'atome Si avec une faible contribution de l'atome P en raison de leur poids atomique léger par rapport à celui de l'atome Cd. Ceci est cohérent avec les courbes de dispersion des phonons.

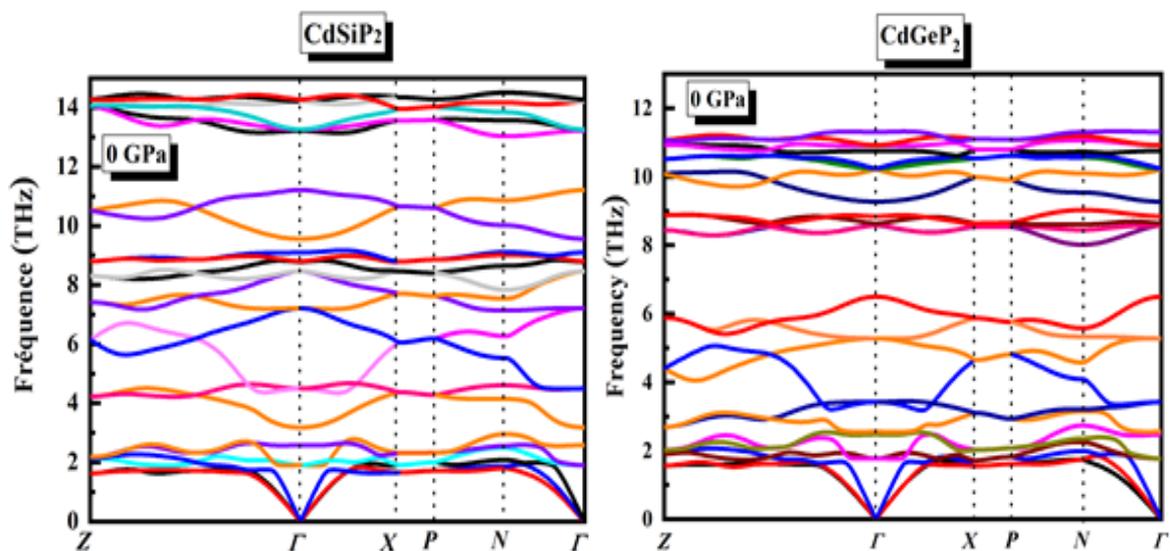


Figure 4. E. 1 – Relations de dispersion des phonons de  $\text{CdXP}_2$  ( $X = \text{Ge}, \text{Si}$ ) à  $P = 0$  GPa.

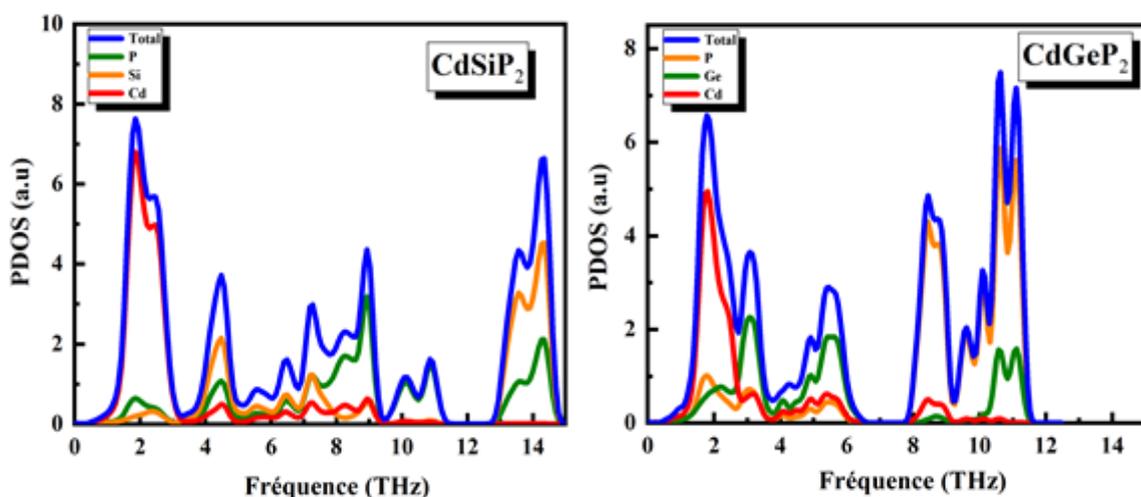


Figure 4. E. 2 – Densité d'états des phonons de  $\text{CdXP}_2$  ( $X = \text{Ge}, \text{Si}$ ) à  $P = 0$  GPa.

Le tableau 4. E. 1 liste les modes de vibrations optiques et leurs fréquences correspondantes calculées au point  $\Gamma$  dans la zone de Brillouin des composés CdSiP<sub>2</sub> et CdGeP<sub>2</sub>. On constate que nos fréquences calculées sont très proches des données théoriques de Réf. [13] pour CdGeP<sub>2</sub> et en bon accord avec Réf. [12] pour CdSiP<sub>2</sub>.

**Tableau 4.E. 1.** Fréquences des phonons (THz) au centre de la zone (point  $\Gamma$ ) de CdXP<sub>2</sub> (X = Ge, Si) à P= 0 GPa.

Mode symmetry	CdSiP <sub>2</sub>				CdGeP <sub>2</sub>		
	Present	Ref. [12]	Ref. [14]	Ref. [14]	Present	Ref. [13]	Ref. [12]
$E(R,I)$	1.90	1.87	1.98	1.99	1.77	1.77	1.66
$E(R,I)$	4.50	4.50	4.62	4.54	3.42	3.45	3.40
$E(R,I)$	7.20	7.30	7.28	7.86	5.30	5.33	5.41
$E(R,I)$	8.46	8.43	8.72	8.47	8.58	8.65	8.72
$E(R,I)$	13.41	13.43	13.43	13.47	10.24	10.32	10.58
$E(R,I)$	14.23	14.40	14.33	14.54	10.92	11.03	11.40
$E(R,I)$	2.58	2.56	2.67	2.54	2.47	2.49	2.45
$B_1(R)$	9.56	9.63	9.17	9.10	6.50	6.52	6.60
$B_1(R)$	13.20	13.00	13.43	14.29	10.76	10.83	11.07
$B_1(R)$	3.18	3.15	3.30	3.53	2.55	2.58	2.51
$B_2(R,I)$	8.78	8.80	9.02	9.25	8.64	8.67	8.73
$B_2(R,I)$	14.29	14.42	14.42	14.58	11.30	11.38	11.73
$B_2(R,I)$	9.10	9.21	9.02	9.22	8.84	8.89	8.94
$A_1$	13.27	13.30	11.33	10.95	10.21	10.30	10.57
$A_2$	11.21	11.40	10.49	9.82	9.27	9.32	9.50

### B) Composés LiXTe<sub>2</sub> (X = Ga, Al)

Les courbes de dispersion des phonons calculée des composés LiGaTe<sub>2</sub> et LiAlTe<sub>2</sub> le long des points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin (BZ) sont présentées sur les figures (4. E. 3.a) et (4. E. 4.a). On peut voir clairement qu'il n'y a pas de modes doux à aucun des vecteurs d'onde dans la courbe de dispersion des phonons, ce qui implique que ces structures sont dynamiquement stables à 0 GPa.

D'après la figure (4. E. 3.a), On peut distinguer relativement trois régions au point  $\Gamma$ . La zone basse fréquence autour de 0-150 cm<sup>-1</sup>, provient globalement de la vibration des atomes de Te en raison de son poids atomique élevé, une zone moyenne fréquence entre 150 et 250 cm<sup>-1</sup>, résultats de la vibration des trois atomes constitutifs, en particulier les atomes de Ga et Te, et la zone à haute fréquence au-dessus de 300 cm<sup>-1</sup> proviennent principalement de la vibration de Li. Tandis que pour LiAlTe<sub>2</sub> (Figure 4. E. 4.a), On peut distinguer deux régions

seulement au point  $\Gamma$  : La zone basse fréquence autour de  $0-150\text{ cm}^{-1}$ , provient généralement de la vibration des atomes de Te due à son poids atomique élevé et une zone à haute fréquence au-dessus de  $300\text{ cm}^{-1}$  provienne principalement de la vibration de l'atome d'Al et de l'atome de Te en raison de leur faible poids atomique par rapport à celui de l'atome de Li.

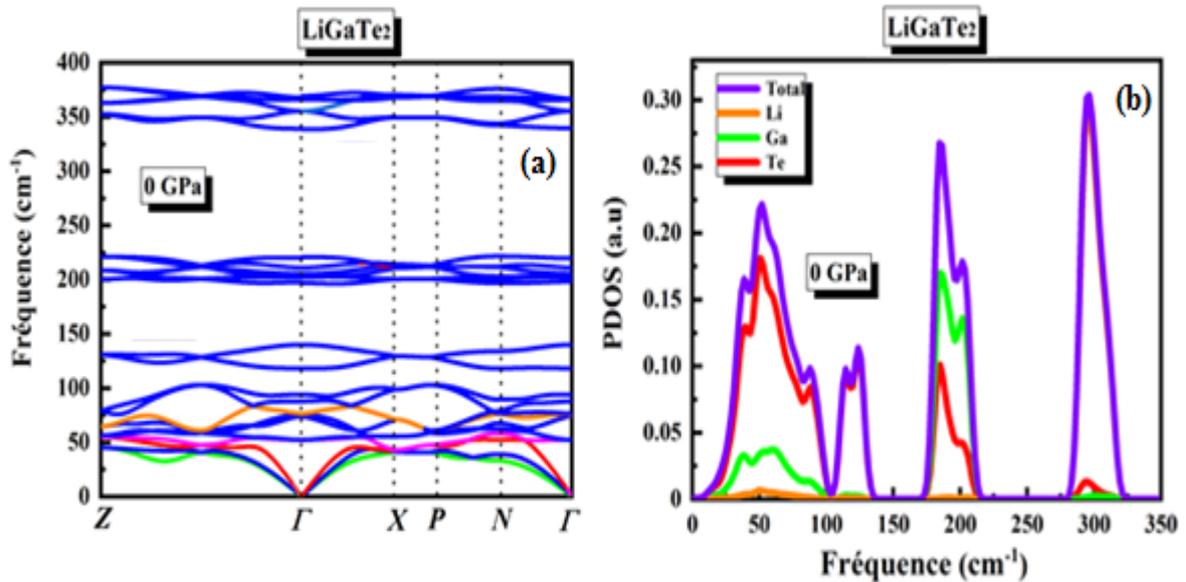


Figure 4. E. 3 – Courbe de dispersion des phonons (a) et densité d'états (b) de  $\text{LiGaTe}_2$  à  $P=0\text{ GPa}$ .

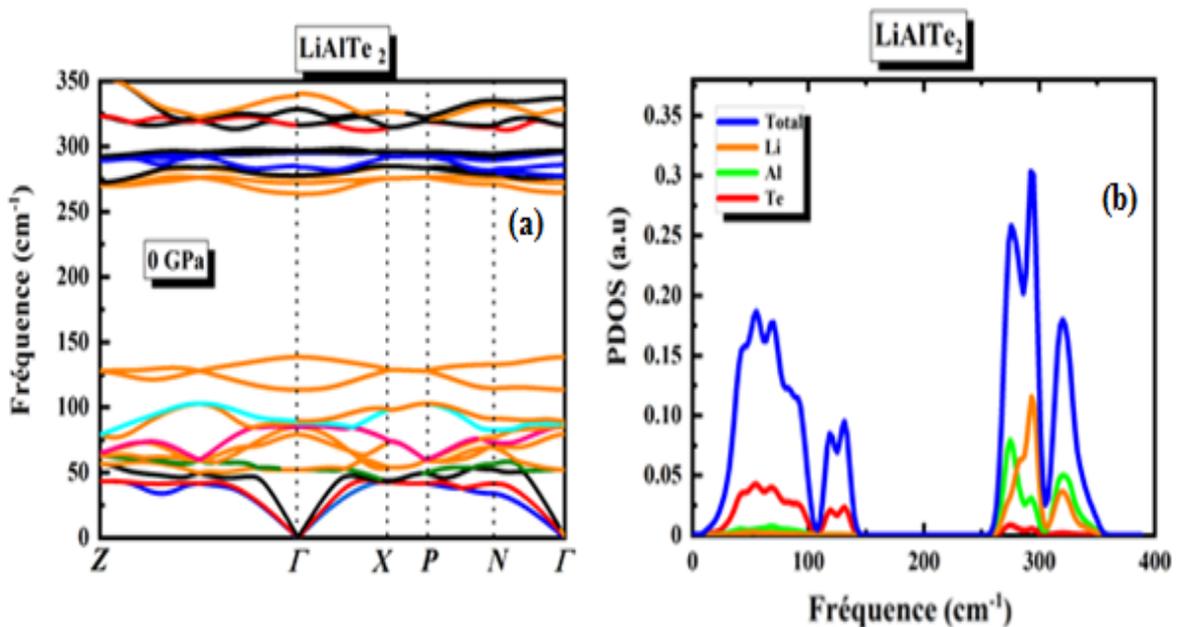


Figure 4. E. 4 – Courbe de dispersion des phonons (a) et densité d'états (b) de  $\text{LiAlTe}_2$  à  $P=0\text{ GPa}$ .

Les Tableaux (4. E. 2) et (4. E. 3) listent les modes de vibrations optiques et leurs fréquences correspondantes calculées au point  $\Gamma$  dans la zone de Brillouin des composés LiGaTe<sub>2</sub>, LiAlTe<sub>2</sub> respectivement.

**Tableau 4.E. 2.** Fréquences des phonons (THz) au point  $\Gamma$  de LiGaTe<sub>2</sub> à P= 0 GPa.

Mode	Théorie		Théorie		Experiment <sup>[17]</sup>	
	LDA	GGA-PBE	Ref <sup>[16]</sup>	Ref <sup>[15]</sup> 303 K	Raman	IR
	118	115	119	118	120	–
$A_1$	140	137	140	140	142	–
$A_2$	94	92	97	94	97	–
	366	342	342	313	–	–
$B_1$	205	199	204	192	198	–
	88	86	86	84	88	–
	355/355	327/318	336/327	313	–/321	–
$B_2$ (LO/TO)	211/205	216/207	210/195	187	–/196	215/202
	75/74	73/73	77/74	75	–	–
	369/346	350/342	358/343	300	360/340	360/340
$E$ (LO/TO)	339/339	337/336	339/339	311	325	–
	221/211	206/201	222/212	208	221/211	–
	205/204	197/192	203/200	199	–	–
	77/77	77/74	78/77	79	76	–
	52/52	52/52	45/45	54	49/39	–

**Tableau 4. E. 3.** Fréquences des phonons (THz) au point  $\Gamma$  de LiAlTe<sub>2</sub> à P= 0 GPa.

Irreps	Present	Ref. [16]
$A_1$	113	119
$A_2$	139	143
$B_1$	89	94
	328	350
	272	296
	88	88
$B_2$ (LO/TO)	316/316	341/317
	264/263	296/281
	79/79	78/76
$E$ (LO/TO)	341/338	360/339
	284/285	337/329
	296/296	326/318
	277/278	295/292
	85/85	85/85
	52/53	51/51

### C) Composé $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$

La courbe de dispersion des phonons calculée du composé  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$  le long des points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin et les densités totales et partielles des phonon (TDOS et PDOS) correspondante sont présentées sur la Figure 4. E. 5 (a, b). On peut voir clairement que toutes les fréquences des modes de vibration sont de valeurs positives pour tous les vecteurs d'onde dans la courbe de dispersion des phonons, ce qui implique que cette structure est mécaniquement stable.

D'après la Figure (4. E. 5. b), on constate que la vibration de l'atome de Cd gouverne les branches acoustiques (puisque c'est l'atome le plus lourd). On peut distinguer relativement trois régions au point  $\Gamma$  :

- La zone basse fréquence autour  $0\text{-}100\text{ cm}^{-1}$  proviennent globalement de la vibration des atomes de Cd en raison de son poids atomique élevé,
- La zone de fréquence moyenne comprise entre  $100\text{ et }220\text{ cm}^{-1}$ , résulte de la vibration des quatre atomes constitutifs, notamment les atomes Cu, Cd et Se et une très faible contribution de l'atome Ge.
- La zone de fréquence élevée supérieure à  $220\text{ cm}^{-1}$  pour  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ , proviennent principalement de la vibration de l'atome Ge avec une faible contribution de l'atome Se en raison de leur poids atomique léger par rapport à celui de l'atome Cd. Ceci est cohérent avec la courbe de dispersion des phonons.

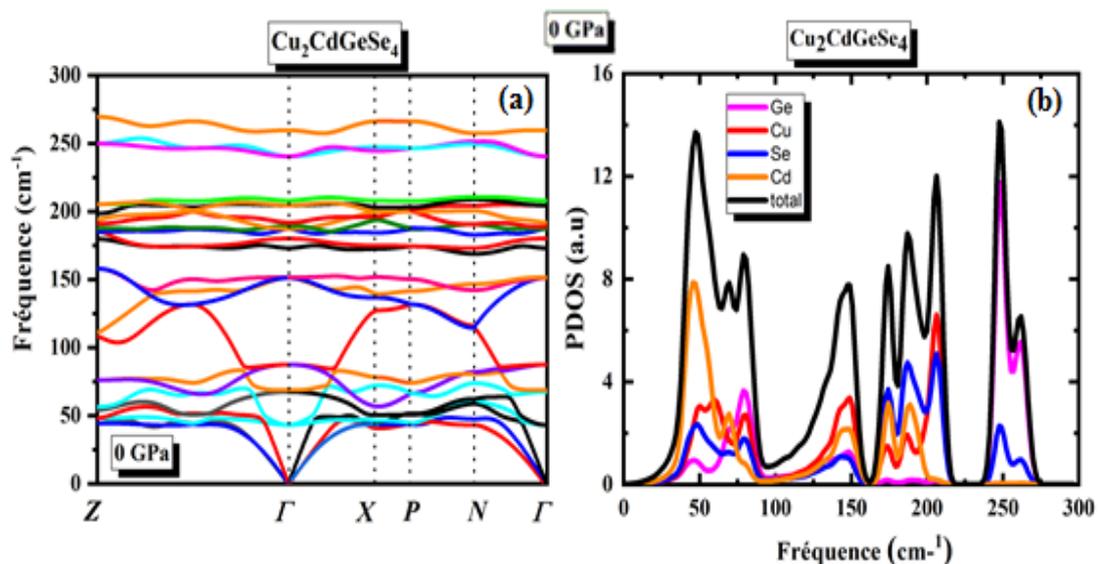


Figure 4. E. 5 – Courbe de dispersion des phonons (a) et densité d'états (b) de  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ .

Le **Tableau 4. E. 4** liste les modes de vibrations optiques et leurs fréquences correspondantes du composé  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$  calculées au point  $\Gamma$  de la zone de Brillouin (BZ). A notre connaissance, aucune étude de ce type sur ce matériau n'a été effectuée afin de comparer et validé nos résultats.

**Tableau 4. E. 4.** Fréquences des phonons (THz) au point  $\Gamma$  de  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$  à  $P=0$  GPa.

Irreps	Fréquence
$A_1$	42.63
$E(R,I)$	67.71
$E(R,I)$	68.63
$E(R,I)$	87.50
$E(R,I)$	151.25
$E(R,I)$	151.63
$E(R,I)$	173.10
$E(R,I)$	180.15
$B_1(R)$	187.36
$B_1(R)$	188.90
$B_1(R)$	192.00
$B_2(R,I)$	204.66
$B_2(R,I)$	208.11
$B_2(R,I)$	240.56
$A_2$	259.86

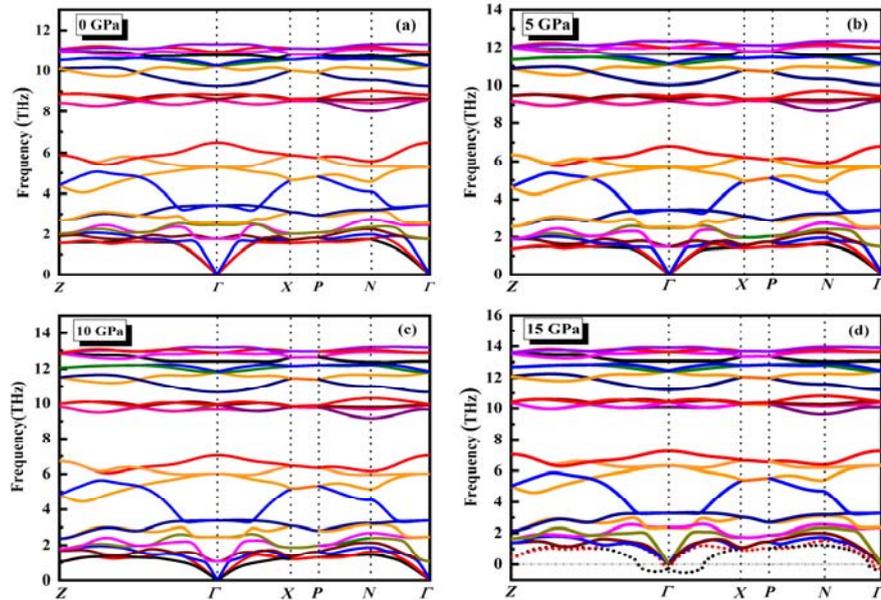
#### 4. E. 4 Propriétés vibrationnelles à pression non nulles

Les calculs des courbes de dispersion des phonons et densités d'états correspondantes (PDOS et TDOS) ont été effectués jusqu'à 20 GPa avec un intervalle de 2 GPa pour tous les matériaux étudiés.

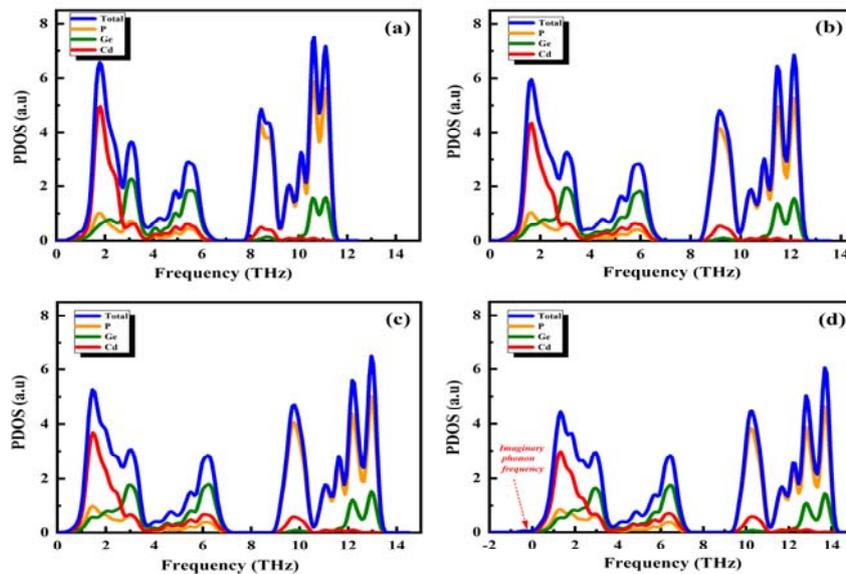
##### A) Composés $\text{CdXP}_2$ ( $X = \text{Ge}, \text{Si}$ )

Les courbes de dispersion des phonons calculées des composés  $\text{CdGeP}_2$  et  $\text{CdSiP}_2$  le long des points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin et les densités d'états de phonons correspondantes (PDOS et TDOS) sont présentées sur les figures (4. E. 6), (4. E. 7) (4. E. 8) et (4. E. 9). D'après la figure (4. E. 6), On constate que toutes les fréquences des

modes de vibrations dans les courbes de dispersion des phonons sont positif ce qui implique que cette structure est dynamiquement stable en dessous de 10 GPa. Les figures (4. E. 6) et (4. E. 7) montrent la présence d'une fréquence imaginaire évidente à 15 GPa près du point central  $\Gamma$ . L'apparition de cette fréquence est un signe certain d'une instabilité dynamique à la pression associée. De plus, le chevauchement entre les fréquences de certains modes optiques et acoustiques signifie que le transfert d'énergie entre ces modes est aisé.

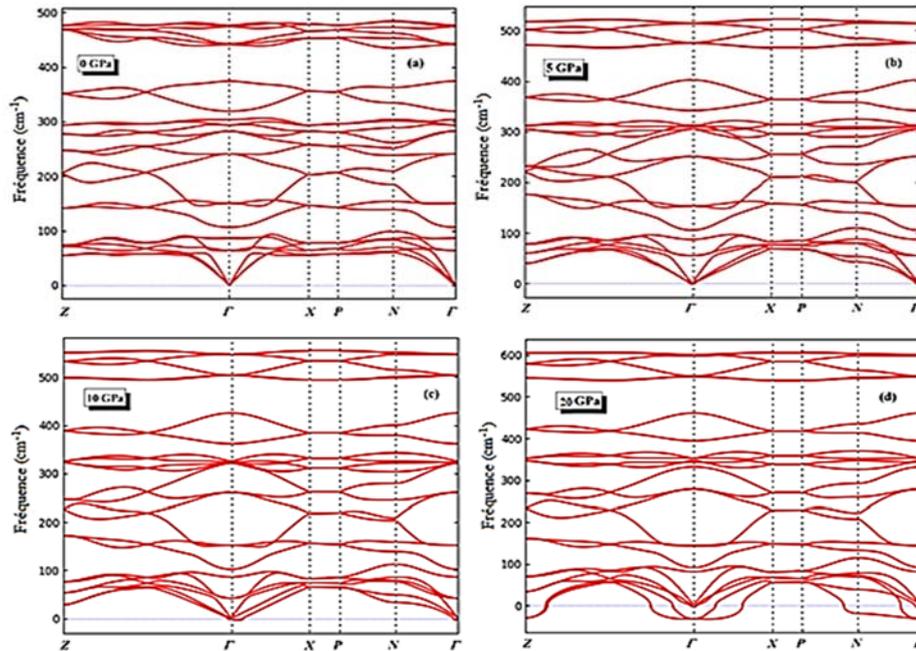


**Figure 4. E. 6** – Courbes de dispersion des phonons le long des directions de haute symétrie de CdGeP<sub>2</sub> à différentes pressions : (a) 0 GPa ; (b) 5 GPa ; (c) 10 GPa ; (d) 15 GPa.

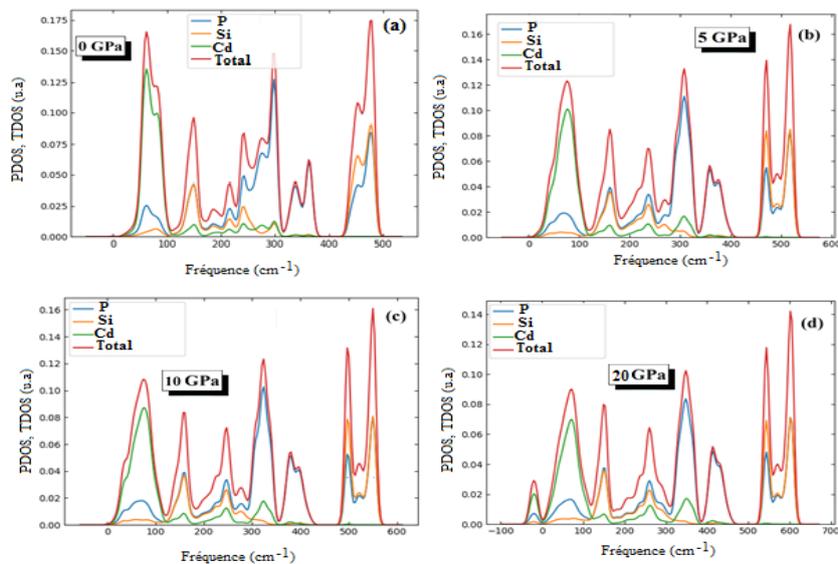


**Figure 4. E. 7** – Densité d'états Totales et partielles des phonons de CdGeP<sub>2</sub> à différentes pressions : (a) 0 GPa ; (b) 5 GPa ; (c) 10 GPa ; (d) 15 GPa.

Les figures (4. E. 8) et (4. E. 9) montrent les spectres des phonons et les densités d'états de phonon de CdSiP<sub>2</sub> à 0 et 20 GPa respectivement. On voit que tous les modes dispersion des phonons sont positifs dans une gamme de pression allant de P= 0 à 5 GPa, ce qui implique que cette structure est dynamiquement stable. La structure commence à perdre sa stabilité à P= 10 GPa (4. E. 8. C) et devient complètement instable à P=20 GPa (4. E. 8. d).



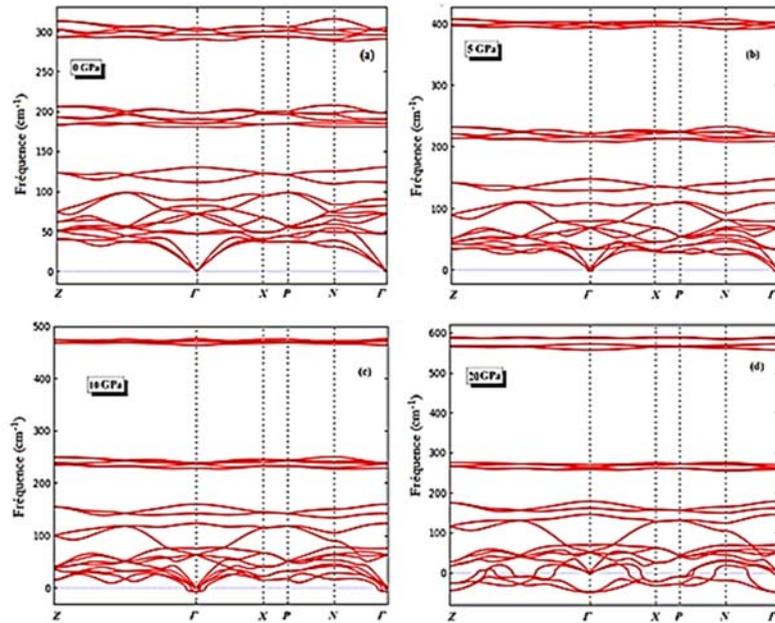
**Figure 4. E. 8** – Courbes de dispersion des phonons le long des directions de haute symétrie de CdSiP<sub>2</sub> à différentes pressions : (a) 0 GPa ; (b) 5 GPa ; (c) 10 GPa ; (d) 20 GPa.



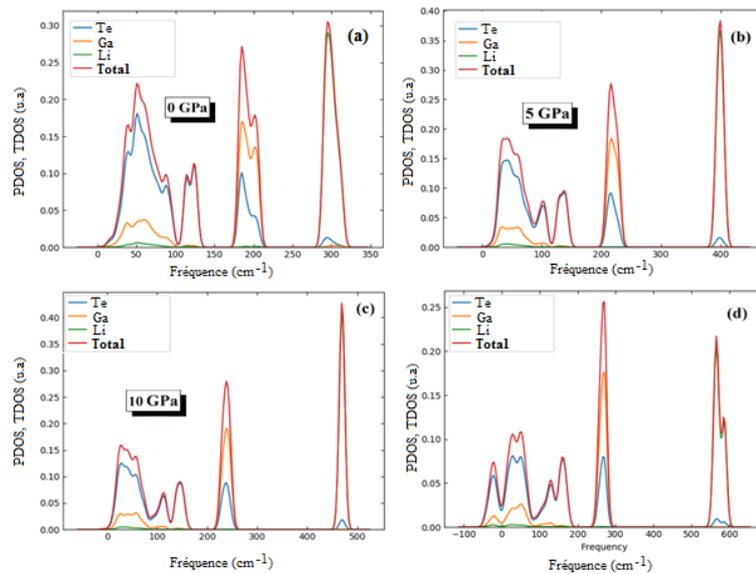
**Figure 4. E. 9** – Densité d'états Totales et partielles des phonons de CdSiP<sub>2</sub> à différentes pressions : (a) 0 GPa ; (b) 5 GPa ; (c) 10 GPa ; (d) 20 GPa.

*B) Composés LiXTe<sub>2</sub> (X = Ga, Al)*

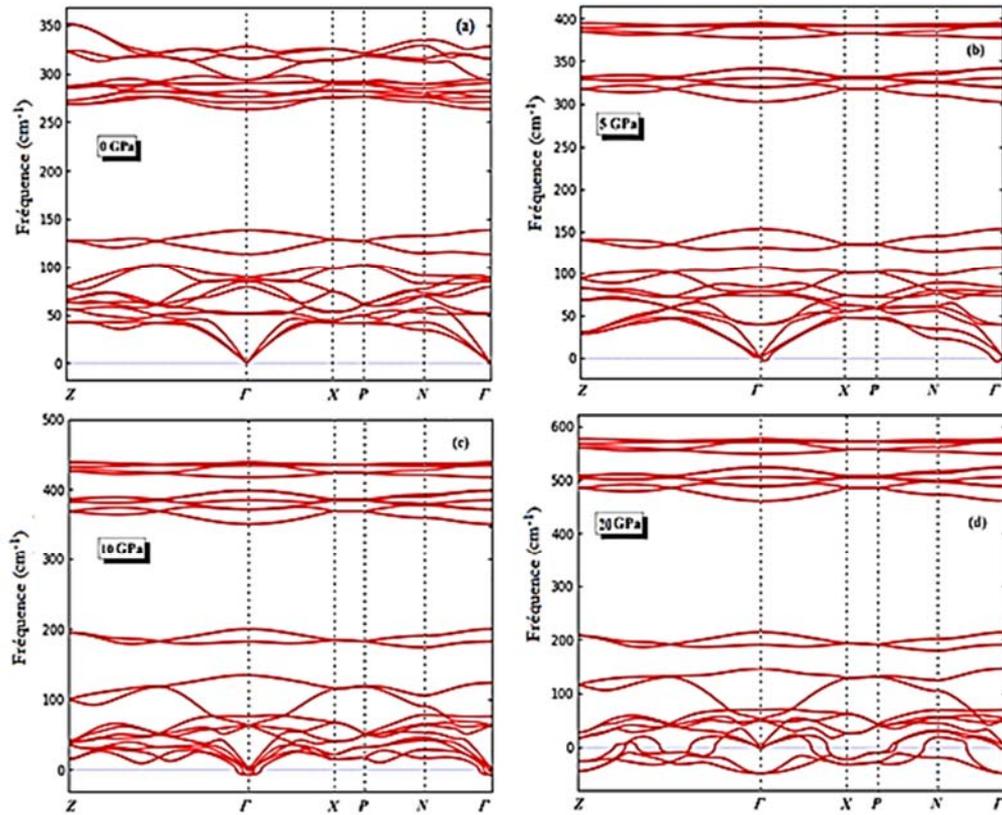
Les courbes de dispersion des phonons calculées des composés LiGaTe<sub>2</sub> et LiAlTe<sub>2</sub> le long des points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin et les densités d'états de phonons correspondantes (PDOS et TDOS) sont présentées sur les figures (4. E. 10), (4. E. 11), (4. E. 12) et (4. E. 13).



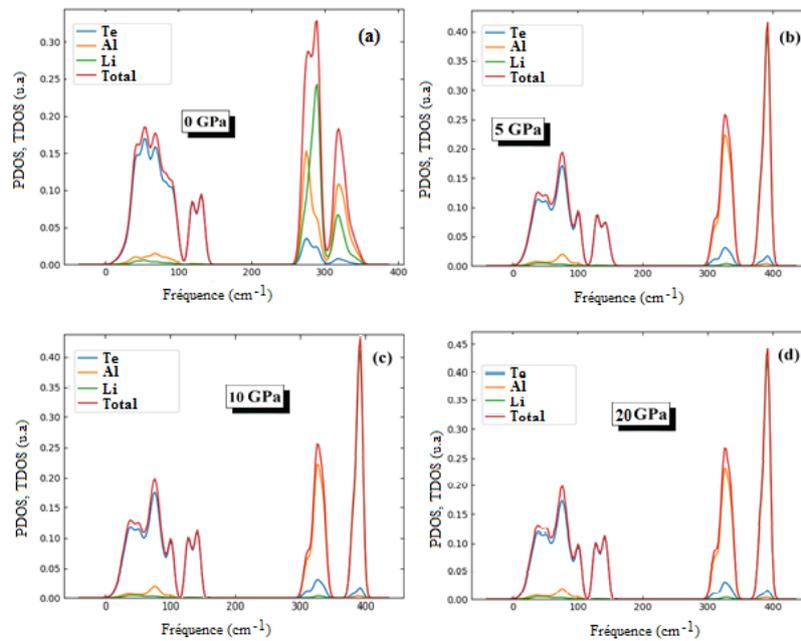
**Figure 4. E. 10** – Courbes de dispersion des phonons le long des directions de haute symétrie de LiGaTe<sub>2</sub> à différentes pressions : (a) 0 GPa ; (b) 5 GPa ; (c) 10 GPa ; (d) 20 GPa.



**Figure 4. E. 11** – Densité d'états Totales et partielles des phonons de LiGaTe<sub>2</sub> à différentes pressions : (a) 0 GPa ; (b) 5 GPa ; (c) 10 GPa ; (d) 20 GPa.



**Figure 4. E. 12** – Courbes de dispersion des phonons le long des directions de haute symétrie de  $\text{LiAlTe}_2$  à différentes pressions : (a) 0 GPa ; (b) 5 GPa ; (c) 10 GPa ; (d) 20 GPa.



**Figure 4. E. 13** – Densité d'états Totales et partielles des phonons de  $\text{LiAlTe}_2$  à différentes pressions : (a) 0 GPa ; (b) 5 GPa ; (c) 10 GPa ; (d) 20 GPa.

D'après les figures (4. E. 10) et (4. E. 12), On constate que toutes les fréquences des modes de vibrations acoustiques dans les courbes de dispersion des phonons à partir de  $P=5$  GPa sont négatives pour les deux matériaux indiquant que les deux structures sont dynamiquement instables en dessus de 5 GPa. Ces structures commencent à perdre leurs stabilités dynamiques à partir de  $P=5$  GPa (Fig. (4. E. 10. C) et (4. E. 12. C)) deviennent complètement instables à  $P=20$  GPa (Fig. (4. E. 10. d) et (4. E. 12. d))

Il est intéressant de noter qu'à mesure que la pression augmente, la plupart des modes de phonon se déplacent vers des fréquences plus élevées. De plus, l'écart de fréquence entre deux bandes devient plus large.

## Références

- [1] G Kresse, J Furthmuller, Phys. Rev. B **54**, 11169 (1996).
- [2] G Kresse, J Furthmuller, Comput. Mater. Sci. **615** (1996).
- [3] G Kresse, D Joubert, Phys. Rev. B **59**, 1758 (1999).
- [4] J. HAFNER, Computer physics communications. **177**, 6-13 (2017).
- [5] K. Burke, J. Chem. Phys. **136**, 150901 (2012).
- [6] A. Togo, F. Oba, I. Tanaka, Phys. Rev. B, **78**, 134106 (2008).
- [7] H. J. Monkhorst, J D Pack Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
- [8] MOREIRA, E., BARBOZA, C. A., ALBUQUERQUE, E. L., et al. Vibrational and thermodynamic properties of orthorhombic CaSnO<sub>3</sub> from DFT and DFPT calculations. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2015, vol. 77, p. 85-91.
- [9] LIN, Tingting, LIU, Xiang-Yang, et HE, Chaobin.. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2012, vol. 116, no 5, p. 1524-153
- [10] DAL CORSO, Andrea, PASQUARELLO, Alfredo, et BALDERESCHI, Alfonso. Density-functional perturbation theory for lattice dynamics with ultrasoft pseudopotentials. Physical Review B, 1997, vol. 56, no 18, p. R11369.
- [11] Y. Yu, Y.H. Shen, J. Deng, X.L. Zheng, G.D. Zhao, Chalcogenide Letters **14**, 447 (2017).
- [12] H.J. Hou, H.J. Zhu, S.P. Li, T.J. Li, L. Tian, J.W. Yang, Indian J. Phys. **92** (2018).
- [13] V. L. Shaposhnikov, A. V. Krivosheeva, V. E. Borisenko, J.-L. Lazzari, and F. Arnaud d'Avitaya Phys. Rev. B **85**, 205201 (2012).
- [14] F W Ohrendofr and H Haeuseler Cryst. Res. Technol. **34** 351 (1999)
- [15] V. V. Atuchin, F. Liang, S. Grazhdannikov, L. I. Isaenko, P. G. Krinitsin, M. S. Molokeev, I. P. Prosvirin, Xingxing Jiang and Zheshuai Lin, RSC Adv. **8** (2018) 9946.
- [16] KOSOBUTSKY, A. V., BASALAEV, Yu M., et POPLAVNOI, A. S. Lattice dynamics of chalcopyrite semiconductors LiAlTe<sub>2</sub>, LiGaTe<sub>2</sub> and LiInTe<sub>2</sub>. *physica status solidi (b)*, 2009, vol. 246, no 2, p. 364-371.
- [17] L. Isaenko, P. Krinitsin, V. Vedenyapin, A. Yelisseyev, A. Merkulov, J.-J. Zondy, V.Petrov, Growth Des. **5**, 1325 (2005).

# Propriétés Thermodynamiques

## 4. F. 1 Introduction

A partir des courbes de dispersions des phonons et des densités d'états des phonons, Les propriétés thermiques telles que la contribution des phonons à l'énergie interne  $\Delta E$ , la contribution des phonons à l'énergie libre de Helmholtz  $\Delta F$ , ainsi que l'entropie  $S$  et la chaleur spécifique à volume constant  $C_V$ , à la température  $T$  s'obtiennent immédiatement avec les expressions connues [1] :

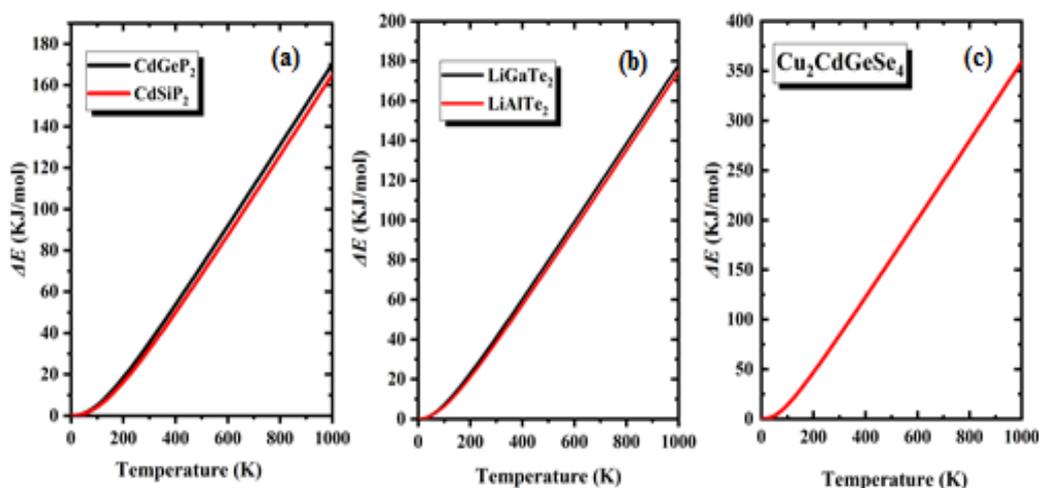
$$\left\{ \begin{array}{l}
 \Delta F = 3nNk_B T \int_0^{\omega_L} \ln \left\{ 2 \sinh \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right\} g(\omega) d\omega \\
 \Delta E = 3nN \frac{\hbar}{2} \int_0^{\omega_L} \omega \coth \left( \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) g(\omega) d\omega \\
 C_V = 3nNk_B \int_0^{\omega_L} \left( \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right)^2 \operatorname{csch}^2 \left( \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) g(\omega) d\omega \\
 S = 3nNk_B T \int_0^{\omega_L} \left[ \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \coth \frac{\hbar\omega}{2k_B T} - \ln \left\{ 2 \sinh \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right\} \right] g(\omega) d\omega
 \end{array} \right. \quad (4. F. 1)$$

Où  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $n$  est le nombre d'atomes par maille unitaire,  $N$  est le nombre de mailles unitaires,  $\omega$  est les fréquences de phonons et  $g(\omega)$  est la densité d'états De phonons normalisée.

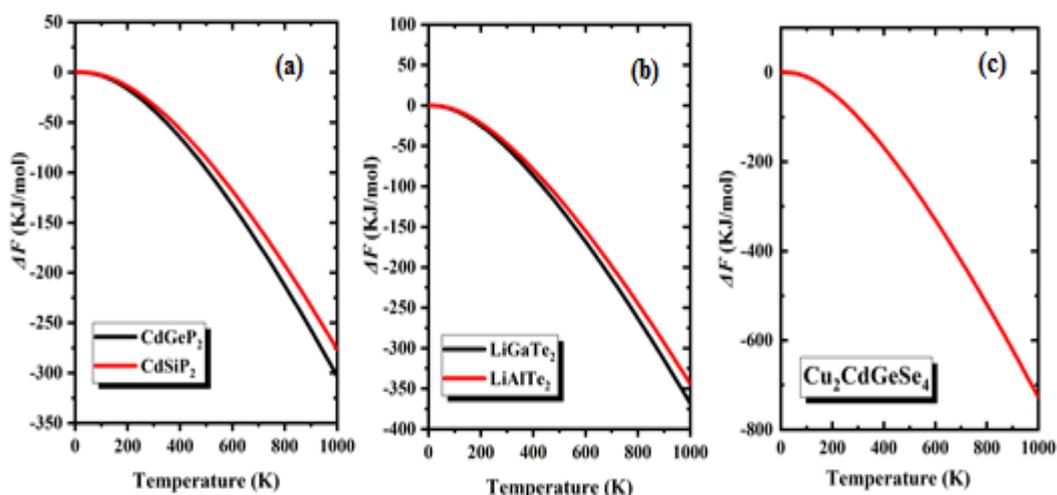
### 4. F. 2 Contribution des phonons à l'énergie

La contribution des phonons à l'énergie interne relative  $\Delta E$  et la contribution des phonons à l'énergie libre de Helmholtz  $\Delta F$  pour  $\text{CdSiP}_2$ ,  $\text{CdGeP}_2$ ,  $\text{LiGaTe}_2$ ,  $\text{LiAlTe}_2$  et  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$  sont illustrées par les Figures (4. F.1) et (4. F. 2).

Une première comparaison entre ces courbes révèle une allure similaire pour tous les matériaux étudiés. On peut voir clairement que lorsque la température augmente de 0 K jusqu'à 1000 K, l'énergie interne relative ( $\Delta E$ ) augmente progressivement, tandis que l'énergie libre relative de Helmholtz ( $\Delta F$ ) diminue.



**Figure 4. F. 1** – Variation de l'énergie interne relative  $\Delta E$  en fonction de la température pour :  $\text{CdSiP}_2$ ,  $\text{CdGeP}_2$ ,  $\text{LiGaTe}_2$ ,  $\text{LiAlTe}_2$  et  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ .

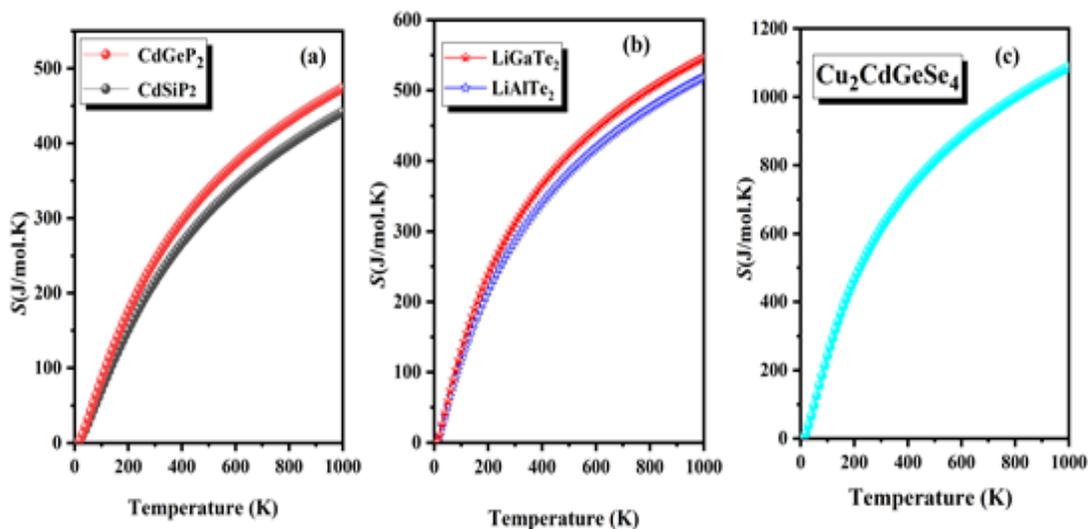


**Figure 4. F. 2** – Variation de l'énergie libre de Helmholtz  $\Delta F$  en fonction de la température pour :  $\text{CdSiP}_2$ ,  $\text{CdGeP}_2$ ,  $\text{LiGaTe}_2$ ,  $\text{LiAlTe}_2$  et  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ .

On remarque aussi que la contribution des phonons à l'énergie interne relative  $\Delta E$  pour  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$  est très forte par rapport aux autres matériaux. Ceci est évident puisque la maille primitive  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$  est deux fois plus grande que celle des composés ternaires  $\text{CdSiP}_2$ ,  $\text{CdGeP}_2$ ,  $\text{LiGaTe}_2$ ,  $\text{LiAlTe}_2$ , alors que la contribution des phonons est presque la même pour tous les matériaux ternaires étudiés, avec une légère supériorité pour le  $\text{CdGeP}_2$ .

### 4. F. 3 Contribution des phonons à l'entropie

L'entropie mesure le désordre, l'augmentation de l'entropie traduit l'accroissement du désordre microscopique du système. Les figures (4. F. 3) montrent la variation de l'entropie des composés  $\text{CdSiP}_2$ ,  $\text{CdGeP}_2$ ,  $\text{LiGaTe}_2$ ,  $\text{LiAlTe}_2$  et  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$  en fonction de la température. Quand la température augmente l'entropie augmente aussi, donc les composés passent d'un état ordonné à un état désordonné (l'agitation moléculaire augmente).



**Figure 4. F. 3** – Variation de l'entropie  $S$  des composés  $\text{CdSiP}_2$ ,  $\text{CdGeP}_2$ ,  $\text{LiGaTe}_2$ ,  $\text{LiAlTe}_2$  et  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$  en fonction de la température.

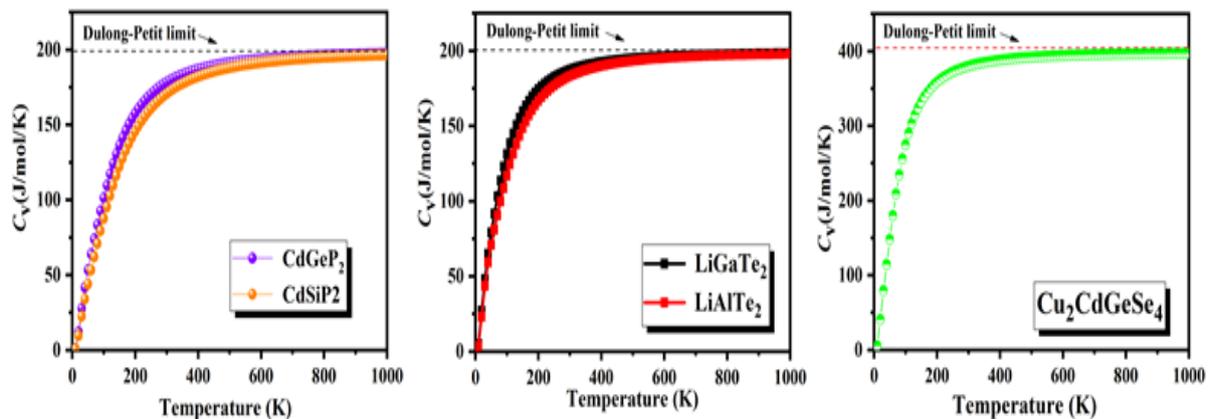
La figure (4. F. 3) montre que lorsque la température augmente, l'entropie augmente progressivement pour tous les matériaux étudiés. En remarque aussi que le  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$  présente des valeurs d'entropie très élevées qui dépassent les 1000 J/mol.K. cette valeur liée aux désordre microscopique, explique bien les problèmes rencontrés durant notre travail sur ce matériau et plus particulièrement l'étude des spectres des phonons sous pression hydrostatiques.

#### 4. F. 4 Contribution des phonons à la capacité calorifique

La capacité calorifique d'un corps est une quantité physique très importante qui permet de quantifier la possibilité qu'a un corps d'absorber ou restituer de l'énergie par échange thermique au cours d'une transformation pendant laquelle sa température varie. Par définition c'est la dérivée de l'énergie interne par apport à la température, cela permet de déterminer l'accroissement d'énergie interne pour chaque élévation de température

La figures (4. F. 4) illustrent variation des capacités thermiques à volume constant  $C_V$  des composés  $CdSiP_2$ ,  $CdGeP_2$ ,  $LiGaTe_2$ ,  $LiAlTe_2$  et  $Cu_2CdGeSe_4$  en fonction de la température.

A partir de cette figure, on remarque que les courbes de  $C_V$  sont très similaires en apparence pour tous les matériaux étudiés. À basse température la contribution des phonons à la capacité calorifique est proportionnelle à  $T^3$ , en outre à des températures élevées, l'effet anharmonique sur la capacité calorifique  $C_V$  est supprimé et la contribution des phonons à  $C_V$  se rapproche asymptotiquement de la limite de Dulong-Petit ( $3nk_B=200$  J/mol. K) [2].



**Figure 4. F. 4** – Variation de  $C_V$  des composés  $CdSiP_2$ ,  $CdGeP_2$ ,  $LiGaTe_2$ ,  $LiAlTe_2$  et  $Cu_2CdGeSe_4$  en fonction de la température.

Les valeurs de la capacité thermique à volume constant  $C_V$  des composés  $CdSiP_2$ ,  $CdGeP_2$ ,  $LiGaTe_2$ ,  $LiAlTe_2$  et  $Cu_2CdGeSe_4$  à  $T=100$ ,  $T=300$ K et  $T=600$  K b, sont citées dans le **Tableau 4. F. 1**, on constate que la valeur de  $C_V$  à température ambiante de  $Cu_2CdGeSe_4$  est deux fois supérieure que celles des autres matériaux étudiés.

**Tableau. 4. F. 1** Valeur de la Capacité thermique à volume constant  $C_V$  a différentes températures en (J/mol/K) pour les composés  $\text{CdSiP}_2$ ,  $\text{CdGeP}_2$ ,  $\text{LiGaTe}_2$ ,  $\text{LiAlTe}_2$  et  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ .

Matériaux	T=100 K	T=300 K	T=600 K
$\text{CdSiP}_2$	87.594	170.691	191.336
$\text{CdGeP}_2$	101.407	178.305	193.734
$\text{LiGaTe}_2$	131.212	187.307	196.282
$\text{LiAlTe}_2$	116.850	183.219	195.171
$\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$	274.654	379.952	394.107

#### 4. F. 5 Paramètre Grüneisen

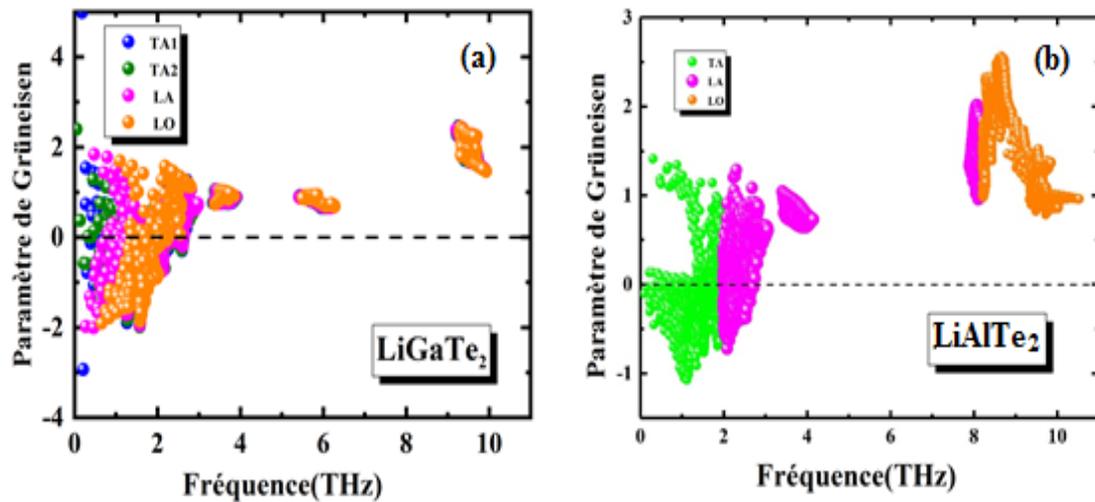
Le paramètre de Grüneisen peut donner un bon aperçu du comportement anharmonique d'un cristal. En général, il peut être déduit de la relation entre la fréquence des phonons et le changement de volume comme ci-dessous [3] :

$$\gamma_{(\lambda,q)} = \frac{-V}{\omega_{\lambda,q}} \frac{\partial \omega_{\lambda,q}}{\partial V} \quad (4. F. 2)$$

Généralement une grande valeur de  $|\gamma_{(\lambda,q)}|$  signifie qu'il pourrait avoir une forte diffusion anharmonique phonon-phonon. Le paramètre du mode Gruneisen en fonction des fréquences est représenté sur la figure (4.F.5).

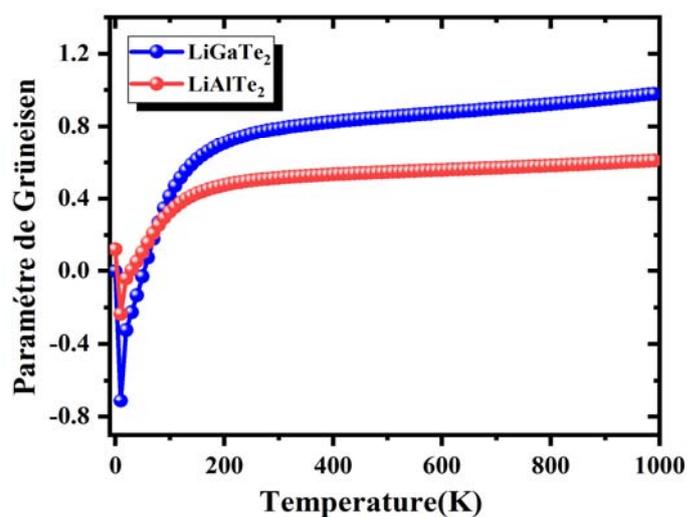
À partir de la figure (4.F.5), nous pouvons voir clairement que les deux composés  $\text{LiGaTe}_2$  et  $\text{LiAlTe}_2$  présentent des paramètres de Grüneisen très faibles, indiquant qu'ils ont une faible anharmonicité. Au-dessous de 3 THz, les deux matériaux présente de nombreux paramètres de mode de Gruunisen négatifs, ce qui indique que les fréquences de phonons correspondantes augmenteront à mesure que le volume augmente.

Un tel paramètre de Grüneisen négatif est courant dans les chalcogénures de type chalcopyrite [4]. Les paramètres de Grüneisen les plus négatifs peuvent être observés dans la région des basses fréquences, correspondant aux modes acoustiques.



**Figure 4. F. 5** – variation du paramètre de Grüneisen (a) de LiGaTe<sub>2</sub> et LiAlTe<sub>2</sub> (b) en fonction de la fréquence.

À basse température, puisque seuls les phonons à basse fréquence sont excités, les paramètres de Grüneisen moyens pourraient être négatifs, comme le montre la Figure (4. F. 6).



**Figure 4. F. 6** – paramètre de Grüneisen de LiXTe<sub>2</sub> (X =Ga, Al) en fonction de la température.

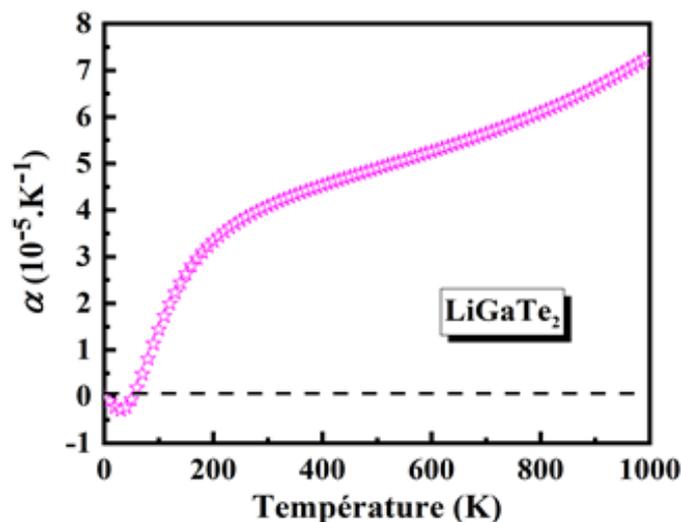
Selon l'approximation quasi-harmonique (QHA), la variation du paramètre du mode grüneisen contribue fortement à la dilatation thermique. Nous avons donc utilisé la dépendance en fréquence de ce paramètre dans le calcul de la dilatation thermique.

#### 4. F. 6 Coefficient de dilatation thermique

Dans l'approximation QHA, le coefficient de dilatation thermique volumique est défini par l'expression suivante [5] :

$$\alpha_V = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{B} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (4. F. 3)$$

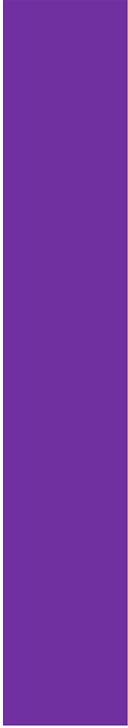
La **Figure (4. F. 7)** montre le coefficient de dilatation thermique de LiGaTe<sub>2</sub> (LGT) en fonction de la température. D'après cette figure, on voit que le coefficient de dilatation décroît rapidement avec la température à partir de 0 K, atteignant sa valeur la plus négative légèrement en dessous de 50 K, puis augmente fortement. Cette décroissance survenant dans les 50 premiers K est due à la contribution croissante des modes optiques des phonons avec la température. La valeur la plus négative est d'environ  $-5 \times 10^{-6}/\text{K}$  à environ 40K. Selon *V. V. Atuchin et al* [6], la dilatation thermique négative du LGT le long de l'axe c peut être attribuée à la rotation des tétraèdres (GaTe<sub>4</sub>), causée par la contribution des modes de vibration B<sub>2</sub>.



**Figure 4. F. 7** – Le coefficient de dilatation thermique volumique en fonction de la température pour LiGaTe<sub>2</sub>.

**Références**

- [1] C Lee and X Gonze Phys. Rev. B 51 8610 (1995).
- [2] D. Bolmatov, D. Zav'yalov, M. Zhernenkov, E. T. Musaev, Y. Q. Cai, Annals of Physics. **363**, 221(2015).
- [3] K. Brugger, Phys. Rev. **137**, A1826 (1965).
- [4] W. Paszkowicz, R. Minikayev, P. Piszora, D. Trots, M. Knapp, T. Wojciechowski, R. Bacewicz, Applied Physics. A **116** (2), 767 (2014).
- [5] Y. Yu, X. G. Kong, Y.H. Shen, J. Deng, Chalcogenide Letters. **16**(11), 513 (2019).
- [6] V. V. Atuchin, F. Liang, S. Grazhdannikov, L. I. Isaenko, P. G. Krinitsin, M. S. Molokeeov, I. P. Prosvirin, Xingxing Jiang and Zheshuai Lin, RSC Adv. **8** (2018) 9946.



---

# Conclusion générale

Notre étude des premiers principes s'est concentrée sur les propriétés structurales, élastiques, électroniques, optiques, dynamiques et thermodynamiques des composés  $\text{CdSiP}_2$ ,  $\text{CdGeP}_2$ ,  $\text{LiGaTe}_2$ ,  $\text{LiAlTe}_2$  et  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ . Le calcul a été achevé à l'aide de la théorie de la Fonctionnelle de la densité (DFT) en se basant sur la méthode du pseudo-potential et ondes planes (PP-PW) implémentée dans le code VASP.

Les propriétés structurales telle que les paramètres de maille et les différentes longueurs des liaisons des composés  $\text{CdXP}_2$  ( $X = \text{Ge, Si}$ ),  $\text{LiXTe}_2$  ( $X = \text{Ga, Al}$ ) et  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$  ont été calculées par trois différentes approximations : **GGA**, **LDA** et **PBEsol** à 0 GPa et à haute pression. Les paramètres de maille à l'équilibre ( $P = 0$  GPa et  $T = 0$  K) effectués avec l'approximation **GGA-PBsol** sont très proches des données expérimentales et d'autres résultats théoriques. Les modules de compressibilités qui ont été estimés à partir du fit à l'aide de l'équation de **Birch-Murnaghan** (EOS) d'une part et à partir les constantes élastiques d'une autre part sont comparables et en bon accord avec les valeurs théoriques et expérimentales.

L'analyse des courbes des variations de l'énergie totale en fonction du volume pour chaque composé à révéler que la phase structurale tétragonal (*bct*) de type chalcopyrite des composés  $\text{CdXP}_2$  ( $X = \text{Ge, Si}$ ),  $\text{LiXTe}_2$  ( $X = \text{Ga, Al}$ ) et  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$  à  $P = 0$  GPa et à  $T = 0$  K

est la plus stable et aucune transition de phase n'a été repérée dans une gamme de pression allant de :

- [0-20 GPa] pour  $\text{CdXP}_2$  ( $X=, \text{Si}$ ),
- [0-5 GPa] pour  $\text{LiXTe}_2$  ( $X= \text{Ga}, \text{Al}$ ),
- [0-20 GPa] pour  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ .

L'étude de l'effet de la pression sur les rapports des différents paramètres structuraux :  $a/a_0$ ,  $c/c_0$  montre que les composés  $\text{CdSiP}_2$  et  $\text{CdGeP}_2$  se compriment facilement le long de la direction  $c$  tandis que les composés  $\text{LiGaTe}_2$  et  $\text{LiAlTe}_2$  et  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$  se compriment facilement le long de la direction  $a$ .

Les valeurs des modules élastiques tels que les modules  $B$ ,  $G$ ,  $E$  et le coefficient de Poisson  $\nu$  ainsi que l'analyse visuelle des courbes 3D des dépendances directionnelles du module de Young et la compressibilité linéaire ont révélé que tous les matériaux étudiés présentent une anisotropie élastique à 0 GPa et à haute pression.

Le calcul de la structure de bande électronique des chalogénures cuivreux tel que  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$  pose le problème du traitement des niveaux  $d$  du cuivre. Pour le résoudre, nous avons menés nos calculs à l'aide de la méthode de correction de Hubbard (**GGA+U**). Une telle étude a été renforcée par une comparaison avec un calcul *ab initio* dans lequel on a utilisé également une valeur importante de 'cutoff' (600eV) afin d'obtenir une bonne convergence. Les résultats ainsi trouvés sont en bon accord avec celui de **VU. Tuan V**. Les constantes élastiques calculées ont montré que ce composé est mécaniquement stable à 0 GPa.

Le coefficient d'absorption  $\alpha$ , indice de réfraction  $n(\omega)$ , le coefficient d'extinction  $k(\omega)$  et la réflectivité  $R(\omega)$  sont étudiés pour chaque composé. Dans l'étude des propriétés optiques, à partir du spectre de la partie imaginaire de la fonction diélectrique, nous avons décelé les différentes transitions optiques interbandes. Une anisotropie a été observé entre les composantes de la fonction diélectrique selon les différentes directions de polarisation.

Les propriétés dynamiques en infrarouge des composés  $\text{CdSiP}_2$ ,  $\text{CdGeP}_2$ ,  $\text{LiGaTe}_2$ ,  $\text{LiAlTe}_2$  et  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$  ont été déterminées avec succès en utilisant l'approche de la réponse linéaire (LRT) dans le cadre de la théorie des perturbations fonctionnelles de la densité (DFPT).

Dans les courbes de dispersion des phonons, il n'y a pas de modes doux à aucun vecteur d'onde, ce qui confirme la stabilité dynamique des composés  $\text{CdSiP}_2$ ,  $\text{CdGeP}_2$ ,  $\text{LiGaTe}_2$ ,  $\text{LiAlTe}_2$  et  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$  à 0 GPa.

A partir des courbes de dispersions des phonons et des densités d'états des phonons, Les propriétés thermiques telles que la contribution des phonons à l'énergie interne  $\Delta E$ , la contribution des phonons à l'énergie libre de Helmholtz  $\Delta F$ , le paramètre de Grüneisen, Coefficient de dilatation thermique, l'entropie  $S$  et la capacité calorifique à volume constant  $C_V$  ont également été obtenus en utilisant l'approximation quasi-harmonique QHA.

A notre connaissance, les propriétés vibrationnelles et thermodynamiques de  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$  sont rapportées pour la première fois et espèrent stimuler les études suivantes et offrir des informations pratiques pour les futures expériences.

En perspective, une étude similaire est envisagée pour les matériaux céramiques dans le but de mieux caractériser ces matériaux notamment à haute pression et peut être des nouveaux aspects de leurs applications dans le domaine du photovoltaïque.

# Annexe

---

## Modules élastiques $B$ , $G$ , $E$ dans les approches de Reuss et Voigt

En état poly cristallin, le module de compression  $B$ , de cisaillement  $G$ , de Young  $E$  et le coefficient de poisson  $\nu$  sont calculés à partir de l'approximation de Hill. Cette approximation est basée sur les approches de Reuss et Voigt et donne la moyenne arithmétique des deux résultats.

- Pour les systèmes possédant la symétrie cubique,  $B$  et  $G$ , dans l'approche de Voigt sont donnés par les expressions suivantes

$$B^{\text{Voigt}} = (C_{11} + 2C_{22})/3$$

$$G^{\text{Voigt}} = (C_{11} - C_{12} + 3C_{44})/5$$

Dans l'approche de Reuss, ces deux modules sont exprimés en fonction des  $S_{ij}$  comme suit :

$$B^{\text{Reuss}} = [3(S_{11} + 2S_{12})]^{-1}$$

$$G^{\text{Reuss}} = 5(4S_{11} - 4S_{12} + 3S_{44})^{-1}$$

$B^{\text{Reuss}}$  et  $G^{\text{Reuss}}$ , peuvent être exprimés en termes des  $C_{ij}$  comme suit :

$$B^{\text{Reuss}} = (C_{11} + 2C_{12})/3$$

$$G^{\text{Reuss}} = 5(C_{11} - C_{12})C_{44}/[4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})]$$

- Pour les systèmes possédant la symétrie tétragonale

$$B_V = (2C_{11} + 2C_{12} + 4C_{13} + C_{33})/9$$

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

$$G_V = (4C_{11} + 2C_{33} - 4C_{13} - 2C_{12} + 12C_{44} + 6C_{66})/30$$

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

avec  $C^2 = (C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2/9$

- Dans le cas général :

$$B_H = (B_R + B_V)/2 \text{ et } G_H = (G_R + G_V)/2$$

$$Y = 9BG/(3B + G), \sigma = (3B - 2G)/2(3B + G)$$

$$\lambda = Y\sigma/(1 - 2\sigma)(1 + \sigma)\mu = Y/2(1 + \sigma)$$

## First-principles studies of the structural, elastic, vibrational, and thermodynamic properties of nonlinear chalcogenide $\text{LiGaTe}_2$ under pressure

M. Guenfoud<sup>a,\*</sup>, M. Hamouda<sup>a</sup>, I. Arbaoui<sup>b</sup>

<sup>a</sup>*LDDI-Laboratory, Faculty of Science and Technology, University Ahmed Draia of Adrar, 01000, Algeria*

<sup>b</sup>*LESEM Laboratory, Oran1 University, Ahmed Ben Bella, 31000, Algeria*

First-principles calculations for the structural, elastic, thermal and vibrational properties of  $\text{LiGaTe}_2$  under pressure up to 5GPa have been systematically investigated within the framework of the density functional theory. The lattices parameters found  $a$ ,  $c$  and the bulk modulus  $B$  under zero pressure and zero temperature are close with the experimental data and the theoretical results. The analysis of the mechanical constants and the frequencies of the phonons found, confirms that the compound  $\text{LiGaTe}_2$  is dynamically and mechanically stable up to 5GPa. The effect of pressure on elastic constants  $C_{ij}$ , bulk modulus  $B$ , Young's modulus  $E$ , Poisson ratio  $\nu$ , shear modulus  $G$ , and compressibility  $k$  of  $\text{LiGaTe}_2$  are also successfully obtained and discussed. In addition, the thermal properties of  $\text{LiGaTe}_2$ , such the heat capacity  $C_V$  and  $C_p$ , the grüneisen parameter  $\gamma$  and the thermal expansion coefficient  $\alpha$  are predicted by the quasi-harmonic approximation (QHA).

(Received June 28, 2021 ; Accepted September 1, 2021)

*Keywords:*  $\text{LiGaTe}_2$ , LO-TO splitting, Elastic, Vibrational, Thermal properties

### 1. Introduction

Tellurium-based chalcopyrite ternary compounds have become a very studied group of materials in recent years due to their interesting optical characteristics such as a wide range of transparency in the infrared domain, high nonlinear sensitivity and birefringence [1-3]. One of this group of crystalline materials,  $\text{LiGaTe}_2$  (LGT) is of great importance in nonlinear optics applications, due to its specific characteristics: a wide direct band gap [4], wide range of transparency [5] and high nonlinear susceptibility [6]. These settings make it twice as efficient as  $\text{AgGaAs}_2$  for frequency conversion in the medium IR [7]. Many theoretical and experimental studies have been carried out to study this promising material. The growth of  $\text{LiGaTe}_2$  has been reported by several methods [6-8]. Very recently, Grazhdannikov et al. [9] succeeded in growing large LGT crystals (up to 12 mm in size) by the Bridgman-Stockbarger technique in vertical version. The heat capacity of  $\text{LiGaTe}_2$  chalcogenide monocrystalline disks was first measured by Drebushchak et al. [10] in a scanning mode of 180 to 460 K. A. Yelissev et al. [11] studied IR and Raman absorption spectra for  $\text{LiGaTe}_2$  in the 50-350  $\text{cm}^{-1}$  range. Elastic constants are essential physical quantities to describe the mechanical properties of materials.

These physical quantities can inform us about the structural stability of materials. Unfortunately, the study of these constants under pressure is rare [12]. Consequently, a systematic study of these properties (especially under pressure) is essential, especially if one wishes to use these materials in new applications. It can be noted that understanding the abnormal thermal expansion of the  $\text{LiGaTe}_2$  crystal [13] requires a precise description of the phonon spectra. These phonon spectra are essential for predicting thermodynamic properties and are very useful in understanding the origin of these properties and their response to various thermodynamic conditions. Motivated by this, the vibrational and mechanical properties of  $\text{LiGaTe}_2$  under different hydrostatic pressures are investigated as part of the first principles density functional perturbation theory. Dynamic stability was checked by examining the phonon spectra under different pressures.

---

\* Corresponding author: sciencetech@yahoo.fr

In addition, thermal properties were determined using the Quasi-Harmonic Approximation (QHA) method [14-16]. These results should provide a valuable estimate for the theoretical and experimental research of chalcogenide  $\text{LiGaTe}_2$ .

The rest paper is processed as follows. The calculation method is introduced and described in the second section. In the third section, some results are exposed and discussed. Finally, a summary of our main results is presented at the end of this paper.

## 2. Computational methods

In present paper, all calculations were obtained by using VASP package [17-21] which is based on the density-functional theory [22, 23]. Exchange and correlations effects were treated by the generalized gradient approximation (GGA) with the Perdew-Burke-Ernzerhof parameterization (PBE) [23]. Moreover, a comparative analysis of DFT predictions on the curves dispersion of phonons was made with local density approximation (LDA) [24]. The valence states of the atoms of Li, Ga, and Te were taken as  $2s^1$ ,  $3d^{10}4s^2p^1$  and  $5s^25p^4$ , respectively. The cut-off energy was set to 650 eV, and the brillouin zone was sampled over 8 8 8 points by the monkhorst pack scheme [25]. The total energy change between 2 self-consistent steps was smaller than was obtained  $10^{-8}$  eV/atom, and atomic relaxation was stopped when the Hellmann-Feynman ionic forces fell below  $10^{-3}$  eV/Å. The Calculations of the vibrational characteristics of the phonons were performed by the linear response approach as implemented in the PHONOPY code [26], in combination with VASP. A  $2 \times 2 \times 2$  supercell (64 atoms) developed from the primitive unit cell (08 atoms, six coordination layers) and a  $2 \times 2 \times 2$  k mesh were adopted to calculate the vibrational properties including the curves dispersion of phonons and the density of the states of the phonons, as well as the frequencies of the phonons.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Structural properties

The ternary compound  $\text{LiGaTe}_2$  generally crystallize in the centered tetragonal structure of chalcopyrite belonging to space group I42d (No.122) [27], with the Li, Ga and Te atoms belonging to the Wyckoff sites of 4a, 4b and 8d, respectively. The structural parameters are acquired by minimizing the total energy as a function of the unit cell volumes around the equilibrium volume  $V_0$ . The E-V results are fitted to the Birch-Murnaghan equation of state EOS [28], as showed in fig. 1

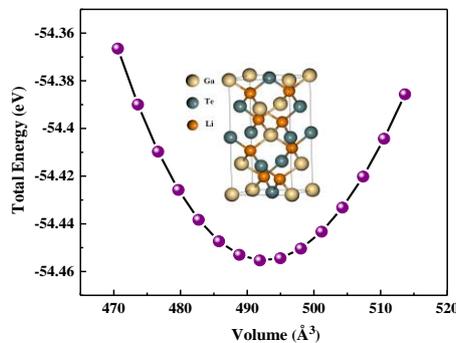


Fig. 1. The total energy per formula unit as function of volume for  $\text{LiGaTe}_2$ . The inset is the corresponding crystal structure.

The optimized lattice constant  $a$  ( $c$ ) (in unit Å), tetragonal distortion ( $c/a$ ), cell volume  $V(\text{Å}^3)$ , internal parameter  $u$  and bulk modulus  $B$  (GPa) for  $\text{LiGaTe}_2$  are presented in table 1,

together with the available theoretical and experimental results. It can be seen that the optimized lattice constants of  $\text{LiGaTe}_2$  are  $a = 6.401$  and  $c = 12.008 \text{ \AA}$ .

The lattice constants  $a$  or  $c$  are a little larger than those of experimental data [31, 32], due to the GGA overestimating the lattice constants slightly.

Table 1. The lattice constant  $a$  ( $c$ ) (in unit  $\text{Å}$ ), tetragonal distortion ( $c/a$ ), cell volume  $V(\text{Å}^3)$ , internal parameter  $u$  and bulk modulus  $B$  (GPa) for  $\text{LiGaTe}_2$ .

Method	$a$	$c$	$c/a$	$V$	$u$	$B$
Present work (VASP-GGA-PBE)	6.401	12.008	1.876	492.00	0.2643	26.770
Present work (VASP-LDA)	6.218	11.706	1.883	452.60	0.2608	32.092
WIEN2K-EV-GGA (Ref. [29])	6.433	11.873	–	–	0.2308	35.49
WIEN2K-GGA-PBE (Ref. [12])	6.381	12.027	1.885	491.54	0.2611	33.889
PWscf-LDA (Ref. [30])	6.211	11.690	–	–	0.2591	–
Exp. (Ref. [31])	6.329	11.682	1.85	468.0	0.2666	–
Exp. (Ref. [32])	6.338	11.704	–	470.1	–	–

Fig. 2.b shows the effect of pressure on the lattice constants up to 5 GPa. It is clearly seen that the optimized mesh parameters gradually decrease with increasing pressure. this indicates that  $\text{LiGaTe}_2$  exhibits an anisotropic property when external pressure is applied. To show the anisotropic character more clearly, the reduced lattice constants are plotted in Fig. 1.a, where  $a_0$  and  $c_0$  are the lattice constants at pressure 0. We can observe that the ( $a / a_0$ ) drops faster than the ( $c / c_0$ ) with pressure, demonstrating that the chalcopyrite compound  $\text{LiGaTe}_2$  is easily compressed in direction  $a$ .

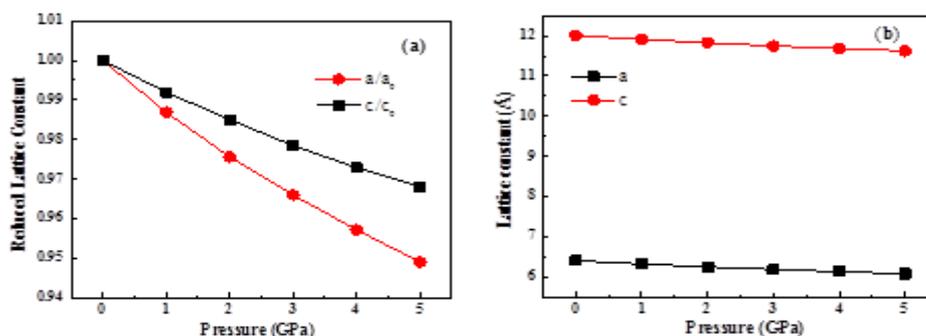


Fig. 2. (a) Reduced lattice constants, (b) calculated lattice constants for the  $\text{LiGaTe}_2$  as a function of the hydrostatic pressure.

### 3.2. Elastic Properties

For chalcopyrite compounds, there are six independent components elastic stiffness constants due to the symmetry of the  $I42d$  space group, namely:  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{44}$  and  $C_{66}$ , respectively. The calculated values of the elastic constants were checked by Born elastic stability criteria [33], which for the tetragonal crystals are:  $C_{11} > 0$ ,  $C_{33} > 0$ ,  $C_{44} > 0$ ,  $C_{66} > 0$ ,  $C_{11} > |C_{12}|$ ,  $C_{11}C_{33} > C_{13}^2$  and  $2C_{13}^2 < C_{33}(C_{11} + C_{12})$ . The elastic constants obtained are given in table 2. It can be seen that our calculated elastic constants satisfy all these conditions, which reflects the mechanic stability of  $\text{LiGaTe}_2$ . From Table 2, we can see that  $C_{11}$  has a smaller value than  $C_{33}$ , which means  $\text{LiGaTe}_2$  is easily compressed along the  $a$ -axis with respect to the  $c$ -axis.

Table. 2 Elastic constants  $C_{ij}$  (in GPa) of  $\text{LiGaTe}_2$  under pressure 0 Gpa.

Refs.	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$C_{33}$	$C_{44}$	$C_{66}$
Present work (VASP-GGA-PBE)	38.6	17.6	22.8	39.7	18.9	14.1
Present work (VASP -LDA)	44.1	22.3	28.3	46.4	20.1	14.4
Ref. [30]	44.2	21.6	28.2	46.6	20.0	14.5
Ref. [12]	56	29.2	32	45.4	40.7	39.1

With the elastic constants found, the polycrystalline elastic properties such as the bulk modulus ( $B$ ), Young's modulus ( $E$ ), shear modulus ( $G$ ) and Poisson's ratio ( $\nu$ ), were calculated by using the Voigt–Reuss–Hill (VRH) averaging scheme [34-37]. The theoretical values for polycrystalline elastic properties are listed in table 3.

Table. 3 Calculated bulk modulus  $B$  (GPa), shear modulus  $G$  (GPa), Young modulus  $E$  (GPa), Poisson's ratio  $\nu$  and the linear compressibilities  $\kappa_a$  ( $\text{GPa}^{-1}$ ),  $\kappa_c$  ( $\text{GPa}^{-1}$ ) along the  $a$ - and  $c$ - axis respectively of  $\text{LiGaTe}_2$  under pressure 0 GPa.

Refs.	$B$	$G$	$E$	$\nu$	$\kappa_a$	$\kappa_c$
Present work (VASP-GGA-PBE)	26.926	13.099	33.814	0.2907	0.0142	0.009
Present work (VASP -LDA)	32.299	13.670	35.940	0.315	0.0122	0.0066
Ref. [30]	31.9	–	–	–	0.0125	0.0063

The calculated bulk modulus  $B$  of the  $\text{LiGaTe}_2$  at 0 K and 0 GPa is 26.926 GPa, which is in agreement with the result of 26.77 GPa obtained from fitting Birch-Murnaghan (EOS).

The linear compressibility  $\kappa_a$  and  $\kappa_c$  along the  $a$ -axis and  $c$ -axis respectively for the tetragonal structure can be deduced from the following equations [38]:

$$\kappa_a = -\frac{1}{a} \frac{\partial a}{\partial p} = \frac{C_{33} - C_{13}}{C_{33}(C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}^2} \quad (1)$$

$$\kappa_c = -\frac{1}{a} \frac{\partial c}{\partial p} = \frac{C_{11} + C_{12} - 2C_{13}}{C_{33}(C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}^2} \quad (2)$$

The elastic anisotropy of a crystal of tetragonal structure can be defined as the ratio of the axial compressibilities,  $\kappa_a/\kappa_c$ . The  $\kappa_a/\kappa_c$  ratio is 1.58 indicating that the  $a$ - axis is more compressible than the  $c$ - axis. This is in accordance with the  $C_{33}/C_{11}$  ratio greater than 1. The Poisson's ratio  $\nu$  makes it possible to predict the stability of the crystal under the effect of a shear. The critical value of  $\nu$  is 0.26, which falls between brittle and ductile behavior. If this value is smaller than 0.26, the material is said to be brittle, otherwise it is ductile [39]. We can clearly see that  $\text{LiGaTe}_2$  is ductile in nature, which is consistent with the previous discussion. The calculated pressure dependences of elastic constants,  $G/B$  ratio, Poisson's ratio  $\nu$  and elastic moduli, for the chalcopyrite-type  $\text{LiGaTe}_2$  are also plotted in Fig.3. Figure 3.a shows that  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ , and  $C_{33}$  vary significantly with applied pressure, while  $C_{44}$  and  $C_{66}$  vary slightly with applied pressure. In addition, the  $C_{11}$  is more sensitive to pressure than the  $C_{44}$ . This is because  $C_{11}$  describes elasticity in length while  $C_{44}$  relates to elasticity in shape. Therefore, the longitudinal deformation changes the value of  $C_{11}$ , while the transverse deformation causes a change in shape.

From figure 3-c, the calculated compression modulus  $B$  increases monotonically with increasing pressure, so this indicates that  $\text{LiGaTe}_2$  becomes more and more difficult to compress

with increasing pressure, while that the variation of shear modulus  $G$  and Young's modulus  $E$  is almost invariant with increasing pressure. The high / low value of the  $G / B$  ratio is related to ductility / brittleness. The critical value between ductile and brittle materials is practically fixed at 0.5. The calculated  $G / B$  values for the LGT compound are less than 0.5, which implies ductile behavior.

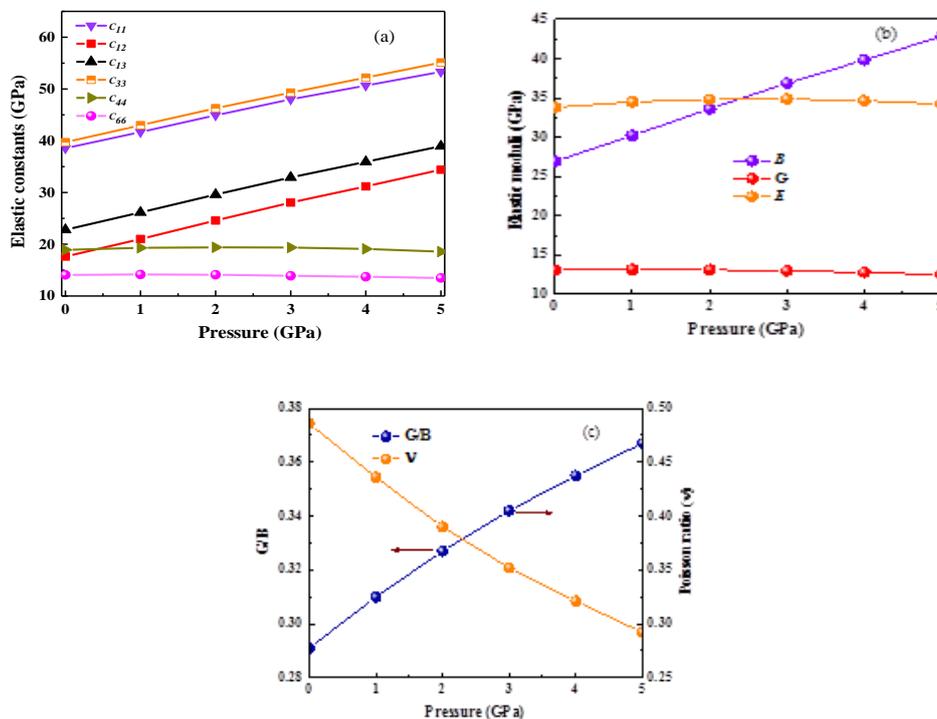


Fig. 3. (a) Elastic constants, (b) elastic moduli, (c)  $G/B$  ratio and Poisson's ratio  $\nu$ , for the chalcopyrite-type  $\text{LiGaTe}_2$  as a function of the hydrostatic pressure.

With the elastic constants calculated above, it is possible to obtain the direction dependent of Young's modulus ( $E$ ) and bulk modulus ( $\beta$ ). Their formulas for tetragonal crystals are [40]:

$$\frac{1}{E} = S_{11}(l_1^4 + l_2^4) + (2S_{13} + S_{44})(l_1^2 l_3^2 + l_2^2 l_3^2) + S_{33}l_3^4 + (2S_{12} + S_{66})l_1^2 l_2^2 \quad (3)$$

$$\frac{1}{B} = (S_{11} + S_{12} + S_{13})(l_1^2 + l_2^2) + (2S_{13} + S_{33})l_3^2 \quad (4)$$

For isotropic systems, the curved surface is spherical and the deviation from the spherical shape reflects the extent of elastic anisotropy. Fig.4 shows that the representations of the surfaces (3D) of the direction-dependent Young's modulus for LGT at 0 and 5 GPa are very similar, and their surface shape is no longer spherical, which implies a serious anisotropy. From fig. 4(b-d) we can see that the Young's modulus has a very high anisotropy along the 100 and 010 planes. To better see the elastic anisotropy, the linear compressibilities are plotted in Fig. 5. It can be seen that the direction-dependent linear compressibility in the (001) plane is almost isotropic, while in the (100) and (010) planes is not. The values in the (001) plane are greater than those of the (100) and (010) planes at 0 (a, b) and 5 GPa (c, d).

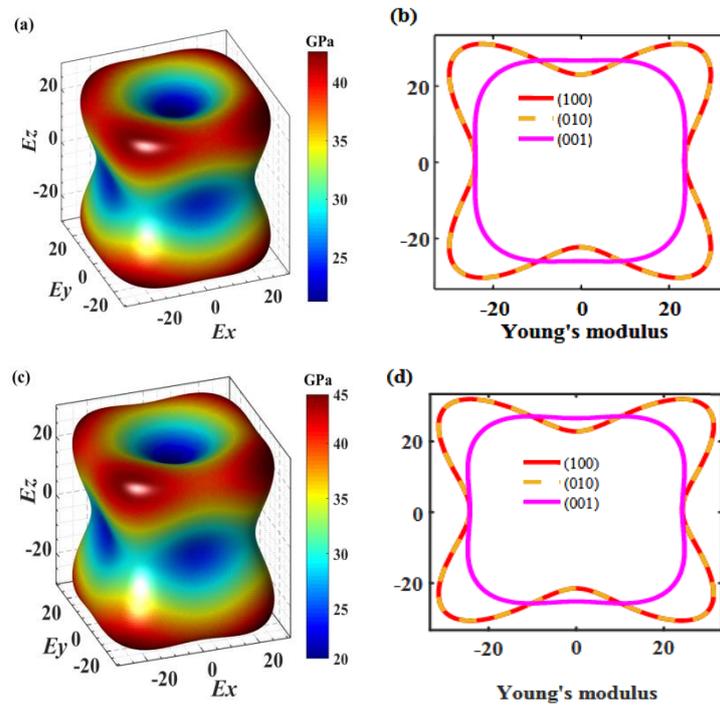


Fig. 4. Direction-dependent of Young's modulus (GPa) and its plane projections for  $\text{LiGaTe}_2$  at 0 (a,b) and 5 GPa (c,d).

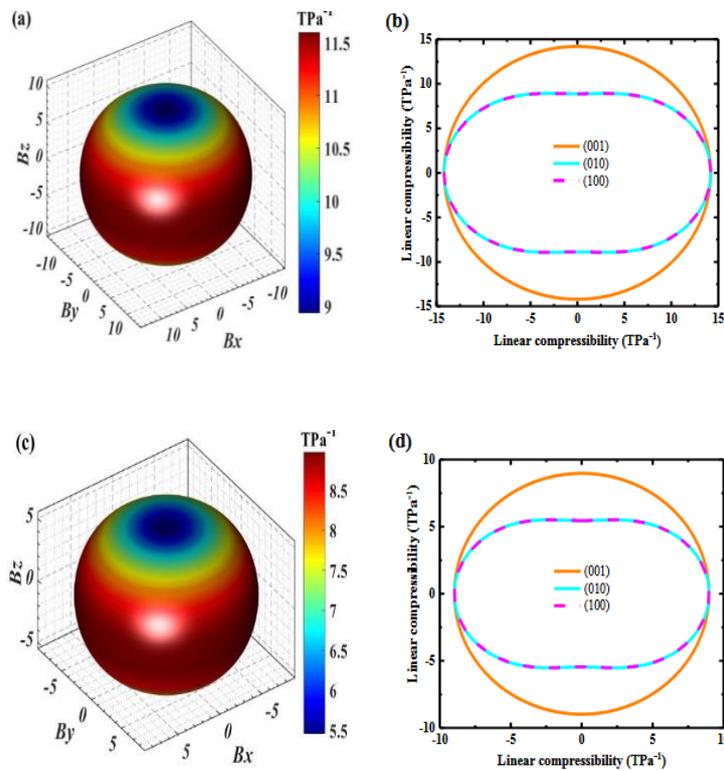


Fig. 5. Direction-dependent of linear compressibility ( $\text{TPa}^{-1}$ ) and its plane projections for  $\text{LiGaTe}_2$  at 0 (a,b) and 5 GPa (c,d).

### 3.3. Vibrational Properties

Group-theoretical analysis for space group I-42d predicts that the irreducible representation of the acoustic and optical vibrational modes at the center  $\Gamma$  of the Brillouin zone can be represented as [41]:

$$\Gamma_{aco} = B_2 + E \quad (5)$$

$$\Gamma_{opt} = A_1 + 2A_2 + 3B_1 + 3B_2 + 6E \quad (6)$$

Since the primitive cell of chalcopyrite structure contains eight atoms, the phonon dispersion curve at the center of ZB has twenty-four branches: 3 acoustic branches and 21 optical branches. According to the selection rules of infra-red (IR) absorption and Raman scattering, among these 24 modes, all modes, except  $A_2$  mode, are Raman active, and only  $B_2$  and  $E$  modes are IR active. Furthermore, the  $A_2$  vibrational mode is called silent vibrational mode. There are totally thirteen Raman-active (R) modes, nine IR-active (IR) modes and two silent modes for LiGaTe<sub>2</sub> compound. Furthermore,  $B_2$  and  $E$  are polar Raman active modes comprising longitudinal optical (LO) and transverse optical (TO) modes.

The phonon dispersion curve of LiGaTe<sub>2</sub> compound along the high symmetry points in the (ZB) and the corresponding phonon density of states are shown in Fig.6. It can be seen clearly that there are no soft modes found at any wave vectors above in the phonon dispersion curve, implying that this structure is dynamically stable at 0GPa. We can distinguish relatively three regions at point  $\Gamma$ : The low frequency zone around 0-150 cm<sup>-1</sup>, come overall from the vibration of Te atoms owing to its heavy atomic weight, a medium frequency zone between 150 and 250 cm<sup>-1</sup>, results from the vibration of the three constituent atoms, especially the Ga and Te atoms, and high frequency zone above 300 cm<sup>-1</sup> are mainly from the vibration of Li. The overlap of the bands of certain optical and acoustic modes in fig.6 makes the transfer of energy between these modes easy.

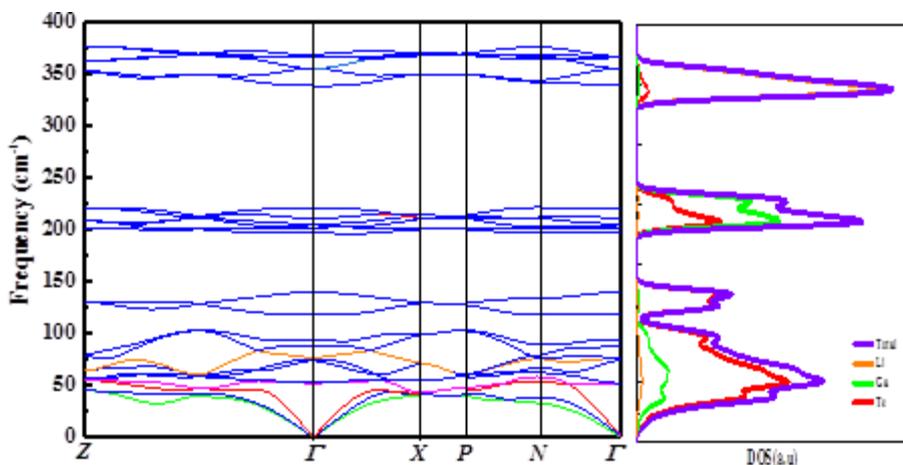


Fig. 6. Phonon dispersion curve along with the phonon density of states (DOS) of LiGaTe<sub>2</sub> at 0GPa.

Table 4 lists the optical vibrations modes and their corresponding frequencies of LiGaTe<sub>2</sub> compound calculated at  $\Gamma$  point in the Brillouin zone as well as the Raman [42], infrared [42] data and other calculations [13, 30]. Our calculated frequencies are very close to the theoretical data in Ref. [13] and Raman data from Isaenko et al. [42]. Unfortunately, some modes of vibration have not been observed in infrared and Raman measurements [42].  $A_1$  mode is unique. In addition it is totally symmetrical. It is associated with the vibration of the atom Te. According to our calculations for this mode, this value is estimated at 140 cm<sup>-1</sup> for the LDA and 137 cm<sup>-1</sup> for the GGA, which are identical to the theoretical values, reported by [30] and [13], and approach the Raman data reported by [42].

Table 4. Phonon frequencies (THz) at zone center ( $\Gamma$  point) of  $\text{LiGaTe}_2$ .

Mode	Theory Present		Theory		Experiment <sup>[42]</sup>	
	LDA	GGA-PBE	Ref <sup>[30]</sup>	Ref <sup>[13]</sup> 303 K	Raman	IR
	118	115	119	118	120	–
$A_1$	140	137	140	140	142	–
$A_2$	94	92	97	94	97	–
	366	342	342	313	–	–
$B_1$	205	199	204	192	198	–
	88	86	86	84	88	–
	355/355	327/318	336/327	313	–/321	–
$B_2$ (LO/TO)	211/205	216/207	210/195	187	–/196	215/202
	75/74	73/73	77/74	75	–	–
	369/346	350/342	358/343	300	360/340	360/340
$E$ (LO/TO)	339/339	337/336	339/339	311	325	–
	221/211	206/201	222/212	208	221/211	–
	205/204	197/192	203/200	199	–	–
	77/77	77/74	78/77	79	76	–
	52/52	52/52	45/45	54	49/39	–

It should be noted that the  $A_2$  symmetry vibration mode is inactive according to the group theory and the selection rules for infrared (IR) and Raman absorption for ideal crystals with chalcopyrite lattice. But, the measurements of the Raman spectra according to [42] contain the  $A_2$  mode. This appearance of the  $A_2$  mode is often observed, for chalcopyrite materials of defective structure which generates an additional contribution of phonons causing the  $A_2$  mode to appear.

### 3.4. Thermodynamic properties

Within the framework of the quasi-harmonic method (QHA), and from the curves of dispersion of the phonons and density of state of the phonons, the thermal properties such as the contribution of the phonons to the free energy of Helmholtz  $\Delta F$  and the specific heat at constant volume  $C_V$ , at temperature T, are obtained immediately.

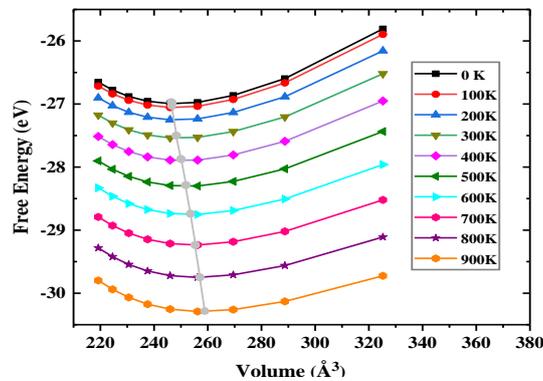


Fig. 7. Helmholtz free energy as a function of the lattice volume from 0 to 900 K. Solid lines are  $F$ - $V$  fitting curves according to the Birch-Murnaghan equation of state EOS. The local minimum of each free energy curve is indicated by a grey line.

Figure 7 shows the variation of Helmholtz free energy as a function of volume from 0 to 900 K. The minimum energy points are connected by a gray line in Figure 7. As shown in this figure, the volume increases with increasing temperature; therefore, the equilibrium volume changes at each given temperature.

The Grüneisen parameters can give good information on the anharmonic interactions of a crystal. In general, it can be deduced from the relation between phonon frequency and volume change as below [43] :

$$\gamma_{(\lambda,q)} = \frac{-V}{\omega_{\lambda,q}} \frac{\partial \omega_{\lambda,q}}{\partial V} \quad (7)$$

Usually, a large value of  $|\gamma|$  means that it could have a strong phonon-phonon anharmonic scattering. The mode Grüneisen parameter as functions of temperature and frequencies are plotted in fig. 8. From figure 8.a we can clearly see that LiGaTe<sub>2</sub> exhibits very low Grüneisen parameters, indicating that it has low anharmonicity. Under 90 cm<sup>-1</sup>, LiGaTe<sub>2</sub> exhibits many negative Grüneisen mode parameters, which indicate that the corresponding phonon frequencies will increase as the volume increases.

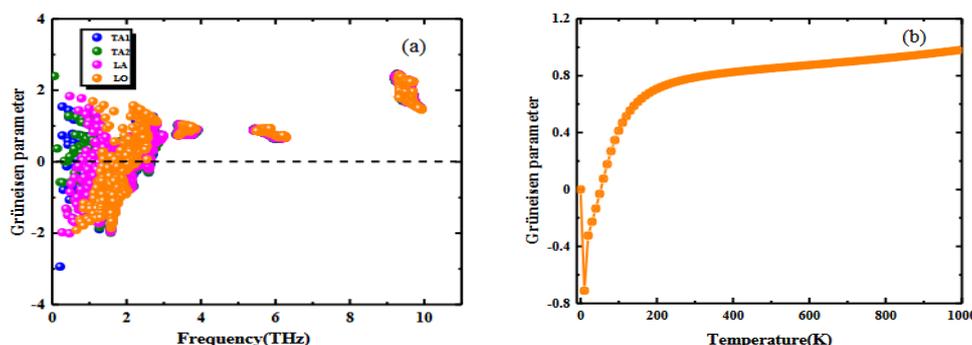


Fig. 8. Grüneisen parameters as a function of :(a) the frequency, (b) temperature, for LiGaTe<sub>2</sub>.

At low temperature, since only low frequency phonons are excited, the average Grüneisen parameters could be negative, as shown in fig. 7. Such a negative parameter is common in chalcopyrite type chalcogenides [44]. The most negative Grüneisen parameters can be observed in the low frequency region, corresponding to the acoustic modes. According to the quasi-harmonic approximation (QHA), the variation of the Grüneisen mode parameter contributes strongly to thermal expansion. We therefore used the frequency dependence of this parameter in the calculation of thermal expansion.

In the QHA approximation, the volume thermal expansion coefficient is defined by the following expression [45]:

$$\alpha_V = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{B} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (8)$$

Fig.9 shows the thermal expansion coefficient as functions of temperature. It is seen that for LiGaTe<sub>2</sub>, the coefficient of expansion decreases rapidly with temperature from 0 K, reaching its most negative value slightly below 50 K, then increases sharply.

This decrease occurring in the first 50 K is due to the increasing contribution of the optical modes of the phonons with temperature. The most negative value is about  $-5 \times 10^{-6}/\text{K}$  at around 40K. According to V. V. Atuchin et al [13], the negative thermal expansion of LGT along the c axis can be attributed to the rotation of the tetrahedra (GaTe<sub>4</sub>), caused by the contribution of the B<sub>2</sub> vibration modes.

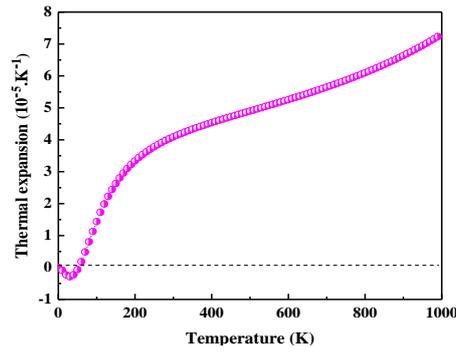


Fig. 9. The volume thermal expansion coefficient as a function of the temperature for LiGaTe<sub>2</sub>.

The calculated heat capacity  $C_V$  of LiGaTe<sub>2</sub> as a function of T is shown in Fig.10. In the high temperature range, the heat capacity  $C_V$  reaches maximum values and approaches the classical asymptotic limit of *Dulong–Petit* ( $3nkB=200$  J/mol K) [46]. At room temperature, the value of  $C_V$  is 170.27 J/mol K.

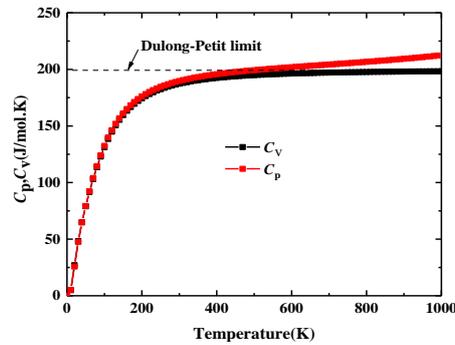


Fig. 10. Calculated specific heat as a function of the temperature for LiGaTe<sub>2</sub>.

#### 4. Conclusions

Thus, in this paper, the structural, elastic, dynamical, and thermodynamic properties of LiGaTe<sub>2</sub> under pressures were investigated using the density functional theory within a local density and generalized gradient approximations. The results showed that the pressure has a strong impact on the lattice parameters and the elastic properties of the LiGaTe<sub>2</sub>. The calculated lattice parameter and bulk modulus agree well with the experimental data and the theoretical results available. The calculated elastic constants showed that this compound is mechanically stable. The vibrational properties of LiGaTe<sub>2</sub> have been calculated through the linear-response approach. All the infrared-active and Raman-active modes (including LO-TO splitting) are identified and compared with available experimental data and previous theoretical calculations. In the phonon dispersion curves, there are no soft modes along the Brillouin zone (BZ). Which confirms the dynamic stability of LiGaTe<sub>2</sub> under zero pressure and zero temperature.

The Heat capacity at constant volume  $C_V$  and constant pressure  $C_p$  are also been obtained by using the quasi-harmonic method. Finally, we found that the compound LiGaTe<sub>2</sub> has negative thermal expansion along the *c* axis which was attributed according to V. V. Atuchin et al [13], to the rotation of the tetrahedra (GaTe<sub>4</sub>), caused by the contribution of the  $B_2$  vibration modes.

To the best of our knowledge, most of the investigated parameters are reported for the first time and hoped to stimulate the succeeding studies and offer practical information for the future experiments.

## Acknowledgments

The authors would like to extend their gratitude to the General Direction of Scientific Research and Technological Development (DGRSDT)-MESRS.

## References

- [1] I. Chung, M. G. Kanatzidis, *Chemistry of Materials* **26**(1), 849 (2014).
- [2] S. Wang, H. Ruan, G. Liu, G. Zhang, Q. Shi, *J. Cryst. Growth* **362**, 271 (2013).
- [3] L. Bai, Z. S. Lin, Z. Z. Wang, and C. T. Chen, *J. Appl. Phys.* **103**, 083111 (2008).
- [4] J. J. Zondy, F. Bielsa, A. Douillet, L. Hilico, O. Acef, V. Petrov, A. Yelisseyev, L. Isaenko, P. Krinitsin, *Opt. Lett.* **12**, 1722 (2007).
- [5] L. I. Isaenko, A. P. Yelisseyev, *Semiconductor Science and Technology* **31**(12), 123001 (2016).
- [6] V. Petrov, L. Isaenko, A. Yelisseyev, P. Krinitsin, V. Vedenyapin, A. Merkulov, J. J. Zondy, *J. Non Cryst. Solids* **352**, 2434 (2006).
- [7] L. Isaenko, I. Vasilyeva, A. Merkulov, A. Yelisseyev, S. Lobanov, *J. Cryst. Growth* **275**, 1 (2005).
- [8] E. Tupitsyn, P. Bhattacharya, E. Rowe, L. Matei, Y. Cui, V. Buliga, M. Groza, B. Wiggins, *J. Cryst. Growth* **393**, 23 (2014).
- [9] S. A. Grazhdannikov, P. G. Krinitsyn, A. F. Kurus, L. I. Isaenko, A. P. Yelisseyev, M. S. Molokeev, *Materials Science in Semiconductor Processing* **72**, 52 (2017).
- [10] V. Drebuschak, L. Isaenko, S. Lobanov, P. Krinitsin, S. Grazhdannikov, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **129**(1), 103 (2017).
- [11] A. Yelisseyev, P. Krinitsin, L. Isaenko, S. Grazhdannikov, *Optical Materials* **42**, 276 (2015).
- [12] M. Bendjemai, H. Bouafia, B. Sahli, A. Dorbane, Ş. Uğur, G. Uğur, S. Mokrane, *Physica B Physics of Condensed Matter* **599**, 412463 (2020).
- [13] V. V. Atuchin, F. Liang, S. Grazhdannikov, L. I. Isaenko, P. G. Krinitsin, M. S. Molokeev, I. P. Prosvirin, Xingxing Jiang, Zheshuai Lin, *RSC Adv.* **8**, 9946 (2018).
- [14] N. S. Abraham, M. R. Shirts, *Crystal Growth Design* **19**(12), 6911 (2019).
- [15] A. Kuwabara, T. Tohei, T. Yamamoto, I. Tanaka, *Phys. Rev. B* **71**, 064301 (2005).
- [16] T. Tohei, H.-S. Lee, Y. Ikuhara, *Mater. Trans.* **56**, 1452 (2015).
- [17] G. Kresse, J. Furthmuller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
- [18] G. Kresse, J. Furthmuller, *Comput. Mater. Sci.* **615**, (1996).
- [19] G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999).
- [20] J. Hafner, *Computer physics communications* **177**, 6 (2017).
- [21] K. Burke, *J. Chem. Phys.* **136**, 150901 (2012).
- [22] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [23] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [24] D. M. Ceperley, B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- [25] H. J. Monkhorst, *J D Pack Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
- [26] A. Togo, F. Oba, I. Tanaka, *Phys. Rev. B* **78**, 134106 (2008).
- [27] W. Hönle, G. Kühn, H. Z. Neumann, *Anorg. Allg. Chem.* **150**, 532 (1986).
- [28] F. Birch, *Phys. Rev.* **71**, 809 (1947).
- [29] A. Khan, M. Sajjad, G. Murtaza, A. Laref, *Zeitschrift für Naturforschung A* **73**(7), 645 (2018).
- [30] A. V. Kosobutsky, Yu. M. Basalaev, A. S. Poplavnoi *Phys. Status Solidi. B* **246**, 364 (2009).
- [31] A. Yelisseyev, P. Krinitsin, L. Isaenko, S. Grazhdannikov, *Optical Materials* **42**, 276 (2015).
- [32] L. Isaenko, A. Yelisseyev, S. Lobanov, A. Titov, V. Petrov, J.-J. Zondy, P. Krinitsin, A. Merkulov, V. Vedenyapin, J. Smirnova, *Cryst. Res. Technol.* **38**, 379 (2003).
- [33] M. Born, K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices* (Oxford: Clarendon) (1954).
- [34] W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik*, Taubner, Leipzig, (1928).
- [35] A. Reuss, *Z. Angew. Math. Mech.* **9**, 49 (1929).
- [36] R. Hill, *Proc. Phys. Soc. A* **65**, 350 (1952).

- [37] G. Simmons, H. Wang, MIT Press, Cambridge, MA, (1971).
- [38] S. Tomar, R. Gautam, C. Negi, S. Gupta, S. Bhardwaj, A. Verma, Chalcogenide Letters **16**(1), 1 (2019).
- [39] S. Daoud, N. Bioud, N. Bouarissa, Materials Science in Semiconductor Processing. **31**, 124 (2015).
- [40] J. F. Nye, Physical Properties of Crystals, Oxford university press (1985).
- [41] Y. Yu, Y. H. Shen, J. Deng, X. L. Zheng, G. D. Zhao, Chalcogenide Letters **14**(10), 447 (2017).
- [42] L. Isaenko, P. Krinitsin, V. Vedenyapin, A. Yelisseyev, A. Merkulov, J.-J. Zondy, V. Petrov, Growth Des. **5**, 1325 (2005).
- [43] K. Brugger, Phys. Rev. **137**, A1826 (1965).
- [44] W. Paszkowicz, R. Minikayev, P. Piszora, D. Trots, M. Knapp, T. Wojciechowski, R. Bacewicz, Applied Physics. A **116**(2), 767 (2014).
- [45] Y. Yu, X. G. Kong, Y. H. Shen, J. Deng, Chalcogenide Letters. **16**(11), 513 (2019).
- [46] D. Bolmatov, D. Zavyalov, M. Zhernenkov, E. T. Musaev, Y. Q. Cai, Annals of Physics **363**, 221(2015).