



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

THÈSE

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité: Physique

Option : Energies renouvelables

Par :

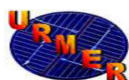
Mme REGUIEG Soumia

Sur le thème

Etude de premier principe des propriétés structurales, optiques et thermodynamiques des composés ZnM_2X_4 ($M=Ga, In$ et $X=Se, Te$) avec les structures dites 'defect chalcopyrite' et 'defect famatinite'

Soutenue publiquement le : 29/04/2017 à Tlemcen devant le jury composé de :

M ^r CHABANE SARI Nasredine	Professeur	Université de Tlemcen	Président
M ^r BAGHDAD Rachid	Professeur	Université de Tiaret	Directeur de thèse
M ^r ZAOUI Ali	Professeur	Université de Sidi Bel Abbès	Examineur
M ^r BOUKORTT Abdelkader	Professeur	Université de Mostaganem	Examineur
M ^r HOUARI Ahmed	Professeur	Université de Tlemcen	Examineur
M ^r MERAD Abdelkrim	Professeur	Université de Tlemcen	Examineur
M ^r BENYOUCEF Boumédiène	Professeur	Université de Tlemcen	Invité



Unité de Recherche Matériaux et Energies Renouvelables (URMER)

B.P. 119, 13000, Tlemcen, Algérie.

Remerciements

Ce travail a été réalisé en collaboration entre le Laboratoire de Génie Physique de l'Université Ibn Khaldoun, Tiaret et l'Unité de Recherche Matériaux et Energies Renouvelables (URMER) de l'université Abou Bakr Belkaid, Tlemcen.

Dieu tout puissant, Merci de m'avoir donné cette volonté et ce courage pour faire naître ce travail.

Je remercie mon Encadreur Monsieur Professeur BAGHDAD Rachid, directeur du groupe "C2MO", à l'université Ibn Khaldoun Tiaret.

Je voudrais également remercier le Professeur BENYOUCEF Boumédiène de l'Université de Tlemcen, le responsable de l'école doctorale « Energies renouvelable », qui a toujours su motiver et diriger mon travail.

Je remercie également le Professeur CHABANE SARI Nassredine, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de soutenance de mon doctorat ; qu'il trouve ici ma très grande reconnaissance.

Je remercie aussi le Professeur BOUKORTT Abdelkader, de l'Université de Mostaganem d'avoir accepté d'être membre du jury de ma thèse.

Mes vifs remerciements vont aussi au Professeur ZAOUI Ali, de l'Université de Sidi bel Abbès d'avoir accepté d'être membre du jury de ma thèse.

Je tiens à remercier le Professeur HOUARI Ahmed de l'université de Tlemcen de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ma thèse de doctorat d'état.

Mes vifs remerciement vont au Professeur MERAD Abdelkrim de me faire l'honneur d'être parmi les membres du jury de ma thèse de doctorat.

J'adresse mes remerciements les plus sincères au professeur ABDICHE Ahmed de l'Université de Ibn Khaldoun, Tiaret pour les conseils qu'il m'a prodigué et le temps précieux qu'il m'a consacré,

Je remercie particulièrement le Professeur BELARBI HABIB, et le Professeur LARABI Abdelkrim de l'Université de Ibn Khaldoun, Tiaret.

J'exprime ma profonde gratitude à l'apport des nombreuses personnes à ce travail et je les remercie vivement, je pense en particulier à : Mlle Chebbah Kheira, Mlle Rachedi Amel, Mr Bezzerrouk Mohamed Amine, Kadari Fatima ,Boussmaha Mohamed, Kharoubi Bachir.

A mes parents

A Mon Mari

A ma belle mère

A mes sœurs et mes frères

A toute ma famille

A miral, amir

Résumé

Les propriétés structurales, électroniques et optiques des composés ZnM_2X_4 ($M=Ga, In$ et $X= Se, Te$) dans les deux structures defect chalcopyrite (DC) et defect famatinite (DF) ont été calculées par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le potentiel d'échange et de corrélation est traité par l'approximation du gradient généralisé (PBE-GGA) et l'approximation TB-mBJ proposée par Tran et Blaha . Les paramètres de maille (a, c) et les paramètres internes (x, y, z) sont en bon accord avec les résultats expérimentaux. Les calculs des structures de bandes prouvent que les composés $ZnGa_2Se_4$, $ZnIn_2Se_4$ et $ZnIn_2Te_4$ possèdent un gap direct et le composé $ZnGa_2Te_4$ possède un gap indirect. Les propriétés optiques telles que la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$, l'indice de réfraction $n(\omega)$, le coefficient d'extinction $K(\omega)$ et la réflectivité $R(\omega)$ ont été calculées dans la gamme d'énergie allant de 0 eV à 14 eV. Finalement nous avons calculé l'effet de la température et de la pression sur le paramètre du réseau (a), le module de compressibilité (B_0), la température de Debye (θ_D), le coefficient de dilatation thermique (α), La capacité calorifique à volume constant (C_V) et l'entropie (S) en utilisant le modèle quasi harmonique de Debye.

Abstract

Structural and optoelectronic properties of ZnM_2X_4 ($M=Ga, In, X= Se, Te$) compounds in defect chalcopyrite (DC) and defect famatinite (DF) structures have been calculated by the full-potential linearized augmented plane-wave (FP-LAPW) method within density functional theory (DFT) as implemented in the WIEN2K package. For the exchange correlation effects, we adopted the Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) generalized gradient approximation (GGA) for structural calculations and the Tran–Blaha-modified Becke–Johnson (TB-mBJ) functional for electronic and optical properties. The lattice parameters (a, c) and internal parameters (x, y, z) are in good agreement with available results. The band structures prove that the $ZnGa_2Se_4$, $ZnIn_2Se_4$ and $ZnIn_2Te_4$ compounds have a direct band gap and $ZnGa_2Te_4$ compound has indirect band gap. Optical properties such as the dielectric function $\epsilon(\omega)$, refractive index $n(\omega)$, extinction coefficient $K(\omega)$ and reflectivity $R(\omega)$, were calculated in the energy range from 0 eV to 14 eV. Finally The effect of temperature and pressure on: the lattice parameter (a), the bulk modulus (B_0), , the Debye temperature (θ_D), the heat capacity

C_v , the thermal expansion coefficient (α) and the entropy (S) are obtained from the quasi-harmonic Debye model.

ملخص

في هذا العمل قمنا بحساب الخواص البنيوية، الإلكترونية والضوئية للمركبات ($Zn M_2 X_4$ مع $M= Ga, In$ و $X= Se, Te$) في بنيات تسمى الكالكوبريت الفعالة والفاما تينيت الفعالة باستعمال طريقة الأمواج المتزايدة خطيا (FP-LAPW) التي تعتمد على نظرية كثافة الدالة (DFT). قمنا بحساب الخصائص البنيوية من خلال كمو التبادل والارتباط الذي عولج باستعمال تقريب التدرج المعمم (PBE-GGA) بينما استعمل تقريب (TB-mBJ) لحساب أشرطة الطاقة (E_g) والخصائص الضوئية. قيم ثابت الشبكة وأشرطة الطاقة المتحصل عليها توافق النتائج العملية المتوفرة. وفي الأخير استخدمنا نموذج ديبي (Debye) لتحديد الخصائص الحرارية لهذه المركبات.

SOMMAIRE

Introduction générale	1
------------------------------------	---

Chapitre I : Généralités sur les composés de type II-III₂-VI₄

I.1. Les composés A ^I B ^{III} C ₂ ^{VI}	05
I.2. Les composés A ^{II} B ₂ ^{III} C ₄ ^{VI}	08
I.2.1. La structure defect chalcopyrite(DC)	09
I.2.1. La structure defect famatinite(DF)	11
I.2.3. Les gaps énergiques	12
Références	14

Chapitre II : Méthodes de calcul

<i>II.1. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité</i>	16
II.1.1. Introduction	16
II.1.2. L'équation de Schrödinger	16
II.1.3. Approximation de Born-Oppenheimer	17
II.1.4. Approximations de Hartree et de Hartree-Fock.....	18
II.1.5. La Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)	19
II.1.5.1. Introduction	19
II.1.5.2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn	20
II.1.5.3. Equations de Kohn et Sham.....	21
II.1.5.4. Résolution de l'échange et de corrélation	23
II.1.5.4.1. Approximation de la densité locale (LDA).....	23
II.1.5.4.2. Approximation du gradient généralisé (GGA)	24

II.1.5.5. Résolution des équations de Kohn-Sham	25
II.2 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	28
II.2.1. Introduction	28
II.2.2. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).....	28
II.2.2.1. La méthode des ondes planes augmentées (APW)	29
II.2.2.2. Principe de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)	32
II.2.2.3. Les rôles des énergies de linéarisation (EI)	33
II.2.2.4. Développement en orbitales locales	34
II.2.2.4.1. La méthode LAPW+LO	34
II.2.2.4.2. La méthode APW+lo	35
II.2.2.5. Le concept de la méthode FP-LAPW	36
II.2.2.6. Le code de calcul Wien2k.	37
Références	39

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1. Détails de calcul	41
III.2. Optimisation des Propriétés structurales	44
III.3. Propriétés électroniques.	51
III.3.1. La structure de bande d'énergie	51
III.3.2. La densité d'états.	60
III.4. Propriétés optiques.	66
III.4.1. Fonction diélectrique	66
III.4.1.1. La partie imaginaire de la fonction diélectrique	67
III.4. 1.2. La partie réelle de la fonction diélectrique.	73
III.4.2. L'indice de réfraction complexe.....	76
III.4.3. la réflectivité	80

III.5. Propriétés thermodynamiques.	83
III.5.1. Modèle de Debye	83
III.5.2. Loi de Dulong et Petit	83
III.5.3. Formalisme du Modèle Quasi Harmonique de Debye	83
III.5.4. L'effet de la température et la pression	87
III.5.4.1. Paramètre du réseau	87
III.5.4.2. Module de compressibilité	89
III.5.4.3. Température de Debye	92
III.5.4.4. La capacité calorifique à volume constant	94
III.5.4.5. Coefficient de dilatation thermique	97
III.5.4.6. L'entropie du système	100
 Références.	 103
 Conclusion générale	 107

LISTE DES FIGURES

Figure (I.1) : Diagramme de substitution cationique avec les structures correspondantes, les nouvelles familles sont signalées en pointillé	06
Figure (I.2): la distortion selon l'axe des z et la position interne μ pour la structure chalcopyrite.....	07
Figure (I.3) : la distortion c/a et les positions internes x, y et z selon la direction des axes x, y, z pour la structure defect chalcopyrite (DC).....	09
Figure (I.4): (a) Structure chalcopyrite, (b) structure defect chalcopyrite (DC).....	10
Figure (I.5): (a) Structure famatinitite, (b) structure defect famatinitite (DF).....	11
Figure (I.6) : Les bandes gaps des composés $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$	12
Figure (I.7) : Gaps énergétiques des composés $ZnGa_2S_4$, $ZnGa_2Se_4$ et $ZnGa_2Te_4$ pour les deux structures DC et DF	13
Figure (II.1) : Cycle auto cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité	27
Figure (II.2): Représentation de la partition de l'espace selon la méthode APW, Région « Muffin-Tin », Région interstitielle.....	29
Figure (II.3) : Structure du code Wien2k.....	38
Figure (III.1): Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé $ZnGa_2Se_4$ dans les structures DC et DF	46
Figure (III.2): Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé $ZnGa_2Te_4$ dans les structures DC et DF	46
Figure (III.3): Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé $ZnIn_2Se_4$ dans les structures DC et DF	47
Figure (III.4): Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé $ZnIn_2Te_4$ dans les structures DC et DF	47
Figure (III.5) : Variation du module de compressibilité B_0 pour les composés ZnM_2X_4 (M=Ga, In et X=Se, Te) dans les structures DC et DF.....	48

Figure (III.6) : Représentation graphique de la première zone de Brillouin, (a) defect chalcocite (b) defect famatinite	52
Figure (III.a.7) : Structures de bandes du composé $ZnGa_2Se_4$ dans la structure DC	53
Figure (III.b.7) : Structures de bandes du composé $ZnGa_2Se_4$ dans la structure DF	53
Figure (III.a.8) : Structures de bandes du composé $ZnGa_2Te_4$ dans la structure DC.....	54
Figure (III.b.8) : Structures de bandes du composé $ZnGa_2Te_4$ dans la structure DF.....	54
Figure (III.a.9) : Structures de bandes du composé $ZnIn_2Se_4$ dans la structure DC	55
Figure (III.b.9) : Structures de bandes du composé $ZnIn_2Se_4$ dans la structure DF	55
Figure (III.a.10) : Structures de bandes du composé $ZnIn_2Te_4$ dans la structure DC	56
Figure (III.b.10) : Structures de bandes du composé $ZnIn_2Te_4$ dans la structure DF	56
Figure (III.11) : Variation des gaps énergétiques pour les composés $ZnGa_2X_4$ (X=Se, Te) dans les structures DC et DF.	59
Figure (III.12) : Variation des gaps énergétiques pour les composés $ZnIn_2X_4$ (X=Se, Te) dans les structures DC et DF	59
Figure (III.a.13): Densité d'états totale et partielle du composé $ZnGa_2Se_4$ dans la structure DC.....	62
Figure (III.b.13): Densité d'états totale et partielle du composé $ZnGa_2Se_4$ dans la structure DF.....	62
Figure (III.a.14): Densité d'états totale et partielle du composé $ZnGa_2Te_4$ dans la structure DC	63
Figure (III.b.14): Densité d'états totale et partielle du composé $ZnGa_2Te_4$ dans la structure DF.....	63
Figure (III.a.15): Densité d'états totale et partielle du composé $ZnIn_2Se_4$ dans la structure DC.....	64
Figure (III.b.15): Densité d'états totale et partielle du composé $ZnIn_2Se_4$ dans la structure DF	64
Figure (III.a.16): Densité d'états totale et partielle du composé $ZnIn_2Te_4$ dans la structure DC	65
Figure (III.b.16): Densité d'états totale et partielle du composé $ZnIn_2Te_4$ dans la structure DF.....	65

Figure (III.17): Parties imaginaires de la fonction diélectrique du composé ZnGa_2Se_4 dans les structures DC et DF	71
Figure (III.18): Parties imaginaires de la fonction diélectrique du composé ZnGa_2Te_4 dans les structures DC et DF	71
Figure (III.19): Parties imaginaires de la fonction diélectrique du composé ZnIn_2Se_4 dans les structures DC et DF	72
Figure (III.20): Parties imaginaires de la fonction diélectrique du composé ZnIn_2Te_4 dans les structures DC et DF	72
Figure (III.21): Parties réelles de la fonction diélectrique du composé ZnGa_2Se_4 dans les structures DC et DF	74
Figure (III.22): Parties réelles de la fonction diélectrique du composé ZnGa_2Te_4 dans les structures DC et DF	74
Figure (III.23): Parties réelles de la fonction diélectrique du composé ZnIn_2Se_4 dans les structures DC et DF	75
Figure (III.24): Parties réelles de la fonction diélectrique du composé ZnIn_2Te_4 dans les structures DC et DF	75
Figure (III.25): Variation de l'indice de réfraction $n(0)$ pour les composés ZnGa_2X_4 ($\text{X}=\text{Se}, \text{Te}$) et ZnIn_2X_4 ($\text{X}=\text{Se}, \text{Te}$) dans les structures DC et DF.....	77
Figure (III.26) : Indices de réfraction et coefficients d'extinction du composé ZnGa_2Se_4 dans les structures DC et DF	78
Figure (III.27) : Indices de réfraction et coefficients d'extinction du composé ZnGa_2Te_4 dans les structures DC et DF	78

Figure (III.28) : Indices de réfraction et coefficients d'extinction du composé ZnIn_2Se_4 dans les structures DC et DF	79
Figure (III.29) : Indices de réfraction et coefficients d'extinction du composé ZnIn_2Te_4 dans les structures DC et DF	79
Figure (III.30) : Réflectivité du composé ZnGa_2Se_4 dans les structures DC et DF	81
Figure (III.31) : Réflectivité du composé ZnGa_2Te_4 dans les structures DC et DF	81
Figure (III.32) : Réflectivité du composé ZnIn_2Se_4 dans les structures DC et DF	82
Figure (III.33) : Réflectivité du composé ZnIn_2Te_4 dans les structures DC et DF	82
Figure(III.34) : Variation du paramètre de réseau en fonction de la température à différentes pressions pour le composé ZnGa_2Se_4 dans les structures DC et DF	87
Figure(III.35) : Variation du paramètre de réseau en fonction de la température à différentes pressions pour le composé ZnGa_2Te_4 dans les structures DC et DF	88
Figure(III.36) : Variation du paramètre de réseau en fonction de la température à différentes pressions pour le composé ZnIn_2Se_4 dans les structures DC et DF	88
Figure(III.37) : Variation du paramètre de réseau en fonction de la température à différentes pressions pour le composé ZnIn_2Te_4 dans les structures DC et DF	89
Figure(III.38) : Variation du module de compressibilité en fonction de la température à différentes pressions pour le composé ZnGa_2Se_4 dans les structures DC et DF	90
Figure(III.39) : Variation du module de compressibilité en fonction de la température à différentes pressions pour le composé ZnGa_2Te_4 dans les structures DC et DF	90
Figure(III.40) : Variation du module de compressibilité en fonction de la température à différentes pressions pour le composé ZnIn_2Se_4 dans les structures DC et DF	91

Figure(III.41) : Variation du module de compressibilité en fonction de la température à différentes pressions pour le composé $ZnIn_2Te_4$ dans les structures DC et DF	91
Figure(III.42) : Variation de la température de Debye en fonction de la température à différentes pressions pour le composé $ZnGa_2Se_4$ dans les structures DC et DF.....	92
Figure(III.43) : Variation de la température de Debye en fonction de la température à différentes pressions pour le composé $ZnGa_2Te_4$ dans les structures DC et DF	93
Figure(III.44) : Variation de la température de Debye en fonction de la température à différentes pressions pour le composé $ZnIn_2Se_4$ dans les structures DC et DF	93
Figure(III.45) : Variation de la température de Debye en fonction de la température à différentes pressions pour le composé $ZnIn_2Te_4$ dans les structures DC et DF	94
Figure (III.46) : Variation de La capacité calorifique à volume constant en fonction de la température à différentes pressions pour le composé $ZnGa_2Se_4$ dans les structures DC et DF.....	95
Figure (III.47) : Variation de La capacité calorifique à volume constant en fonction de la température à différentes pressions pour le composé $ZnGa_2Te_4$ dans les structures DC et DF.....	96
Figure (III.48) : Variation de La capacité calorifique à volume constant en fonction de la température à différentes pressions pour le composé $ZnIn_2Se_4$ dans les structures DC et DF	96
Figure (III.49) : Variation de La capacité calorifique à volume constant en fonction de la température à différentes pressions pour le composé $ZnIn_2Te_4$ dans les structures DC et DF	97
Figure (III.50) : Variation du coefficient de la dilatation thermique en fonction de la température à différentes pressions pour le composé $ZnGa_2Se_4$ dans les structures DC et DF.....	98
Figure (III.51) : Variation du coefficient de la dilatation thermique en fonction de la température à différentes pressions pour le composé $ZnGa_2Te_4$ dans les structures DC et DF	98
Figure (III.52) : Variation du coefficient de la dilatation thermique en fonction de la température à différentes pressions pour le composé $ZnIn_2Se_4$ dans les structures DC et DF	99

Figure (III.53) : Variation du coefficient de la dilatation thermique en fonction de la température à différentes pressions pour le composé ZnIn_2Te_4 dans les structures DC et DF	99
Figure (III.54) : Variation de l'entropie en fonction de la température à différentes pressions pour le composé ZnGa_2Se_4 dans les structures DC et DF.....	100
Figure (III.55) : Variation de l'entropie en fonction de la température à différentes pressions pour le composé ZnGa_2Te_4 dans les structures DC et DF	101
Figure (III.56) : Variation de l'entropie en fonction de la température à différentes pressions pour le composé ZnIn_2Se_4 dans les structures DC et DF	101
Figure (III.57) : Variation de l'entropie en fonction de la température à différentes pressions pour le composé ZnIn_2Te_4 dans les structures DC et DF	102

LISTE DES TABLEAUX

Tableau (III.1): Paramètres utilisés dans nos calculs pour les composés ZnM_2X_4 ($M = Ga, In$ et $X = Se$ et Te).....	43
Tableau (III.2) : constante du réseau, a ; rapport c/a ; paramètres internes x, y, z ; module de compressibilité B_0 et sa dérivé B' pour les composés $ZnGa_2X_4$ ($X=Se, Te$) dans les deux structures DC et DF	49
Tableau (III.3) : constante du réseau, a ; rapport c/a ; paramètres internes x, y, z ; module de compressibilité B_0 et sa dérivé B' pour les composés $ZnIn_2X_4$ ($X=Se, Te$) dans les deux structures DC et DF	50
Tableau (III.4): les valeurs des gaps énergétiques directs et indirects obtenues par les deux approximations PBE-GGA et TB-mBJ pour les composés ZnM_2X_4 ($M=Ga, In$ et $X=Se, Te$) dans les deux structures DC et DF	57
Tableau (III.5) : Les différentes transitions calculées pour le composé $ZnGa_2Se_4$ dans les deux structures DC et DF.....	68
Tableau (III.6) : Les différentes transitions calculées pour le composé $ZnGa_2Te_4$ dans les deux structures DC et DF.....	69
Tableau (III.7) : Les différentes transitions calculées pour le composé $ZnIn_2Se_4$ dans les deux structures DC et DF.....	69
Tableau (III.8) : Les différentes transitions calculées pour le composé $ZnIn_2Te_4$ dans les deux structures DC et DF.....	70
Tableau (III.9): La fonction diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ calculée pour les composés $ZnGa_2Se_4, ZnGa_2Te_4, ZnIn_2Se_4$ et $ZnIn_2Te_4$ dans les deux structures DC et DF	73

Introduction générale

Introduction Générale

Depuis le début des années 50 et les travaux historiques de Metropolis *et coll.* [1], les physiciens ont porté un intérêt croissant à la simulation numérique en physique théorique comme en physique appliquée. Elle constitue aujourd'hui un complément essentiel aux techniques de recherches expérimentales dans de multiples domaines comme l'astrophysique [2], la physique des plasmas [3], la mécanique des fluides [4], la physique des nanomatériaux [5], la physique quantique [6]. En pratique, les simulations requièrent à la fois la définition précise d'un système et un modèle physique correct pour que les calculs permettent d'interpréter et/ou de prédire des résultats expérimentaux. Il devient possible aujourd'hui de déterminer les propriétés physiques et chimiques qui ont lieu dans les matériaux avec une grande précision dans des systèmes les plus complexes.

Au cours de ces dernières années, les semi-conducteurs de type II-III₂-VI₄ ont fait l'objet de nombreux travaux théoriques et expérimentaux en raison de leur utilisation dans diverses applications telles que les cellules solaires, l'optoélectronique, l'électro-optique, l'acousto-optiques, les filtres optiques, les photos détecteurs, l'optique non linéaire et les matériaux à transmission infrarouge pour fenêtres [7-10]. Les composés Zn (In, Ga)₂Se₄ cristallisent dans la structure defect chalcopyrite (DC) ou dans la structure defect famatinite (DF) ont suscité un grand intérêt à cause de leurs remarquables et intéressantes propriétés physiques. Le ZnGa₂Se₄ est caractérisé par sa grande photo-sensibilité et sa forte photo-luminescence et un gap optique assez large[11], en effet le ZnGa₂Se₄ est pris comme candidat potentiel pour son intégration dans les mémoires à changement de phase pour remplacer les flash mémoires [12], et dans les composants électroniques formant ainsi une partie des diodes en heterojonctions [13], de la même manière le ZnIn₂Se₄ est caractérisé par sa grande sensibilité photoelectronique dans la gamme spectrale allant du visible au proche infrarouge[14], il est potentiellement favorable pour les applications technologiques photovoltaïques et optoélectroniques [15,16].

L'objectif de cette thèse est d'aboutir à une meilleure compréhension des propriétés structurales (paramètre du réseau, module de compressibilité), électroniques (structure de bande, densité d'états DOS), et optiques (constante diélectrique, indice de réfraction, coefficient d'extinction, réflectivité) des composés ZnM₂X₄ (M= In, Ga et X=Se, Te). L'étude a été faite par la méthode

ab-initio des ondes planes augmentées linéarisées FP-LAPW [17]. Cette méthode est l'une des plus précises, actuellement, pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Elle est semblable à la méthode APW avec tous les avantages de la méthode OPW pour traiter les semi-conducteurs. Ainsi, la rapidité de calcul de la méthode FP-LAPW est impressionnante par rapport aux autres méthodes de premier principe. Elle donne des résultats fiables en les comparant avec les mesures expérimentales. Dans cette étude nous avons utilisé une nouvelle approximation TB-mBJ récemment mise au point par Tran et Blaha [18]. Le but c'est d'améliorer les valeurs des gaps énergétiques et d'observer les changements apportés par cette nouvelle approximation par rapport aux autres approximations déjà existantes telles que la LDA [19] ou la PBE-GGA [20].

Il devient nécessaire d'étudier les propriétés thermiques des matériaux afin d'étendre nos connaissances sur leur comportement spécifique lorsqu'ils subissent de fortes contraintes des variations de la pression ou de la température. Dans notre étude nous avons utilisé le modèle de Debye, mis en œuvre dans le code GIBBS [21,22] afin d'examiner l'effet de la pression et de la température sur les propriétés thermiques des matériaux étudiés tel que : la constante du réseau, le module de compressibilité, la température de Debye, le coefficient de dilatation thermique, la capacité calorifique à volume constant et l'entropie.

Le manuscrit de ce travail de doctorat est organisé comme suit: Dans le premier chapitre nous avons fait une présentation des matériaux utilisés et la description de leurs propriétés physiques générales. Le deuxième chapitre, traite le principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et présente la méthode *ab-initio* (FP-LAPW). Nous avons également décrit les différentes approximations utilisées dans ce travail, ainsi que le code Wien2k. Le troisième chapitre est consacré à la présentation des résultats obtenus sur les composés ZnGa_2Se_4 , ZnGa_2Te_4 , ZnIn_2Se_4 , ZnIn_2Te_4 et à leurs interprétations ainsi qu'une comparaison avec certains travaux théoriques et expérimentaux disponibles dans la littérature.

Finalement, notre travail est achevé par une conclusion générale résumant nos résultats les plus importants.

Références

- [1] N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.T. Teller, E.J. Teller ‘Equation of state Calculation by Fast Computing Machines’ J. of Chem.Phys. 21 1087 (1953).
- [2] P. Hut, J. Makino ‘Computational physics - Astrophysics on the GRAPE family of special-purpose computers’ Science 283, 501 (1999).
- [3] J.M. Dawson ‘Role of computer modeling of plasmas in the 21st century’ Phys. of Plasmas 6, 4436 (1999).
- [4] E. Uzgoren, R. Singh, J. Sim, W. Shyy ‘Computational modeling for multiphase flows with spacecraft application’ Prog. in Aerospace Sci. 43, 138 (2007).
- [5] W. Lu ‘Theory and simulation of nanoscale self-assembly on substrates’ J. of Comput. and Theo. Nanoscience 3, 342 (2006).
- [6] A. Steane ‘Quantum computing’ Rep. on Prog. in Phys. 61, 117 (1998).
- [7] G. Suresh Babu, Y.B. Kishore Kumar, Y. Bharath Kumar Reddy, V. Sondra Raja, Materials Chemistry and Physics 96 (2006) 442.
- [8] I.M. Tiginyanu, V.V. Ursaki, F.J. Manjo ´n, V.E. Tezlevan, Journal of Physics and Chemistry of Solids 64 (2003) 1603.
- [9] H. Reshak Ali, S. Auluck, I.V. Kityk, Current Opinion in Solid State and Materials Science 12 (2008) 14.
- [10] G.B. Sakr a, S.S. Fouad b, I.S. Yahia a,c,d,*, D.M. Abdel Basset b, F. Yakuphanoglu, Materials Research Bulletin 48(2013)752-759.
- [11] C.D. Kim, S.C. Hyun, K. Jang, Y.I. Lee, Journal of the Korean Physical Society 56 (2010) 1228.
- [12] I.S. Yahia, M. Fadel, G.B. Sakr, S.S. Shenouda, Journal of Alloys and Compounds 507 (2010) 551.
- [13] Yahia I S, Fadel M, Sakr G B, Yakuphanoglu F, Shenouda S S and Farooq W A 2011 J. Alloys Compounds 509 4414.
- [14] S. Locmelis, E. Milke, M. Binnewies, S. Gruhl, C. Vogt, Chemical vapor transport of solid solutions. 18.
- [15] J. Fillpowicz, N. Romeo, L. Tarricone, Solid State Commun. 38 (1980) 619.

- [16] F.J. Gracia, M.S. Tomar, Thin Solid Films 69 (1980) 137.
- [17] P. Blaha, K. Schwartz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luiz, in WIEN2K An Augmented Plane Wave + Local Orbitals program for calculating crystal properties, Techn. Universität Wien, Austria, 2001.
- [18] F. Tran and P. Blaha, Phys Rev. Lett 102, 226401 (2009).
- [19] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
- [20] J. P. Perdew and K. Burke, Int. J. Quantum Chem. 57, 309 (1996).
- [21] H.J. Monkhorst and J.D. Pack, Phys. Rev. B 13, 5188 (1976).
- [22] F. Peng, H.Z. Fu, and X.D. Yang, Phys. B 403, 2851 (2008).

Chapitre I

Généralités sur les composés de type II -III₂-VI₄

I.1. Les composés $A^I B^{III} C_2^{VI}$

Les composés de type I-III-VI₂ font toujours l'objet de nombreux travaux. Ces composés peuvent être considérés comme dérivés d'un élément monoatomique de la colonne IV du tableau périodique. L'élément IV de structure diamant possède des liaisons tétraédriques, à partir de cette structure on dérive les binaires (II-VI) et (III-V) qui ont la structure zinc blende. La substitution successive des cations de la blende, en conservant le nombre de valence, nous permet d'atteindre les structures appropriées aux composés ternaires. Avec le mélange des atomes des deux colonnes I et III sur les positions des cations, il se produit un changement de groupe d'espace de caractérisant les composés à structure blende au groupe qui caractérise la structure quadratique. La structure sphalérite, appartenant au système cubique, est caractérisée par une séquence d'empilement des cations et des anions. Les cations I et III se répartissent aléatoirement sur les sites d'un réseau cubique à faces centrées (cfc) et les anions de valence VI occupent les centres des tétraèdres qui forment à leur tour un réseau (cfc). Quant à la structure chalcopryrite, de forme plus ordonnée que celle de la sphalérite, son réseau est décrit par une maille ayant la forme d'un parallélépipède rectangle de cotés a, a et c. La maille est constituée de deux réseaux cubiques à faces centrées interpénétrés. Cette relation peut être représentée par un diagramme de substitution cationique croisée découvert en 1957 par Goodman [1] Figure (I.1):

La maille élémentaire primitive de la structure chalcopryrite est constituée de huit atomes (deux atomes de A, deux atomes de B et quatre atomes de C). Dans chaque cellule chalcopryrite l'anion C à quatre liaisons deux avec l'atome A et deux liaisons avec l'atome B, tandis que chaque cation A ou B est relié à quatre anion C. La présence de deux cations différents dans la structure mène à deux liaisons chimiques différentes A-C et B-C, de longueurs de liaisons différentes. ($R_{AC} \neq R_{BC}$). Le groupe d'espace associé à cette structure est $\bar{I}4_2d$,

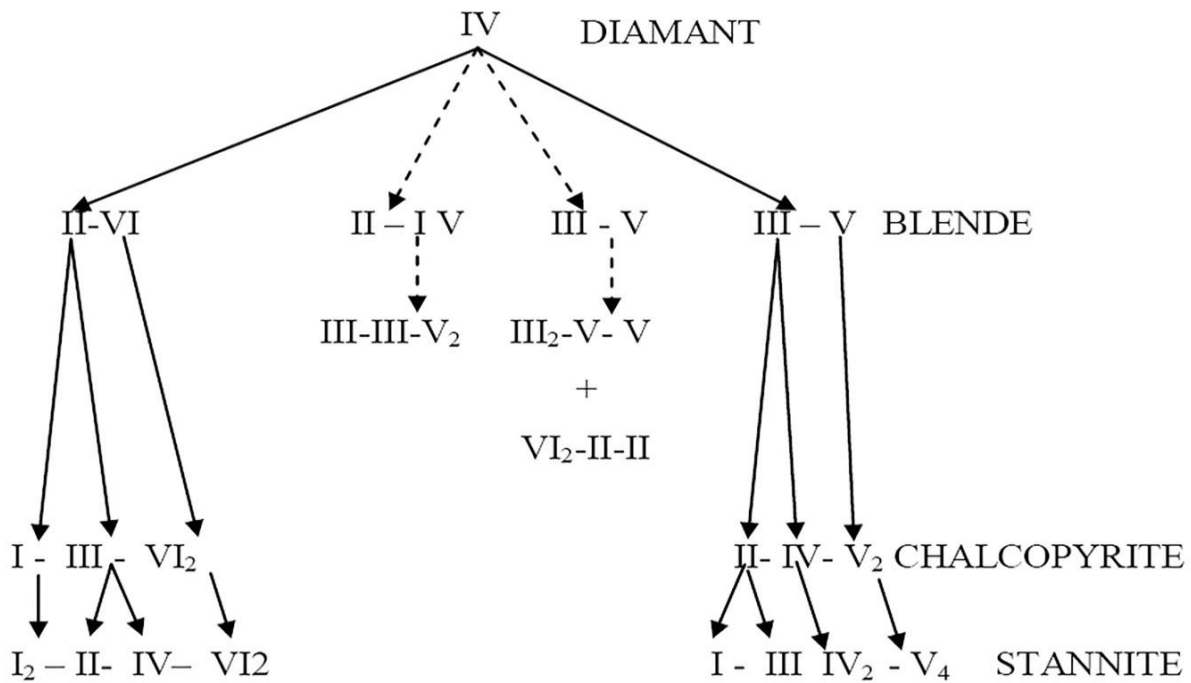


Figure (I.1) : Diagramme de substitution cationique avec les structures correspondantes, les nouvelles familles sont signalées en pointillé.

En effet, la différence des rayons entre les cations et de leurs forces de liaisons avec l’anion génèrent une distorsion η de la maille élémentaire formant la structure quadratique qui est caractérisée par $\eta = \frac{c}{2a}$ ou : c et a correspondent aux paramètres de maille de la cellule tétragonale.

Les angles entre les liaisons dans le tétraèdre de la figure (I-2) sont différents entre eux résultant d’un déplacement des sites tétraédriques de l’anion par rapport à leurs positions idéales $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ de la structure zinc blende.

Ce déplacement est dû à l’effet d’électronégativité de l’anion [2], il est caractérisé par le paramètre μ donné sous la forme (I.1):

$$\mu = \frac{1}{4} + \frac{R_{AC}^2 - R_{BC}^2}{a^2} \tag{I.1}$$

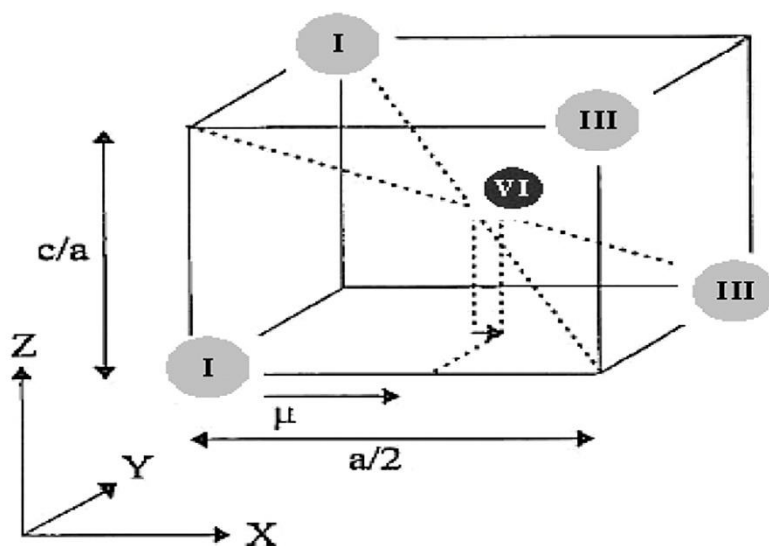


Figure (I.2): La distortion selon l'axe des z et la position interne μ pour la structure chalcopyrite.

Les longueurs de liaisons peuvent être liées à ces deux paramètres n et η par les relations suivantes [3]:

$$R_{AC} = a \sqrt{\mu^2 + \frac{1+\eta^2}{16}} \quad (\text{I.2})$$

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

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

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

Dans la structure chalcopyrite les atomes occupent les positions suivantes :

$$A^I (0, 0, 0), B^{III} (0, 0, 1/2), C^{VI} (\mu, 1/4, 1/8).$$

I.2. Les composés $A^{II} B_2^{III} C_4^{VI}$

Les semi-conducteurs de type II-III₂-VI₄ ont été synthétisés pour la première fois en 1950 par Hahn [5]. Au cours de ces dernières années, beaucoup d'intérêt a été porté sur ces composés en raison de leur utilisation dans des diverses applications telles que les cellules solaires, l'optoélectronique, l'électro-optique, l'acousto-optiques, les filtres optiques, les photo détecteurs et l'optique non linéaire [6-9]. A température ambiante, ces composés cristallisent dans la structure Defect chalcopyrite (DC) ou dans la structure Defect famatinite (DF).

Ces matériaux ont été largement étudiés expérimentalement et théoriquement ; par exemple, M. Fadel et al ont étudié la structure cristalline du composé ZnGa₂Se₄ par la diffraction des rayons X. L'analyse de ces spectres a montré que ce composé a une structure tétragonale avec des paramètres de maille $a=5.524\text{Å}$ et $c=10.874\text{ Å}$ [10]. Les mesures de DRX ont été effectuées sur ce composé par M. Morocoima et al pour déterminer les valeurs de a et c , ainsi que le coefficient de dilatation thermique α dans la gamme de température comprise entre 300K à 700K [11]. Le composé ZnGa₂Te₄ a été préparé à partir de ses composés binaires ZnTe et Ga₂Te₃ par Hahn et al [12] ; Les résultats de la diffraction des rayons X ont montré que ce composé cristallise dans la structure tétragonale avec des paramètres de maille $a = b = 0.5930\text{ nm}$ and $c = 1.1859\text{ nm}$ [13] aussi la capacité calorifique a été étudiée à faible température [14].

Kong-Wei Cheng et al ont déterminé les propriétés photoélectrochimiques des couches minces de ZnIn₂Se₄ [15], et M.M. El-Nahass, ont étudié l'effet de la température sur les propriétés structurales et optiques des couches minces de ZnIn₂Se₄ [16]. Biplab Ganguli et al ont calculé les propriétés électroniques et optiques du composé ZnIn₂Te₄ par la méthode TB-LMTO ; Les résultats obtenus ont montré que ce composé c'est un semi-conducteur à gap direct [17].

I.2.1. La structure defect chalcopyrite (DC)

A partir de la structure chalcopyrite $A^I B^{III} C_2^{VI}$, si on remplace quatre atomes A^I par deux A^{II} , on obtient la maille $A^{II} B_2^{III} C_4^{VI}$. De cette façon, elle diffère de celle de la chalcopyrite par la présence de deux sites métalliques vacants [18]. Selon Hahn, la structure thologallate, avec des atomes métalliques en coordinence tétraédrique, apparaît seulement lorsqu'il existe un anion ayant un important effet de polarisation sur ces atomes. L'ordre des cations et des lacunes induit un rapport c/a supérieur à un, jusqu'à $c/a = 2$ pour le $CdAl_2Se_4$. Cette structure se caractérise par ces trois positions libres internes x , y et z (voire figure I.3). Le groupe d'espace associé à cette structure est $\bar{I}4$.

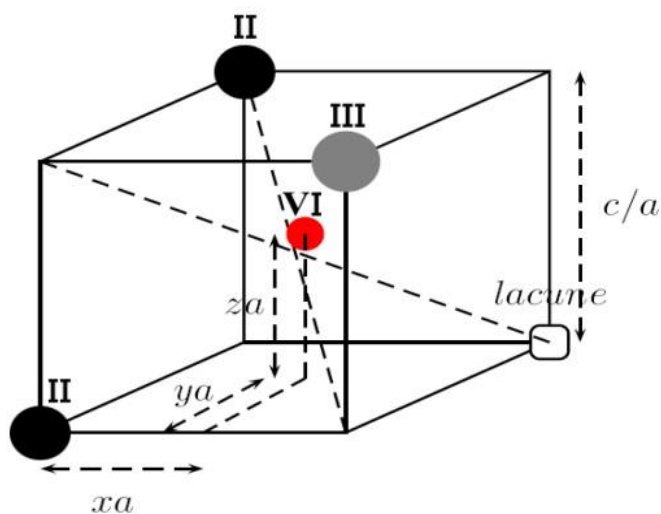
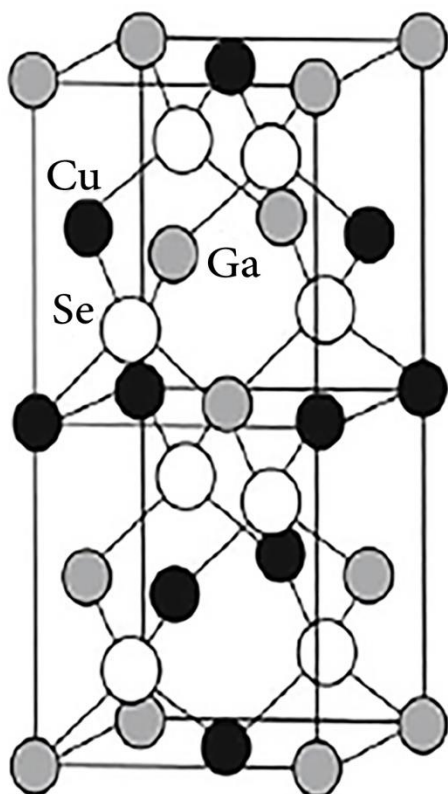


Figure (I.3) : La distortion c/a et les positions internes x , y et z selon la direction des axes x , y , z pour la structure defect chalcopyrite (DC).

Dans la structure DC les atomes occupent les positions suivantes : A^{II} (0, 0, 0), B^{III} (0, 0, 0.5), B^{III} (0,0.5, 0.25) , C^{VI} (x, y, z) .

(a)



(b)

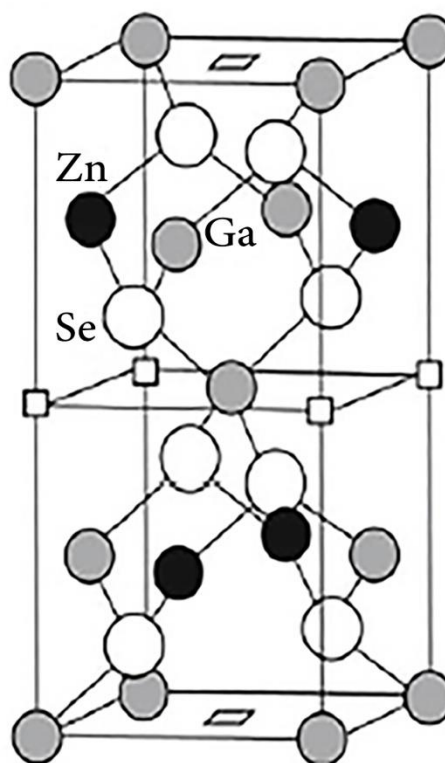


Figure (I.4): (a) Structure chalcopyrite, (b) Structure defect chalcopyrite (DC).

1.2.2. La structure defect famatinite (DF)

Cette structure peut-être dérivée de la structure famatinite en supprimant alternativement un cation au centre de la face et quatre cations au sommet. Les cations A^{II} et B^{III} de la face centrée sont distribués aléatoirement [19]; Le groupe d'espace associé à cette structure est $I\bar{4}2m$, et les atomes occupent les positions suivantes :

A^{II} (0, 0, 0), B^{III} (0, 0.5, 0.25), C^{VI} (x, x, z).

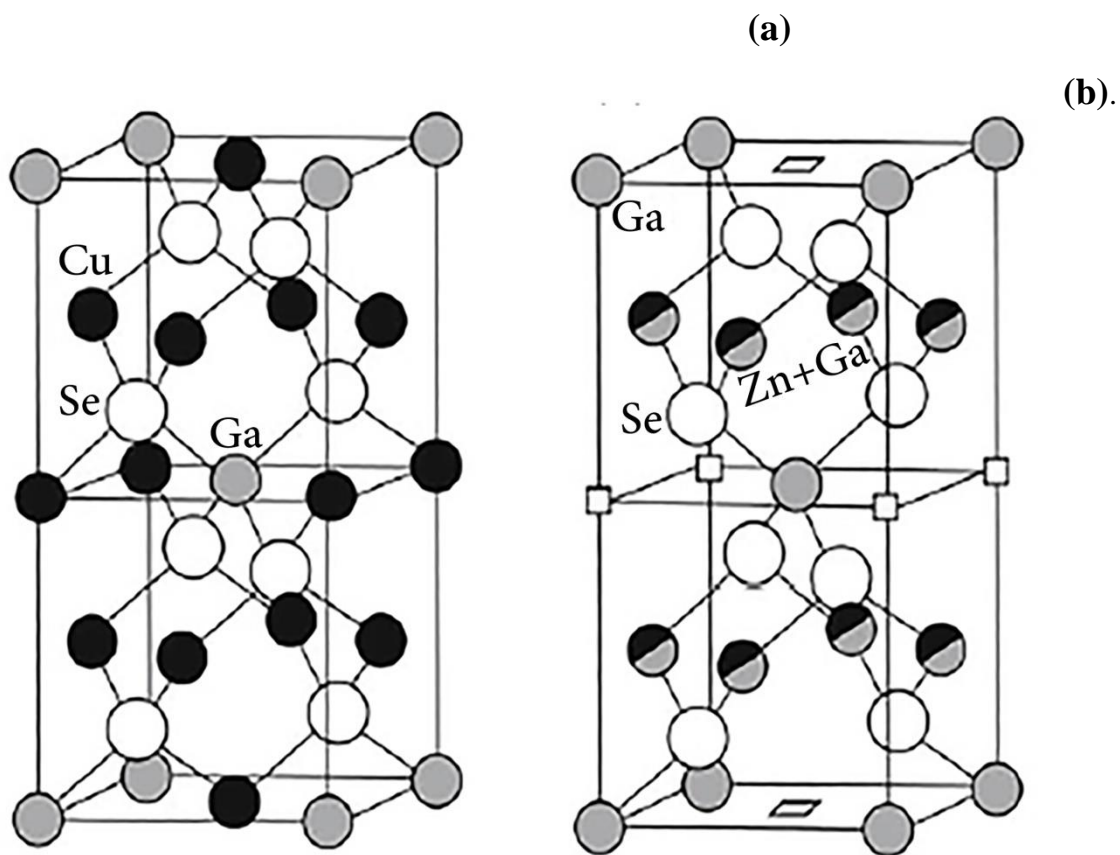


Figure (I.5): (a) Structure famatinite, (b) Structure defect famatinite (DF).

1.2.3. Les gaps énergétiques

Les premiers calculs de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour les composés $A^{II} B_2^{III} C_4^{VI}$ avec $A = \text{Zn, Cd, Hg}$; $B = \text{Al, Ga, In}$ et $C = \text{S, Se, Te}$ ont été réalisées par Jiang et Lambrecht [20].

Les valeurs des gaps énergétiques des composés $A^{II} B_2^{III} C_4^{VI}$ calculées par l'approximation LDA comparées avec d'autres résultats expérimentaux sont représentées dans la figure (I.6).

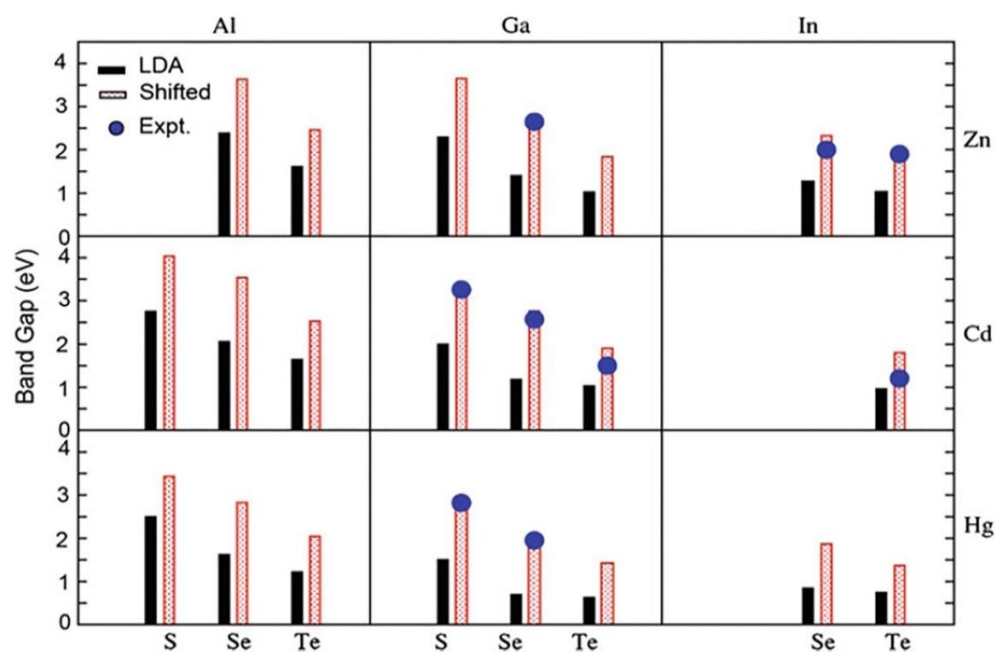


Figure (I.6) : Les bandes gaps des composés $A^{II} B_2^{III} C_4^{VI}$ [20].

Jiang Xiao-Shu et al [21] ont calculé les structures de bandes des composés ZnGa_2X_4 ($X = \text{S, Se et Te}$) par l'approximation LDA, les calculs ont montré que les composés ZnGa_2S_4 , ZnGa_2Se_4 possèdent un gap direct suivant la direction $\Gamma \rightarrow \Gamma$ et le composé ZnGa_2Te_4 possède un gap indirect suivant la direction $\Gamma \rightarrow \text{T}$, dans les deux structures DC et DF. Les valeurs des gaps énergétiques sont représentées dans la figure (I.7), ces valeurs diminuent de $\text{S} \rightarrow \text{Se} \rightarrow \text{Te}$.

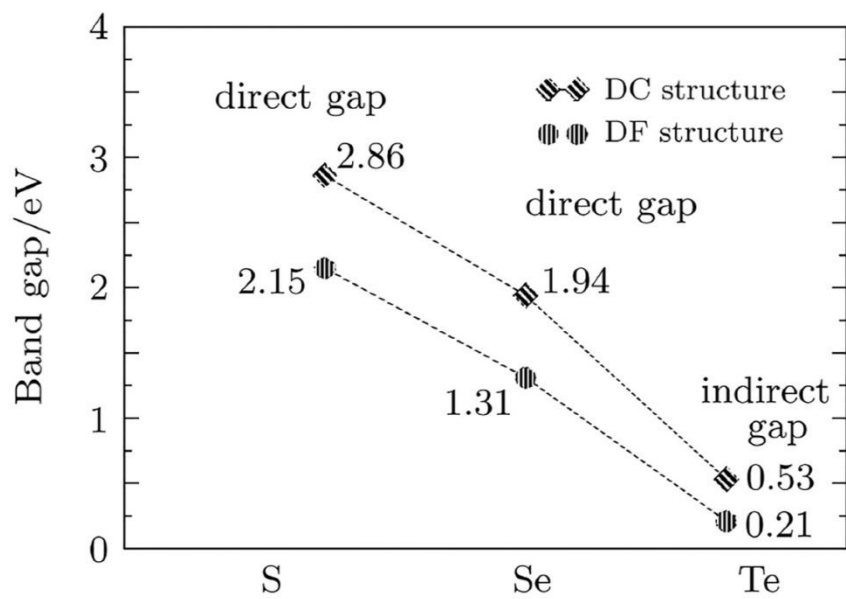


Figure (I.7) : Gaps énergétiques des composés ZnGa_2S_4 , ZnGa_2Se_4 et ZnGa_2Te_4 pour les deux structures DC et DF.

Références

- [1] C. H. L. Goodman, Nature, (1957).
- [2] E. I. Rogacheva, Cryst. Res. Technol.31 S, (1996), 1.
- [3] J. E. Jaff and A. Zung, Physical Review B.29, 4, (1984), 1882.
- [4] R. Asokamani, R. M. Amirthomari, R. Rita and C. Ravi, Phys. Stat. Sol (b). 213, (1999),349.
- [5] V. H. Hahn and W. Klinlgler, Z. Anorg. Chem. 263 (1950) 177.
- [6] C. Rinco ´ n, S.M. Wasim, G. Mari ´ n, J.M. Delgado, P.M. Petroff, J. Phys.: Condens. Matter 15 (2003) 3203.
- [7] C. Rincon, S.M. Wasim, G. Marin, Appl. Phys. Lett. 80 (2002) 998.
- [8] S. Ozaki, S. Adachi, Phys. Rev. B 64 (2001) 085208.
- [9] Y. Ayeb, T. Ouahrani, R. Khenata, Ali H. Reshak, D. Rached, A. Bouhemadou, R. Arrar, Comput. Mater. Sci. 50 (2010) 651.
- [10] M. Fadel , I.S. Yahia , G.B. Sakr , F. Yakuphanoglu , S.S. Shenouda, Optic Communication 285(2012) 3154-3161.
- [11] M. Morocoima, M. Quintero, E. Guerrero, R. Tovar, P. Conflant, Journal of Physics and Chemistry of Solids 58 (1997) 503.
- [12] H. Hahn, G. Frank, W. Kilngler, A.D. Storger, G. Stoger, Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie 279 (1955) 241.
- [13] U. Rashmi, Dhawan India, Powder Diff. 7 (2002) 41.
- [14] R.K. Veliev, M.A. Aldzhanov, Physica Status Solidi (a) 91 (1985) K23.
- [15] Kong-Wei Cheng, Ya-Hsin Cheng, Miao-Syuan Fan, International Journal of Hydrogen Energy 37(2012) 13763-13769.

- [16] M.M. El-Nahass, A.A. Attia, G.F. Salem, H.A.M. Ali n, M.I. Ismail, Physica B 425 (2013) 23-30
- [17] Biplab Gangulia,, Kamal Krishna Saha, Tanusri Saha-Dasguptaa, Abhijit Mookerjeea,, A.K. Bhattacharya,Physica B 348 (2004) 382–390
- [18] I Berger and D. Prochuchan, Ternary diamon like semiconductors édité par Soviet Physics Semiconductors, Consultants Bureau -New York- London (1969) p 80.
- [19] Pressure –Induced Phase Transitions in AB₂X₄ Chalcogenide compounds , Francisco Javier Manjon Ion Tiginyanu Veaceslav Ursaki Editors. Springer Series in Materials Science189.
- [20] Jiang X, Lambrecht WRL (2004) Electronic band structure of ordered vacancy defect chalcopyrite compounds with formula II-III2-VI4. Phys Rev B 69:035201
- [21] iang Xiao-ShuYan Ying-Ce, Yuan Shi-Min,Mi Shu , Niu Zhen-Guo, and Liang Jiu-Qing, Chin. Phys. B Vol. 19, No. 10 (2010) 107104

Chapitre II

Méthodes de calcul

II.1. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

II.1.1. Introduction

La description quantique non-relativiste d'un système moléculaire ou cristallin est basée sur l'équation de Schrödinger. Une introduction à ce formalisme débute nécessairement par la présentation de l'équation de Schrödinger exacte (équation à plusieurs corps) qui sera simplifiée ultérieurement par diverses approximations de manière à ce qu'elle puisse être résolue. Le traitement de ce "problème à plusieurs corps" en mécanique quantique consiste à rechercher les solutions de l'équation de Schrödinger. Malheureusement, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant et ceci rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile.

II.1.2. L'équation de Schrödinger

Un système cristallin est constitué d'une collection de particules (noyaux plus électrons), en principe, il peut être déterminé à partir des lois de la mécanique quantique à l'aide de la résolution de l'équation de Schrödinger qui s'écrit sous la forme :

$$H\Psi = E\Psi \quad (\text{II-1})$$

Où :

H : est l'Hamiltonien du système

Ψ : la fonction d'onde du système (fonction propre)

E : l'énergie totale du système

Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentes dans le cristal. L'hamiltonien exact du cristal (non relativiste) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : Répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons) [1].

$$H = T_e + T_n + V_{ne} + V_{ee} + V_{nn} \quad (\text{II-2})$$

Avec

$$T_e = - \sum_i \frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} : \text{L'énergie cinétique des électrons}$$

$$T_n = - \sum_I \frac{\hbar^2 \nabla_I^2}{2M} : \text{L'énergie cinétique des noyaux}$$

$$V_{n-n} = \frac{1}{2} \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} : \text{L'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.}$$

$$V_{n-e} = - \sum_{I,i} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} : \text{L'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons.}$$

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} : \text{L'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.}$$

L'équation (II.1), équation d'*Erwin Schrödinger* (1926) s'est révélée être extrêmement difficile à résoudre, même dans les cas les plus simples. Effectivement lorsque le nombre d'atomes augmente, les difficultés du calcul augmentent de façon exponentielle. Ainsi, lorsque l'on considère un certain nombre d'électrons N , ces fonctions d'ondes dépendent de leurs N coordonnées tridimensionnelles. Par suite, la fonction globale dépend de $3N$ variables.

II.1.3. Approximation de Born-Oppenheimer

Selon *Born* et *Oppenheimer* [2], et du fait que les noyaux sont plus lourds que les électrons et donc plus lents, Donc, le mouvement de noyaux est négligeable alors leur énergie cinétique est nul et l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux devient constante. Cette approche conduit à un Hamiltonien pour lequel les électrons se déplacent dans un champ créé par une configuration statique des noyaux.

L'hamiltonien électronique peut ainsi être défini comme :

$$H = T_e + V_{ne} + V_{ee} \tag{II.3}$$

L'approximation de Born-Oppenheimer est qualifiée d'adiabatique car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau. La fonction d'onde du système, solution de l'équation de Schrödinger dans l'approximation adiabatique, peut donc s'écrire sous la forme suivante :

$$\Psi(R, r) = \psi_n(R) \cdot \psi_e(r) \quad (\text{II.4})$$

Où: ψ_n est la fonction d'onde nucléaire.

ψ_e est la fonction d'onde électronique

Cette approximation permet de réduire le problème à (N + n) corps à un problème à n électrons. Néanmoins sa taille demeure trop importante pour qu'il puisse être résolu.

II.1.4. Approximations de Hartree et de Hartree-Fock

Historiquement, la méthode de résolution proposée par Hartree [3] est à l'origine des méthodes plus récentes utilisées surtout en chimie du solide.

L'approximation introduite consiste à écrire la fonction d'onde électronique comme le produit des fonctions d'onde mono-électroniques:

$$\Psi = \psi_1 \psi_2 \psi_3 \dots \psi_n = \prod_{i=1}^n \psi_i \quad (\text{II.5})$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et des états de spin. Ceci a deux conséquences importantes :

-La répulsion coulombienne totale V_{e-e} du système électronique est surestimée.

-Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

Cette seconde conséquence étant plus grave que la première, l'approximation de «Hartree-Fock » a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

En 1930, Fock [4] a montré que la fonction d'onde de Hartree ne respecte pas le principe d'exclusion de Pauli car elle n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques. Il a corrigé ce défaut en ajoutant un terme supplémentaire non local d'échange qui complique considérablement les calculs. La fonction d'onde totale est donc remplacée par un déterminant de Slater de fonctions mono-électroniques et est antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons.

La fonction d'onde ψ peut être écrite comme un déterminant de Slater:

$$\Psi_{1..n}(x_1, \dots, x_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(x_1) & \phi_1(x_2) \dots & \phi_1(x_n) \\ \phi_2(x_1) & \phi_2(x_2) \dots & \phi_2(x_n) \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \phi_n(x_1) & \phi_n(x_2) \dots & \phi_n(x_n) \end{vmatrix} \quad (\text{II.6})$$

Cette approximation conduit à de bons résultats, notamment en physique moléculaire, elle ne peut donc traiter que des systèmes avec peu d'électrons comme des petites molécules. Elle ne tient pas compte des effets de corrélations électroniques, et pour le traitement des systèmes étendus comme les solides reste difficile à appliquer [5].

II.1.5. La Théorie de la Fonctionnelle de Densité

II.1.5.1. Introduction

La théorie de la fonctionnelle de la densité, DFT pour "Density Functional Theory", fut introduite au milieu des années soixante par Hohenberg et Kohn [6], Kohn et Sham [7]. La contribution de Walter Kohn par la théorie de la fonctionnelle de la densité à la compréhension des propriétés électroniques, en particulier en physique de la matière condensée, a été récompensée par le prix Nobel de chimie en 1998. Cette théorie permet en effet une application efficace des principes de base de la mécanique quantique dans des codes de calculs numériques dits ab-initio pour déterminer les propriétés électroniques de groupements atomiques. La structure électronique est fondamentale car elle détermine directement ou indirectement l'ensemble des propriétés d'un groupement d'atomes, en particulier l'énergie de son état fondamental.

Le concept fondamental de la DFT est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité. C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de Thomas [8], et Fermi [9].

L'utilisation de la densité électronique comme variable fondamentale pour décrire les propriétés du système à toujours existé en leitmotif depuis les premières approches de la structure électronique de la matière, mais n'a obtenu de preuve que par la démonstration des deux théories de Kohn et Sham [7].

Notons qu'il est attractive d'utiliser la densité électronique car elle ne dépend que des trois coordonnées spatiales ou à la limite de six coordonnées si l'on considère deux populations de spin ($\uparrow\downarrow$) pour décrire les systèmes magnétiques.

Le but de ce chapitre est d'introduire le plus simplement possible une méthode de calcul de l'énergie de l'état fondamental d'un solide cristallin par application de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

II.1.5.2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Les fondements du formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sont basés sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [6].

Le premier théorème établit la correspondance biunivoque entre la densité électronique de l'état fondamental $\rho(r)$ et le potentiel externe V_{ext} . En conséquence, l'énergie totale du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique, telle que :

$$E = E[\rho(r)] \tag{II-7}$$

Ce théorème signifie qu'il suffit de connaître seulement la densité électronique pour déterminer toutes les fonctions d'onde. C'est le résultat fondamental de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Deuxièmement, Hohenberg et Kohn ont montré que la valeur minimale de cette fonctionnelle est l'énergie exacte de l'état fondamental, et que la densité qui conduit à cette énergie est la densité exacte de l'état fondamental. Les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctionnelles de cette densité :

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{II-8})$$

Où

ρ_0 : la densité de l'état fondamental.

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

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int V_{\text{ext}}(\vec{r})\rho(\vec{r}) \quad (\text{II-9})$$

$$F[\rho(\vec{r})] = \langle \psi | T + V | \psi \rangle \quad (\text{II-10})$$

La fonctionnelle $F[\rho(\vec{r})]$ est universelle pour n'importe quel système à plusieurs électrons. Si la fonctionnelle $F[\rho(\vec{r})]$ est connue, alors, il sera relativement facile d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné. Malheureusement, le théorème de **Hohenberg et Kohn** ne donne aucune indication sur la forme de $F[\rho(\vec{r})]$.

II.1.5.3. Les équations de Kohn-Sham

La théorie de Kohn-Sham [7] est basée sur l'hypothèse qu'il est possible de reproduire la densité de l'état fondamental d'un système de N particules en interaction par un système auxiliaire constitué de particules indépendantes. Le système réel constitué d'électrons en interaction est remplacé par un ensemble de particules fictives et indépendantes évoluant dans un potentiel effectif.

Pour le système fictif, les théorèmes de **Hohenberg** et **Kohn** s'appliquent également. La fonctionnelle de la densité $F[\rho(\vec{r})]$ pour le système interactif peut être exprimée par l'expression suivante :

$$F[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II-11})$$

$T_0[\rho(\vec{r})]$: L'énergie cinétique du gaz d'électrons non interagissant.

$E_H[\rho(\vec{r})]$: Le terme de Hartree.

$E_{xc}[\rho(\vec{r})]$: Énergie d'échange-corrélation est une fonctionnelle additionnelle qui décrit l'interaction interélectronique.

$V_{ext}[\rho(\vec{r})]$: inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux.

Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange et corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$.

L'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham est de la forme suivante:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}), i=1, \dots, N \quad (\text{II-12})$$

Où le potentiel effectif est de la forme :

$$V_{eff} = V_{ext} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc} \quad (\text{II-13})$$

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

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta[\rho(\vec{r})]} \quad (\text{II-14})$$

Et la densité est donnée par une somme de l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II-15})$$

Les équations (II.12) correspondent aux équations de *Kohn et Sham* et doivent être résolues de façon auto-cohérente, en débutant à partir d'une certaine densité initiale, un potentiel $V_{eff}(\vec{r})$, est obtenu pour lequel l'équation (II.11) est résolue et une nouvelle densité électronique est alors déterminée. A partir de cette nouvelle densité, un nouveau potentiel effectif peut être calculé. Ce processus est répété de façon auto-cohérente jusqu'à ce que la convergence soit atteinte, jusqu'à ce que la nouvelle densité électronique soit égale ou très proche de la précédente (correspondant au critère de convergence fixé).

II.1.5.4. Résolution de l'échange et de corrélation

Pour pouvoir appliquer la DFT, il nous faut maintenant une approximation pour le terme d'échange et de corrélation, qui est le dernier terme pour lequel nous ne connaissons pas d'expression en fonction de la densité ou des orbitales. La recherche d'approximation précise pour l'échange et la corrélation est toujours d'actualité et nous ne présentons ici que des fonctionnelles standards, qui ont déjà été largement utilisées

II.1.5.4. 1.Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (Local Density Approximation ; *LDA*) repose sur l'hypothèse que les termes d'échange- corrélation ne dépendent que de la valeur locale de $\rho(\mathbf{r})$; c'est-à-dire qu'elle traite un système non homogène comme étant localement homogène. L'énergie d'échange-corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II-16})$$

$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$: représente l'énergie d'échange - corrélation d'un gaz d'électron uniforme.

Pour les systèmes magnétiques, la LDA doit être étendue à l'Approximation de la Densité Locale de Spin (*LSDA* : Local Spin Density Approximation), où l'énergie d'échange et de corrélation est une fonctionnelle des deux densités de spin haut et spin bas :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II-17})$$

La *LDA* suppose que la fonctionnelle ε_{xc} est purement locale. Cette énergie est divisée en deux termes :

$$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II-18})$$

Où ε_x est l'énergie d'échange et ε_c est l'énergie de corrélation. La fonctionnelle ε_{xc} peut être constante. Elle est généralement déterminée par des procédures de paramétrage comme celles de Wigner [10], Ceperly et Alder [11], Perdew et Zunger [12], Kohn et Sham [7], Hedin et Lundqvist [13], et Perdew et Wang [14].

II.1.5.4. 2.L'approximation du gradient généralisé (GGA)

Dans plusieurs cas, la *LDA* a donné des résultats fiables, mais dans d'autres cas elle a présenté des contradictions avec les résultats expérimentaux. La plupart des corrections qui ont été

introduites à la LDA reposent sur l'idée qui consiste à tenir en compte les variations locales de la densité.

Pour cette raison le gradient de la densité électronique a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé (*GGA* ; generalized Gradient Approximations), dans laquelle l'énergie d'échange et de corrélation est une fonction de la densité électronique et son gradient s'écrit :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) f_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II-19})$$

Où $f_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]$: est une fonction de la densité locale et du gradient de la densité.

Les paramétrisations utilisées pour la GGA sont différentes. Parmi elles celles de Perdew et al. (1992) [15], et Perdew et al. (1996) [16]. Il existe plusieurs versions de la GGA dont les plus utilisées sont celles de Perdew et Wang [17] et Perdew [18].

II.1.5.5. Résolution des équations de Kohn-Sham

Pour résoudre les équations de Kohn-Sham, il faut choisir une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales, appelée orbitales de Kohn-Sham (KS) :

$$\psi_i(\mathbf{k}, r) = \sum C_{ji} \phi(k, r) \quad (\text{II-20})$$

où les $\phi(k, r)$ sont les fonctions de base et les C_{ji} les coefficients de développement. La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients C_{ji} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de *Brillouin* permet de simplifier les calculs.

Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto cohérent illustré par l'organigramme de la figure (II.1). Ceci est réalisé en injectant la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \epsilon_i S) = 0 \quad (II-21)$$

La nouvelle densité de charge ρ_{out} est en suite construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées ((II-12). Dans le cas du non convergence des calculs, on mélange les densités de charges ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (II-22)$$

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

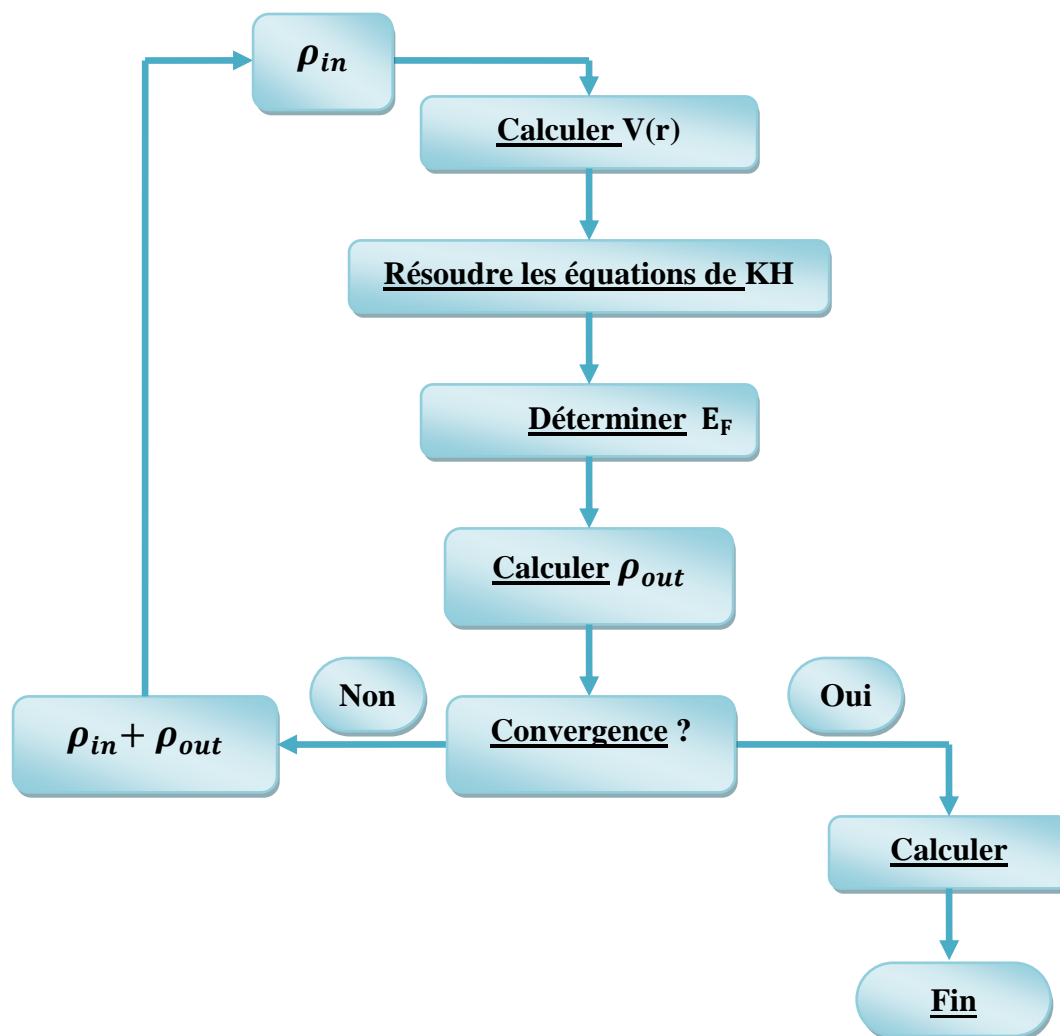


Figure (II.1) : Cycle auto cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

II.2. Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (FP-LAPW)

II.2.1. Introduction

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

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

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

- Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [19],[20] utilisables, par exemple, pour les bandes «d» des métaux de transition.
- Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) [20],[21] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples.
- Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [22] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [23],[24] applicables à une plus grande variété de matériaux.

Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [25] : Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales «Muffin-Tin» linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

II.2.2. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

La méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave) correspond à une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [22],[26],[27]. Rappelons en premier lieu les bases de la méthode APW.

II.2.2.1. La méthode des ondes planes augmentées (APW)

Slater expose la méthode APW (Augmented Plane Wave) dans son article [26]. Il introduisit en 1937 des ondes planes augmentées (APW) comme des fonctions de base pour résoudre les équations à un électron, qui correspondent aujourd'hui aux équations de Kohn-Sham.

Dans le schéma de l'APW, la cellule primitive est divisée en deux types de régions :

- Des sphères (MT) concentrées autour de tous les emplacements atomiques constitutifs et de rayons R_α .
- Une région interstitielle restante.

Au voisinage du noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme «Muffin-Tin » (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon R_α . Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle figure (II.2).

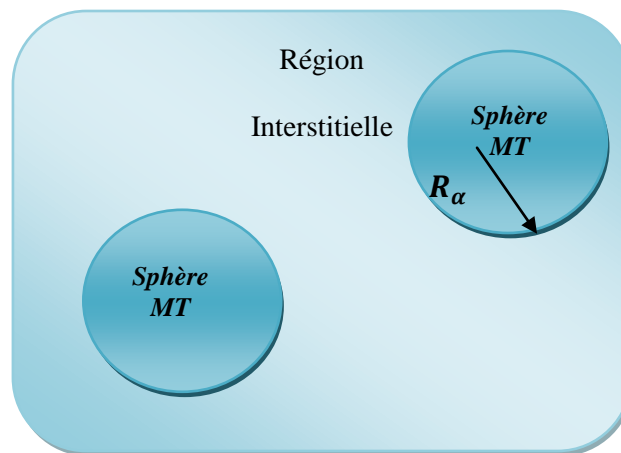


Figure (II.2): Représentation de la partition de l'espace selon la méthode APW
Région « Muffin-Tin », Région interstitielle

Ainsi la fonction d'onde est de la forme :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.23})$$

Où : R_α est le rayon de la sphère MT.

Ω : est le volume de la cellule.

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

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

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II.24})$$

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

E_l est l'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales définies par (II.24) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [27] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (\text{II.25})$$

Où U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 . Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (II.25) et en l'intégrant par parties.

Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_l est une valeur

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

Pour assurer la continuité de la fonction $\varphi(\mathbf{r})$ à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ces coefficients sont ainsi exprimés par l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|\mathbf{K} + \mathbf{g}| R_\alpha) Y_{lm}^*(\mathbf{K} + \mathbf{G}) \quad (\text{II.26})$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergie E_l sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APW). Les fonctions APW sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_l . En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice G . Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point \mathbf{k}) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (II.26). En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_l(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [28] et par Andersen [25]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\varphi(\mathbf{r})$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}(r)$, donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

II.2.2.2. Principe de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)

Dans la méthode LAPW, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode APW (II.25) et la fonction $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (\text{II.27})$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPW) de la méthode FP-LAPW :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.28})$$

Où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction $\dot{U}_l(r)$ et sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. En effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW constituées d'une seule fonction radiale. Par conséquent, la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée $\dot{U}_l(r)$ et de l'énergie E_l .

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l)\dot{U}_l(E, r) + O((E - E_l)^2) \quad (\text{II.29})$$

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

La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit, elle, les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E-E_i)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E-E_i)^4$. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul E_i , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée $\dot{U}_l(r)$ sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode LAPW.

Takeda et Kubet de [29] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs $(N-1)$ dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre E_{li} de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode LAPW standard pour $N=2$ et E_{l1} proche de E_{l2} , tandis que pour $N>2$ les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh [30] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de Cutoff des ondes planes.

II.2.2.3. Les rôles des énergies de linéarisation (E_l)

Les fonctions U_l et \dot{U}_l sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère MT. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même l , et, par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que le non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de E_l . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier E_l .

La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et, dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible.

Finalement, il faut remarquer que les divers E_l devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique, E_l doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même l .

II.2.2.4. Développement en orbitales locales

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [27]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales 4f [31], [32] et les métaux de transition [33], [34]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui de cœur. Pour pouvoir remédier cette situation on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

II.2.2.4.1. La méthode LAPW+LO

Le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. Singh [30] a donné ces orbitales, notées « LO » sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une des de ces fonctions:

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.30})$$

Où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction $\hat{U}_l(r)$ et sont de même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} définis précédemment.

Une orbitale locale est définie pour un l et un m donnés et également pour un atome donné (dans la cellule unitaire, tous les atomes étant considérés et non seulement les atomes inéquivalents). Ces orbitales locales peuvent également être utilisées au-delà du traitement des états de semi-cœur pour améliorer la base vis-à-vis des bandes de conduction. Cette amélioration de la méthode LAPW est à l'origine du succès de la méthode de linéarisation basée sur la méthode LAPW dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode originelle à une catégorie de composés beaucoup plus large.

II.2.2.4.2. La méthode APW+lo

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

Sjösted, Nordström et Singh [35] ont apporté une amélioration en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. Cette méthode est appelée « APW+lo » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme l'était la méthode LAPW+LO) et qui ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle de nécessaire dans le cadre de la méthode APW. Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant $U_l(r)$ pour une énergie E_l fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Mais du fait qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

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

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

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})r} & r > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{II.31})$$

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

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{II.32})$$

Dans un calcul, une base mixte LAPW et APW+lo peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre l . En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états 3d des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base APW+lo et le reste avec une base LAPW [36].

II.2.2.5. Le concept de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves (FP-LAPW)) [37] aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom « Full-Potential ».

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

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{\mathbf{K}} V_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}r} & r > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm} & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{II.33})$$

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

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_K \rho_K e^{iKr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.34})$$

II.2.2.6. Le code de calcul Wien2k

Dans cette thèse, nous avons utilisé la méthode FP-LAPW, implémentée dans le code **Wien2k**. Le code **Wien2k** consiste en différents programmes indépendants figure (II.3) qui sont liés par C. Shell Script

NN : C'est un programme qui donne les distances entre plus proches voisins, qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère.

LSTART : Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales

SYMMETRY : Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

KGEM : Il génère une maille k dans la zone de Brillouin.

DSTART : Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

Alors un cycle self consistant est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes.

LAPW0 : Génère le potentiel pour la densité.

LAPW1 : Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

LAPW2 : Calcul les densités de valence pour les vecteurs propres.

LCORE : Calcul les états du cœur et les densités.

MIXER : Mélange les densités d'entrée et de sortie.

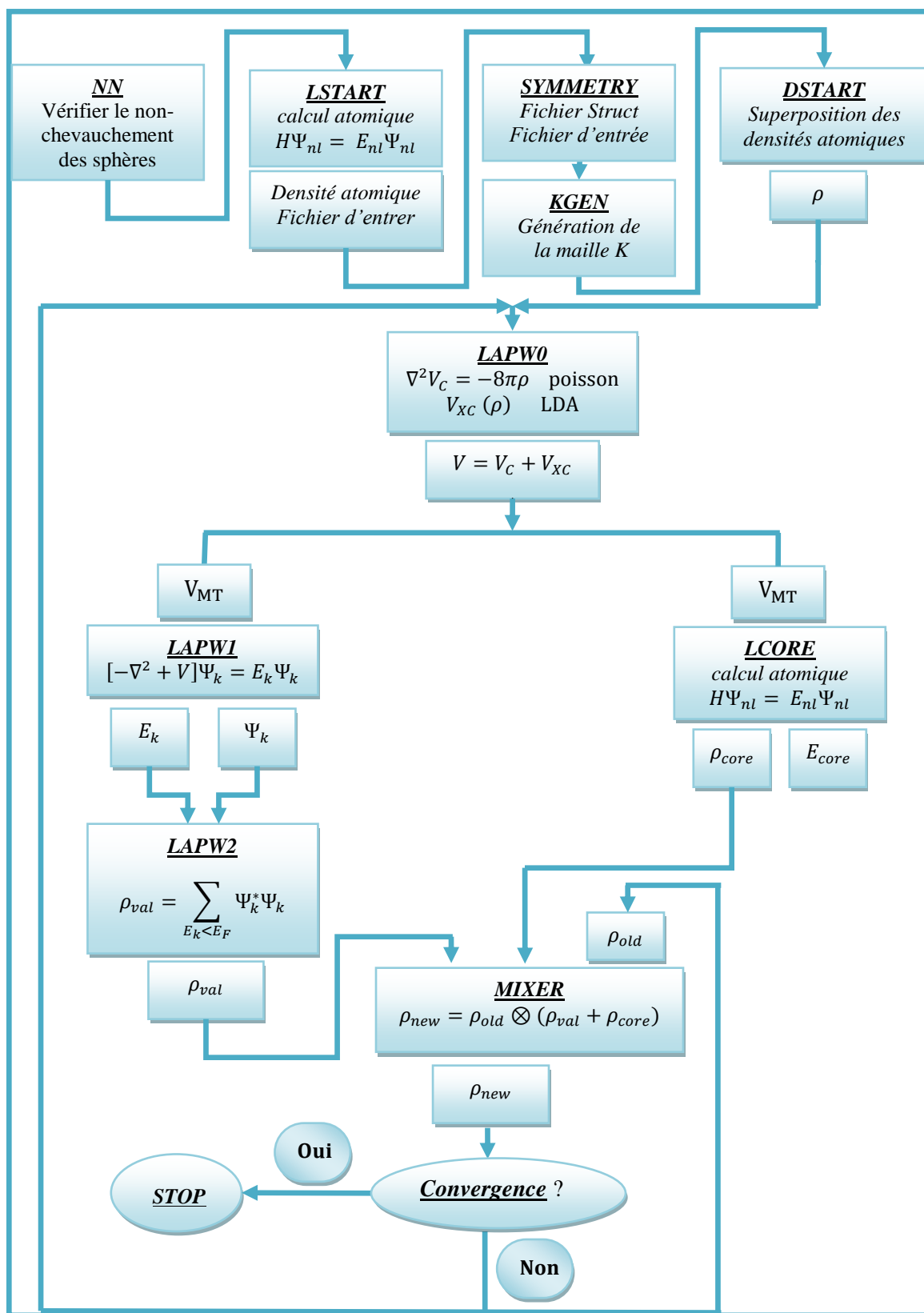


Figure (II.3) : Structure du code Wien2k

Références

- [1] E. Schrödinger, Ann.phys,79, 489, (1926); E. Schrodinger, Ann.Phys.,79, 361,(1926).
- [2] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, 457 (1927).
- [3] D. R. Hartree, Proc. Combridge Philos. Soc. 24, 89, (1928).
- [4] V. Fock, Z. Phys .61,126(1930) ; ibid 62,795(1930).
- [5] N.Richard, CEA/DAM-Direction Ile de France (2002).
- [6] P. Hohenberg and W. Kohn Inhomogeneous Electron Gas Phys. Rev. 136: B, 864 (1964).
- [7] W. Kohn and L.J. Sham Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects Phys. Rev. 140 : A, 1133 (1965).
- [8] L.H. Thomas, Proc. Cambridge Philos. Soc. 23, 542 (1927).
- [9] E. Fermi, Z. Phys. Rev. 53, (1951).
- [10] E. Wigner, , Phys. Rev. 46, (1934). 1001
- [11] D. M. Ceperly and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, (1980). 566.
- [12] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, (1981). 5048.
- [13] L. Hedin and B. Lundqvist, J. Phys. C 4, (1971). 2064.
- [14] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 45, 13244 (1992)
- [15] J. P. Perdew , J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pedreson, D. J. Singh and C. Fiolhais, Phys. Rev. B 46, (1992). 6671
- [16] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, (1996). 3865
- [17] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 33, (1986). 8800.
- [18] J. P. Perdew in ‘Electronic Structure of Solids’, Academie Verlag, Berlin, 11(1991).
- [19]F. Bloch, Z. Phys. 52, 555(1928).
- [20]J.C. Slater, « Quantum Theory of Molecules and Solids », V2, Ch. 8 (1965).
- [21]C. Herring, Phys. Rev. 57, 1169 (1940).
- [22]J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).

- [23]J. Koringa, Physica 13, 392 (1947).
- [24]F.S. Ham, B. Segall, Phys. Rev. 124, 1786 (1961).
- [25]O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [26]J.C. Slater, Advances in Quantum Chemistry 1, 35 (1964).
- [27]T.L. Loucks, « The Augmented Plane Wave Method », Benjamin, New York (1967).
- [28]D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5, 2041 (1975).
- [29]T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F 5, 661 (1979).
- [30]D. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991).
- [31]D. J. Singh, Phys. Rev. B 44, 7451 (1991).
- [32]S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B 42, 8858 (1990).
- [33]D. J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B 43, 1441 (1991).
- [34]D. J. Singh, K Schwarz and P. Blaha, Phys. Rev. B 46, 5849 (1992).
- [35]E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, Solid State Commun. 114, 15 (2000).
- [36]G.H.K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordström, Phys. Rev. B. 64, 195134 (2001).
- [37]D. R Hamann, Phys. Rev. Lett. 212, 662 (1979).

Chapitre III

Résultats et discussions

III.1. Détails de calcul:

Nous avons effectué nos calculs en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées FP-LAPW implémentée dans le code Wien2k [1]. La base de fonction d'onde utilisée est mixte, fonctions atomiques et ondes planes. Dans cette méthode, la maille est divisée en deux types de région, les sphères atomiques (dite sphères de muffin tin), centrées sur les noyaux, et la région interstitielle, située entre les sphères. Dans les sphères de muffin tin, la fonction d'onde est remplacée par une fonction atomique, alors que dans la région interstitielle, elle est décrite par des ondes planes. D'un point de vue physique, ceci veut dire que tous les électrons (de cœur et de valence) sont considérés dans le calcul et qu'il n'est pas fait d'approximation sur le potentiel autour des noyaux. Il s'agit donc d'une méthode dite « tous électron » et « potentiel complet ». C'est pour cette raison que cette approche est l'une des plus précises disponibles à ce jour. Le potentiel d'échange et de corrélation est traité dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé (PBE-GGA) tel que développé par Perdew, Burk et Ernzerhof [2] et l'approximation TB-mBJ.

La fonctionnelle de Tran et Blaha [3] notée TB-mBj est une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson. Cette dernière a prouvé rapidement son efficacité par rapport aux modes de calculs le plus souvent utilisés tel que la LDA [4] ou la PBE-GGA [2]. Tran et Blaha proposent une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson [5] sous la forme :

$$v_x^{TB-mBJ}(r) = cv_x^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t(r)}{\rho(r)}} \quad (\text{III.1})$$

La modification principale se trouve au niveau de l'apparition du paramètre c dans la formule de la fonctionnelle. Notons que si on prend $c=1$ on retombe sur la fonctionnelle de Becke et Johnson [5].

Ce paramètre c a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne de $\frac{|\nabla\rho(r)|}{\rho(r)}$.

La forme proposée pour c est:

$$c = A + B \sqrt{\frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{1}{2} \left[\frac{|\nabla\rho^\uparrow(r)|}{\rho^\uparrow(r)} + \frac{|\nabla\rho^\downarrow(r)|}{\rho^\downarrow(r)} \right] d^3r} \quad (\text{III.2})$$

A et B sont deux paramètres libres, V_{cell} le volume de la cellule unitaire du système, la minimisation de l'erreur sur les gaps donne : $A = -0.012$ sans unités et $B = 1.023 \text{ bohr}^{1/2}$.

Dans la méthode FP-LAPW, les paramètres les plus importants qui doivent être raffinés pour décrire parfaitement les systèmes étudiés sont :

Les rayons de muffin-tin (R_{mt}), donnés en unités atomiques (rayon de Bohr) ;

Le paramètre de coupure $R_{MT}K_{max}$ où R_{MT} est le plus petit rayon de la sphère MT, K_{max} est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propre.

G_{max} : la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en onde plane de la densité de charge.

Le nombre de points k considéré dans la zone irréductible de Brillouin.

Pour déterminer les bonnes valeurs de ces paramètres, nous avons procédé à une multitude de tests de convergence pour les quatre composés $ZnGa_2Se_4$, $ZnGa_2Te_4$, $ZnIn_2Se_4$ et $ZnIn_2Te_4$ en utilisant l'approximation PBE-GGA. En premier lieu nous avons varié l'énergie totale en fonction du nombre de points k utilisés dans la zone irréductible de Brillouin et en second lieu, avec le paramètre de coupure $R_{MT}K_{max}$.

Dans nos calculs, nous avons traité les états Zn ($1s^2 2s^2 2p^6 3p^6$), Ga ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$), In ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$), Se ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$), Te ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$) comme étant des états de cœur et les états Zn ($4s^2 3d^{10}$), Ga ($3d^{10} 4s^2 4p^1$), In ($4d^{10} 5s^2 5p^1$), Se ($4s^2 3d^{10} 4p^4$), Te ($5s^2 4d^{10} 5p^4$) comme étant des états de valence.

L'ensemble des paramètres utilisés pour nos calculs effectués sur les composés $ZnGa_2Se_4$, $ZnGa_2Te_4$, $ZnIn_2Se_4$ et $ZnIn_2Te_4$ est rassemblé dans le Tableau (III. 1).

Les Composés	R _{mt}	R _{MT} K _{max}	Nombre de points spéciaux k	G _{max}
ZnM ₂ X ₄ (M=Ga, In X= Se, Te)	Zn (2.1) Ga (2.0) In (2.3) Se (2.2) Te (2.0)	07	1000	12

Tableau (III.1): Paramètres utilisés dans nos calculs pour les composés ZnM_2X_4
(M = Ga, In et X = Se, Te).

III.2. Optimisation des Propriétés structurales

L'étude des propriétés structurales est essentielle pour déterminer les paramètres de structure du matériau, à savoir ses paramètres de maille a et c , son module de compression B_0 et sa dérivée B' , elle permet également de prédire la phase du matériau la plus stable à travers les valeurs des énergies à l'état d'équilibre. Plusieurs types de calcul *ab-initio* ont déjà montrés que l'énergie totale d'un solide dans différentes structures atomiques peut être calculée assez précisément par l'approximation GGA. Il est possible de déterminer l'énergie la plus basse par le calcul de l'énergie totale pour différentes structures possibles.

Les composés ZnM_2X_4 ($M = Ga, In$ et $X=Se, Te$) cristallisent dans la structure defect chalcopyrite (DC) ou dans la structure defect famatinitite (DF) avec un groupe d'espace $\bar{I}4$ et $\bar{I}42m$ respectivement. Dans la structure DC, les atomes $2Zn, 2M^1, 2M^2$ et $8X$ occupent les positions suivantes : $(0, 0, 0), (0, 0, 0.5), (0, 0.5, 0.25)$ et (x, y, z) , respectivement et dans la structure DF, les atomes $2Zn, 4M$ et $8X$ occupent les positions suivantes : $(0, 0, 0), (0, 0.5, 0.25)$ et (x, x, z) respectivement avec x, y, z sont les positions des paramètres internes. Pour déterminer les paramètres structuraux de ces composés, nous avons optimisé en premier lieu les paramètres internes x, y et z en utilisant la procédure mini (méthode qui fait partie de la norme du code WIEN2K). Par la suite nous avons optimisé le rapport c/a à volume constant, Finalement, nous avons utilisé nos valeurs trouvées (le rapport c/a et les paramètres internes x, y et z) pour calculer l'énergie totale du système pour différentes valeurs du volume. Les résultats obtenus sont ensuite ajustés à l'équation d'état de Murnaghan qui est donnée par l'expression suivante [6]:

$$(V) = \frac{B_0 V}{B'_0} \left[\frac{(V_0/V)^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right] + E_0 - \frac{V_0 B_0}{B'_0 - 1} \quad (III.3)$$

E_0 : représente l'énergie de l'état fondamental correspondant au volume V_0 , et V_0 est le volume de l'état fondamental. La constante du réseau à l'équilibre est donnée par le minimum de la courbe $E_{tot}(V)$.

B : le module de compressibilité est déterminé par l'équation suivante :

$$B_0 = V \frac{d^2E}{dV^2} \quad (\text{III.4})$$

B': la dérivée du module de compressibilité :

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

Les paramètres structuraux à l'équilibre, ont été déterminés en utilisant l'approximation PBE-GGA. Dans les figures (III.1, 2, 3,4), nous représentons la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés ZnGa_2Se_4 , ZnGa_2Te_4 , ZnIn_2Se_4 et ZnIn_2Te_4 respectivement dans les deux structures defect chalcopyrite (DC, $\bar{I}4$) et defect famatinitite (DF, $\bar{I}42m$). D'après ces figures nous remarquons que les composés ZnGa_2Se_4 et ZnIn_2Se_4 sont plus stables dans la structure DF et les composés ZnGa_2Te_4 et ZnIn_2Te_4 sont plus stables dans la structure DC. Dans les tableaux (III. 2) et (III. 3), nous avons rassemblé toutes les grandeurs à l'équilibre telles que la constante du réseau a , le rapport c/a , les paramètres internes x , y et z , le module de compressibilité B_0 et sa dérivé B' calculées de façon *ab initio*. Nous avons aussi inclus dans ces tableaux les valeurs expérimentales et théoriques afin de faciliter la comparaison. Les résultats obtenus des paramètres du réseau a et c , le module de compressibilité B_0 et les paramètres internes x , y et z sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux et théoriques.

Une comparaison est donnée en pourcentage par l'erreur relative:

$$a_{\%} = \frac{a_{exp} - a_{cal}}{a_{exp}} \cdot 100 \quad (\text{III.6})$$

Nous remarquons, que les paramètres du réseau (a) à équilibre obtenus par l'approximation PBE-GGA sont légèrement surestimés en comparant avec les valeurs expérimentales [10, 12, 13,16]. Avec une différence d'ordre 2.09%,1.68% ,1.52 % et 1.10% dans la structure DC et de 1.03%, 1.14%, 2.06% et 2.02% dans la structure DF pour les composés ZnGa_2Se_4 , ZnGa_2Te_4 , ZnIn_2Se_4 et ZnIn_2Te_4 respectivement.

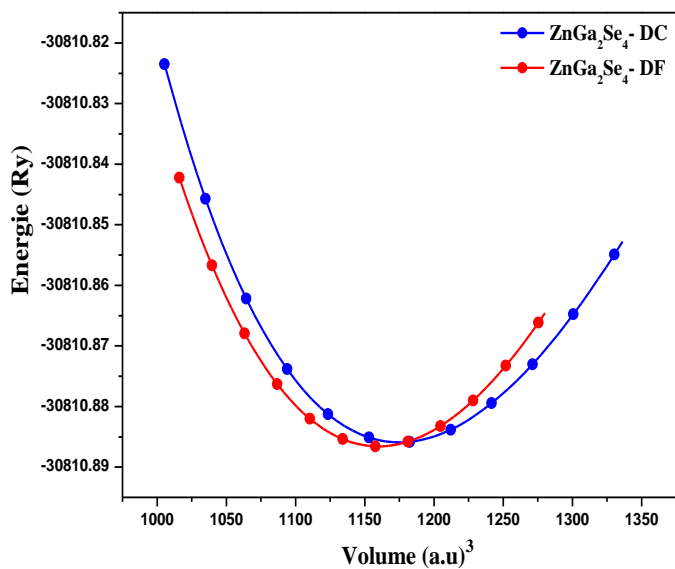


Figure (III.1): Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé ZnGa_2Se_4 dans les structures DC et DF.

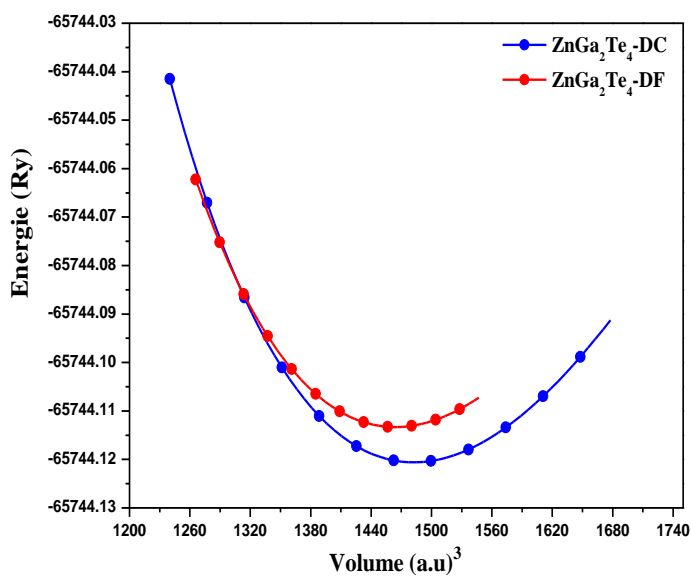


Figure (III.2): Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé ZnGa_2Te_4 dans les structures DC et DF.

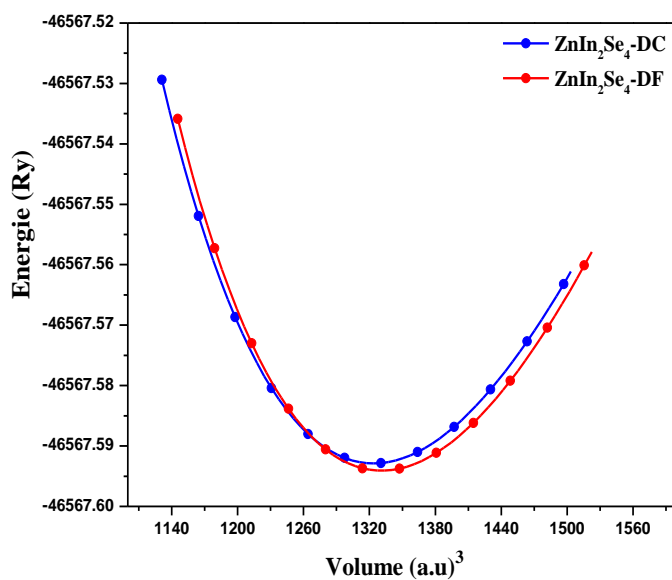


Figure (III.3): Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé ZnIn₂Se₄ dans les structures DC et DF.

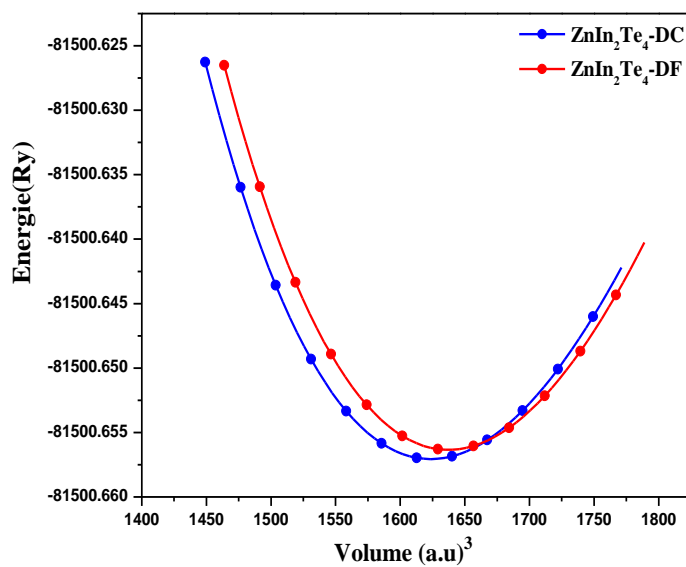


Figure (III.4): Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé ZnIn₂Te₄ dans les structures DC et DF.

A partir des tableaux (III. 2) et (III. 3) nous remarquons que les valeurs des constantes du réseau a et c des quatre composés augmentent lorsque l'atome de galium (Ga) est remplacé par l'atome d'indium (In) et aussi lorsque l'atome de sélénium (Se) est remplacé par un l'atome de tellure (Te). Contrairement au module de compressibilité B_0 qui diminue puisqu'il est inversement proportionnel au paramètre du réseau et il diminue aussi de DF à DC donc ces composés sont plus compressibles dans la structure DC (**Figure III.5**).

La valeur du module de compressibilité diminue dans l'ordre suivant :

$$B_0(\text{ZnGa}_2\text{Se}_4\text{-DF}) > B_0(\text{ZnGa}_2\text{Se}_4\text{-DC}) > B_0(\text{ZnIn}_2\text{Se}_4\text{-DF}) > B_0(\text{ZnIn}_2\text{Se}_4\text{-DC}) > B_0(\text{ZnGa}_2\text{Te}_4\text{-DF}) > B_0(\text{ZnGa}_2\text{Te}_4\text{-DC}) > B_0(\text{ZnIn}_2\text{Te}_4\text{-DF}) > B_0(\text{ZnIn}_2\text{Te}_4\text{-DC}).$$

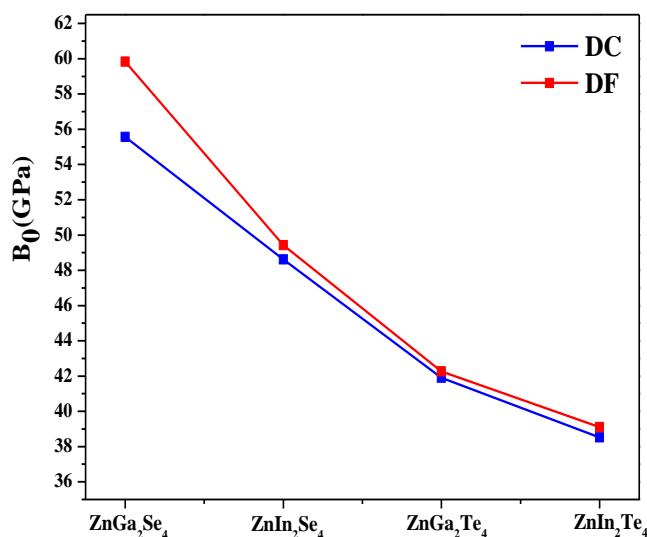


Figure (III.5) : Variation du module de compressibilité B_0 pour les composés ZnM_2X_4 ($M=\text{Ga}, \text{In}$ et $X=\text{Se}, \text{Te}$) dans les structures DC et DF.

	$a(\text{Å})$	c/a	$B_0(\text{GPa})$	B'	x	y	z
$ZnGa_2Se_4$							
Nos calculs (DC)	5.600	1.978	55.57	4.56	0.267	0.238	0.133
Nos calculs (DF)	5.542	2.015	59.84	3.52	0.270	-	0.115
Autres calculs(DC)	5.390 ^a	2.016 ^a	52.00 ^a	4.89 ^a	0.270 ^a	-	0.118 ^a
Autres calculs(DF)	5.380 ^a	2.02 ^a	55.00 ^a	4.89 ^a	0.270 ^a	-	0.118 ^a
Exp	5.496 ^b	1.999 ^b	66.60 ^b	-	0.250 ^c	0.250 ^c	0.125 ^c
	5.485 ^d	2.000 ^d	-	-	-	-	-
	5.511 ^e	1.964 ^e	-	-	-	-	-
$ZnGa_2Te_4$							
Nos calculs (DC)	6.030	1.992	41.90	4.47	0.269	0.232	0.133
Nos calculs(DF)	5.998	2.008	42.27	4.55	0.271	-	0.113
Autres calculs(DC)	5.83 ^a	2.010 ^a	39.00 ^a	4.47 ^a	0.269 ^a	0.242 ^a	0.131 ^a
Autres calculs(DF)	5.83 ^a	2.017 ^a	41.00 ^a	4.36 ^a	0.270 ^a	-	0.115 ^a
Exp	5.93 ^f	1.999 ^f	-	-	0.250 ^c	0.250 ^c	0.250 ^c

^aRef [07], ^bRef [8], ^cRef [9], ^dRef [10], ^eRef [11], ^fRef [12].

Tableau (III.2) : constante du réseau a ; rapport c/a ; paramètres internes x , y , z ; module de compressibilité B_0 et sa dérivé B' pour les composés $ZnGa_2X_4$ ($X=Se, Te$) dans les deux structures DC et DF.

	$a(\text{Å})$	c/a	$B_0(\text{GPa})$	B'	x	y	z
$ZnIn_2Se_4$							
Nos calculs (DC)	5.796	2.010	48.61	4.79	0.264	0.213	0.132
Nos calculs (DF)	5.827	1.982	49.42	4.65	0.263	-	0.107
Exp	5.709 ^g	2.00 ^g	-	-	0.260 ^c	0.220 ^c	0.13 ^c
$ZnIn_2Te_4$							
Nos calculs (DC)	6.200	2.009	38.52	4.87	0.269	0.208	0.134
Nos calculs (DF)	6.256	1.979	39.11	4.18	0.267	-	0.105
Autres calculs(DC)	5.494 ^h	1.98 ^h	41.89 ^h	4.63 ^h	0.248 ^h	0.250 ^h	0.125 ^h
	5.494 ^h	1.98 ^h	41.89 ^h	4.63 ^h	0.248 ^h	0.250 ^h	0.125 ^h
	6.110 ⁱ	2.00 ⁱ	-	-	0.250 ⁱ	0.250 ⁱ	0.125 ⁱ
	6.120 ^j	2.00 ^j	-	-	0.261 ^j	0.221 ^j	0.130 ^j
Exp	6.132 ^k	2.00 ^k	-	-	0.260 ^k	0.24 ^k	0.13 ^k

^gRef [13], ^hRef [14], ⁱRef [15], ^jRef [9], ^kRef [16],

Tableau (III.3) : constante du réseau a ; rapport c/a ; paramètres internes x, y, z ; module de compressibilité B_0 et sa dérivé B' pour les composés $ZnIn_2X_4$ ($X=Se, Te$) dans les deux structures DC et DF.

III.3. Propriétés électroniques :

La compréhension de la structure électronique d'un matériau nécessite l'étude de la structure de bande électronique et La densité d'états partielle et totale (PDOS et TDOS) qui vont nous permettre d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments de ce matériau.

III.3.1. La structure de bande d'énergie

En physique du solide, la théorie des bandes est une modélisation des valeurs d'énergie que peuvent prendre les électrons d'un solide à l'intérieur de celui-ci. De façon générale, ces électrons n'ont la possibilité de prendre que des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles, lesquels sont séparés par des "bandes" d'énergie interdites.

Pour les composés de type ZnM_2X_4 ($M=Ga, In$ et $X=Se, Te$) le calcul des structures de bandes s'effectue dans la première zone de Brillouin suivant les directions de haute symétrie représentées par la figure (III.6).

Nous avons calculé les bandes d'énergies pour les composés ZnM_2X_4 ($M=Ga, In$ et $X=Se, Te$) dans les structures DC et DF en utilisant les deux approximations PBE-GGA et TB-mBJ, nos résultats sont illustrés dans les figures (III.a.b.7,8,9,10) pour les composés $ZnGa_2Se_4$, $ZnGa_2Te_4$, $ZnIn_2Se_4$ et $ZnIn_2Te_4$ respectivement.

D'après ces figures, nous remarquons que les composés $ZnGa_2Se_4$, $ZnIn_2Se_4$ et $ZnIn_2Te_4$ possèdent un gap direct suivant la direction $\Gamma \rightarrow \Gamma$ pour les deux structures DC et DF, ou le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent au point Γ , par contre le composé $ZnGa_2Te_4$ possède un gap indirect suivant la direction $\Gamma \rightarrow H$ pour la structure DC et suivant la direction $\Gamma \rightarrow N$ pour la structure DF, ou Le maximum de la bande de valence se situe au point Γ pour les deux structures DC et DF et le minimum de la bande de conduction se situe au point H pour la structure DC et au point N pour la structure DF.

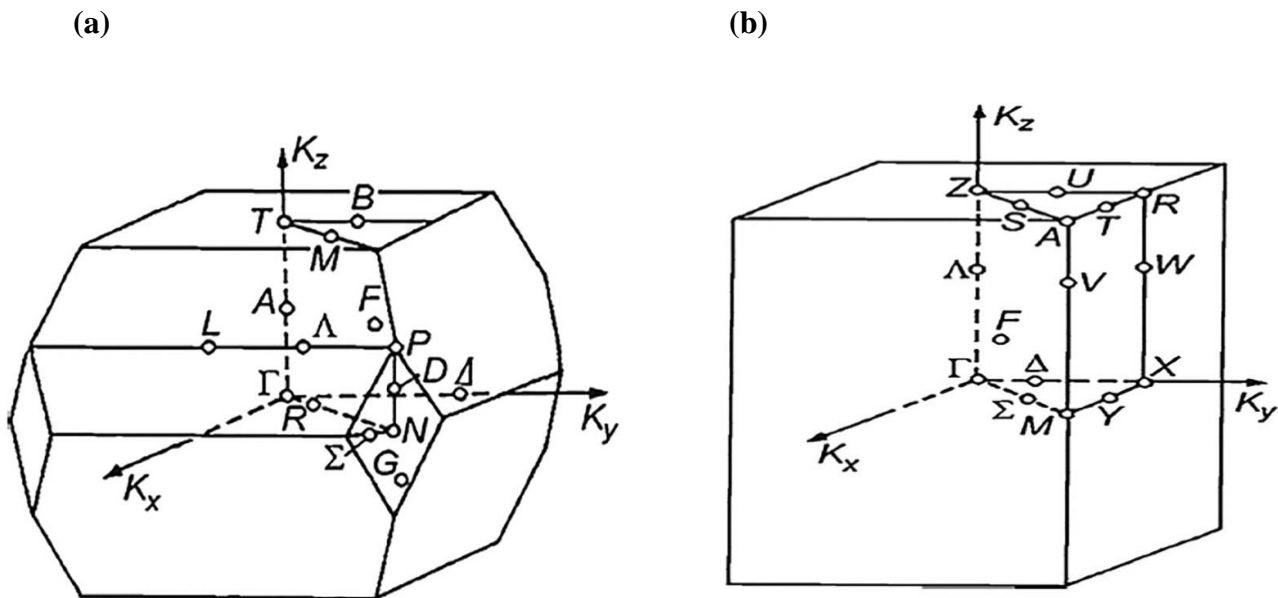


Figure (III.6) : Représentation graphique de la première zone de Brillouin, (a) defect chalcocite (b) defect famatinite [17].

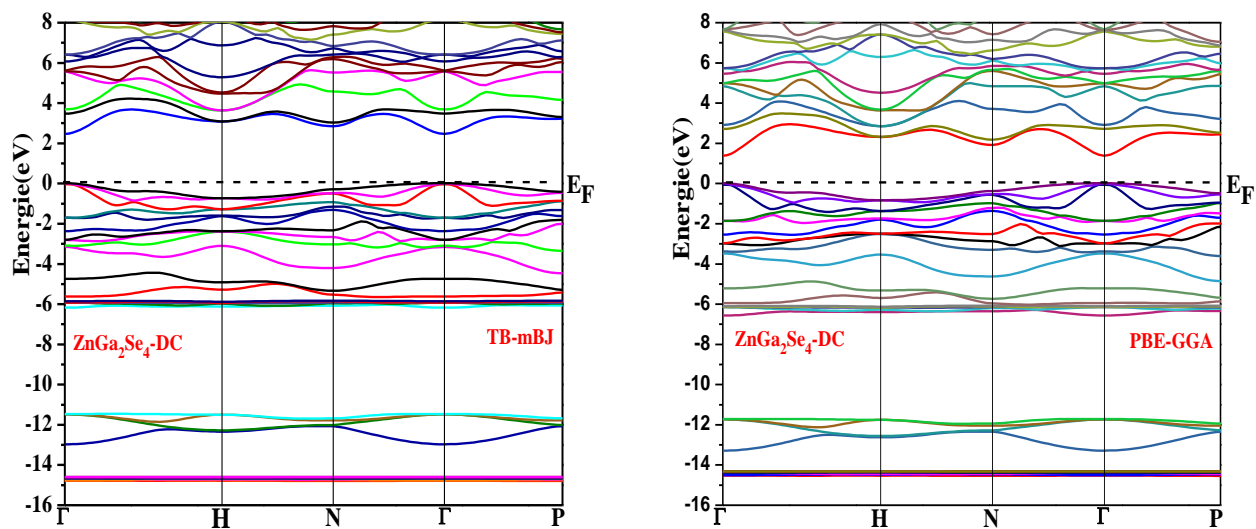


Figure (III.a.7) : Structures de bandes du composé ZnGa_2Se_4 dans la structure DC.

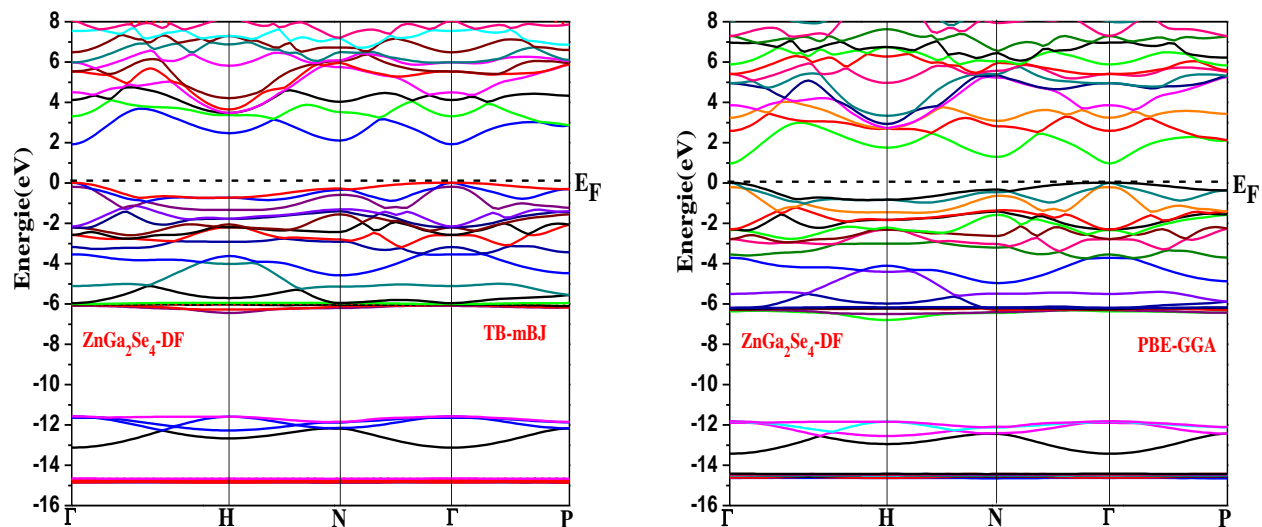


Figure (III.b.7) : Structures de bandes du composé ZnGa_2Se_4 dans la structure DF.

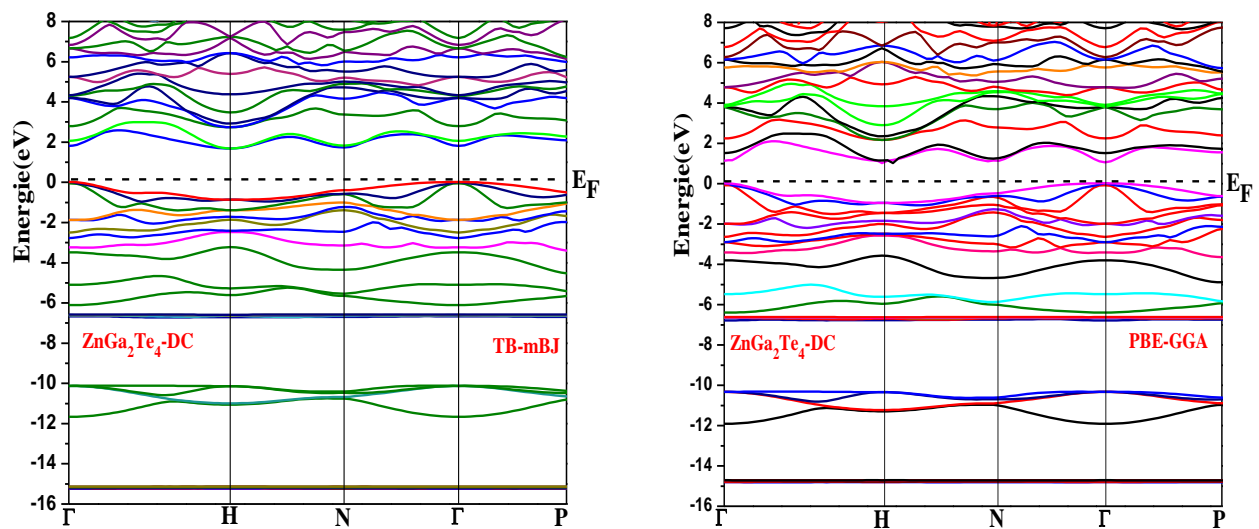


Figure (III.a.8) : Structures de bandes du composé ZnGa_2Te_4 dans la structure DC.

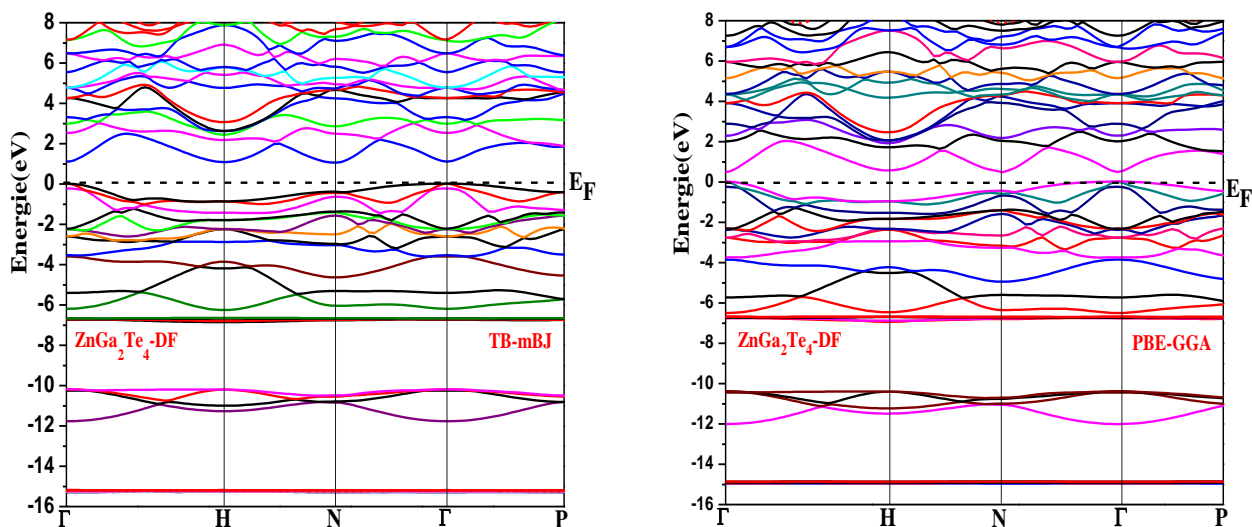


Figure (III.b.8) : Structures de bandes du composé ZnGa_2Te_4 dans la structure DF.

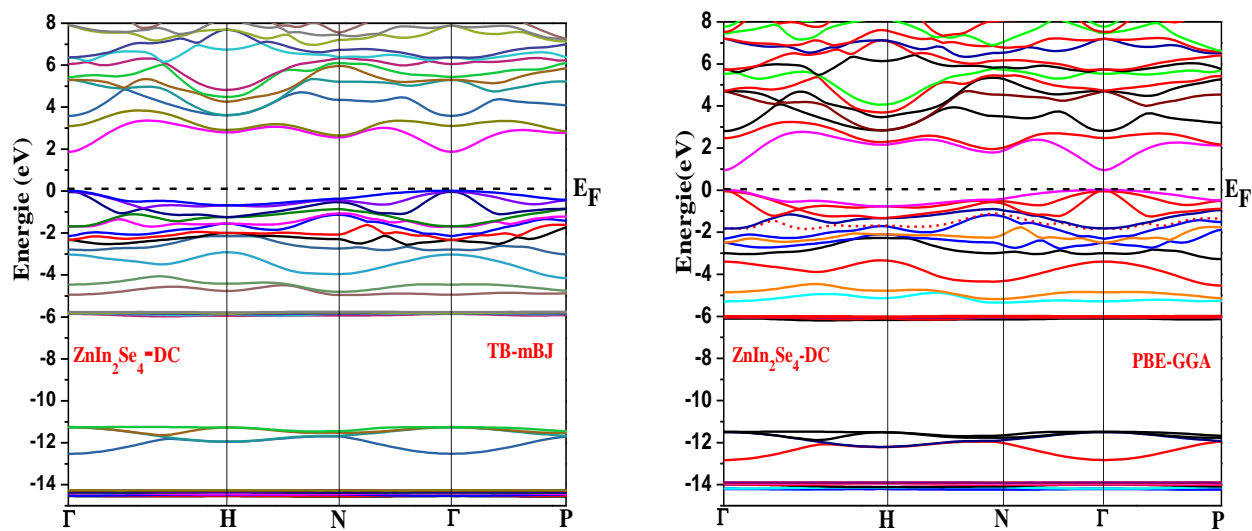


Figure (III.a.9) : Structures de bandes du composé $ZnIn_2Se_4$ dans la structure DC.

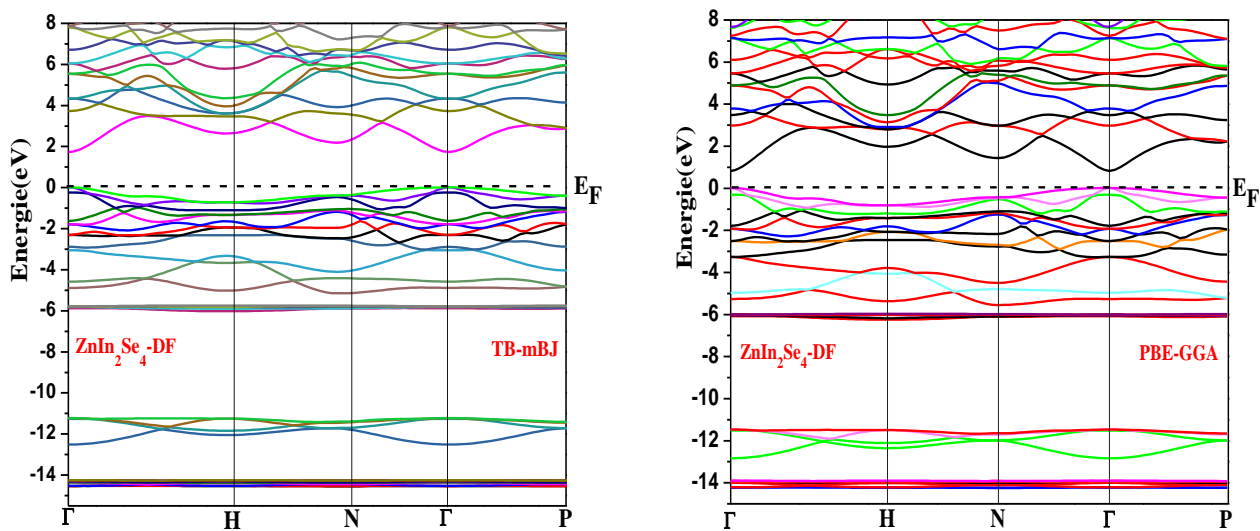


Figure (III.b.9) : Structures de bandes du composé $ZnIn_2Se_4$ dans la structure DF.

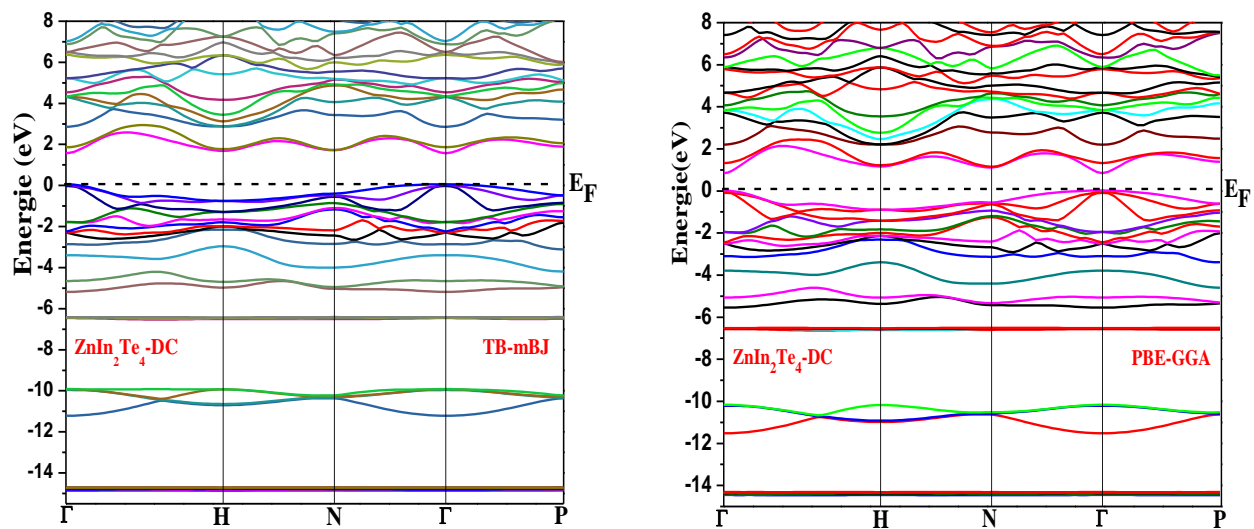


Figure (III.a.10) : Structures de bandes du composé ZnIn_2Te_4 dans la structure DC.

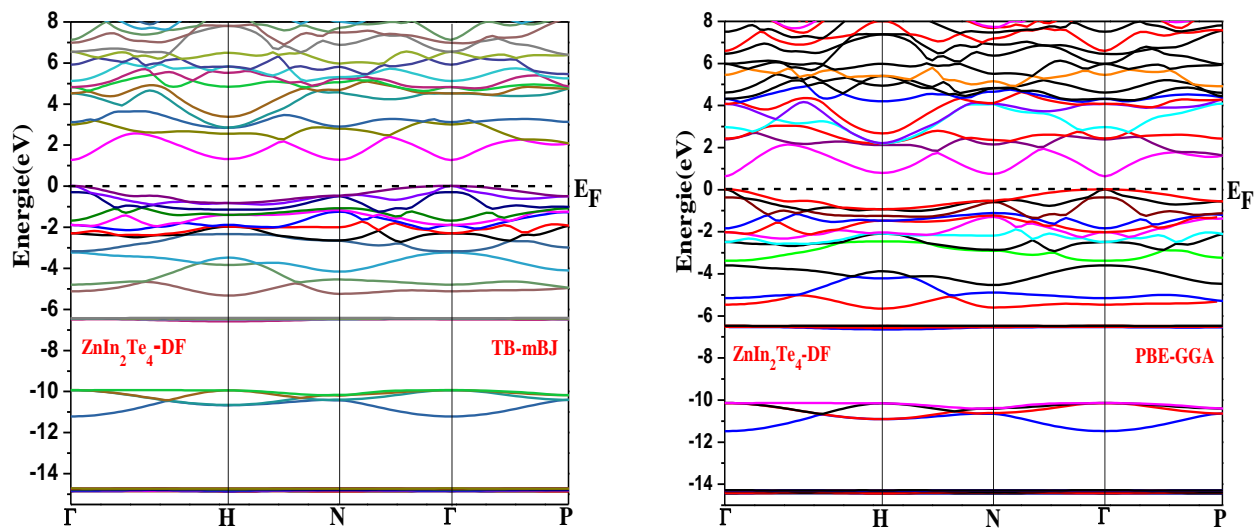


Figure (III.b.10) : Structures de bandes du composé ZnIn_2Te_4 dans la structure DF.

Dans le Tableau (III.4) nous représentons les valeurs des gaps énergétiques directs et indirects pour les composés ZnM_2X_4 (M=Ga, In et X=Se, Te), dans les deux structures DC et DF obtenues par les deux approximations PBE-GGA et TB-mBJ comparées avec d'autres travaux expérimentaux et théoriques.

E_g (eV)	$ZnGa_2Se_4$	$ZnGa_2Te_4$	$ZnIn_2Se_4$	$ZnIn_2Te_4$
<i>Nos calculs</i>				
DC (TB-mBJ)	2.45	1.66	1.85	1.51
DC (PBE-GGA)	1.36	0.99	0.93	0.82
DF (TB-mBJ)	1.90	1.03	1.72	1.26
DF (PBE-GGA)	0.94	0.48	0.84	0.61
<i>Autres calculs</i>				
DC	1.94 ^l	0.53 ^l , 0.94 ^m , 1.61 ^m	-	0.89 ⁿ , 1.20 ⁿ
DF	1.31 ^l	0.21 ^l	-	-
Exp	2.465 ^o , 2.58 ^p	1.35 ^q , 1.37 ^r	[1.68 - 1.92] ^s	[1.40 - 1.90] ^t

^lRef [07], ^mRef [18], ⁿRef [14], ^oRef [19], ^pRef [20], ^qRef [21], ^rRef [12], ^sRef [22-25],
^tRef [13,26-28].

Tableau (III.4) : les valeurs des gaps énergétiques directs et indirects obtenues par les deux approximations PBE-GGA et TB-mBJ pour les composés ZnM_2X_4 (M=Ga, In et X=Se, Te) dans les deux structures DC et DF.

Nous remarquons que les valeurs des gaps d'énergies des quatre composés obtenues par l'approximation (PBE -GGA) sont en bon accord avec les valeurs théoriques des autres travaux, mais ces valeurs sont sous-estimées en comparaison avec les valeurs expérimentales disponibles. Le désaccord avec l'expérience s'explique par une déficience connue de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour les semi-conducteurs et qui consiste en la sous-estimation du gap, c'est dû au fait que cette approximation a des formes simples qui ne permettent pas de reproduire de manière précise le potentiel d'échange et de corrélation.

Par contre les valeurs des gaps calculées par l'approximation TB-mBJ dans la structure DC pour les composés à gap direct (ZnGa_2Se_4 , ZnIn_2Se_4 , ZnIn_2Te_4) sont en bon accord avec les résultats expérimentaux. Le gap trouvé pour le composé à gap indirect (ZnGa_2Te_4) dans la structure DC diffère encore des gaps expérimentaux, cette valeur est surestimée de 0.29 à 0.31 eV.

Les valeurs des gaps obtenues par l'approximation TB-mBJ sont surestimées en comparant avec les valeurs trouvées par l'approximation PBE-GGA avec une différence de 1.09, 0.67, 0.92 et 0.69 eV dans la structure DC et de 0.96, 0.55, 0.88 et 0.65 eV dans la structure DF pour les composés ZnGa_2Se_4 , ZnGa_2Te_4 , ZnIn_2Se_4 et ZnIn_2Te_4 respectivement donc cette approximation apporte une amélioration considérable aux valeurs des gaps énergétiques.

Les valeurs des gaps diminuent de DC à DF de 0.42, 0.51, 0.09 et 0.21 eV pour l'approximation PBE-GGA et de 0.55, 0.63, 0.13, 0.25 eV pour l'approximation TB-mBJ pour les composés ZnGa_2Se_4 , ZnGa_2Te_4 , ZnIn_2Se_4 et ZnIn_2Te_4 respectivement. Donc les composés DC ont un grand gap en comparaison avec les composés DF. Ces valeurs diminuent aussi lorsque l'atome de sélénium est remplacé par l'atome de tellure pour les composés ZnGa_2X_4 (X=Se, Te) et ZnIn_2X_4 (X=Se, Te) (Figures (III.11) et (III.12)).

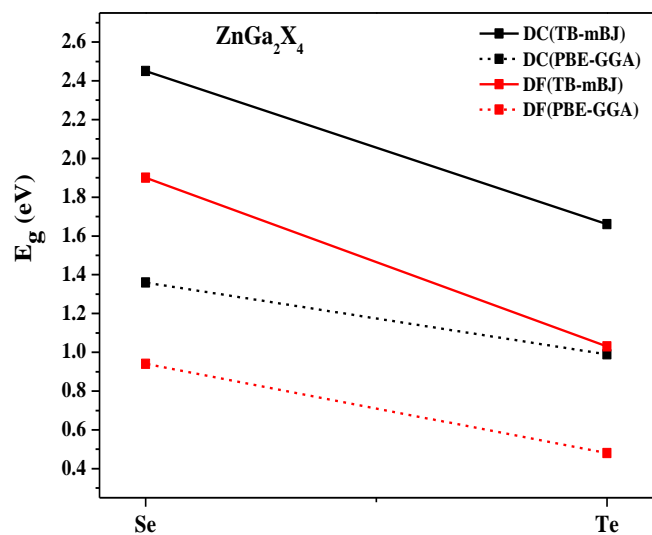


Figure (III.11) : Variation des gaps énergétiques pour les composés $ZnGa_2X_4$ ($X=Se, Te$) dans les structures DC et DF.

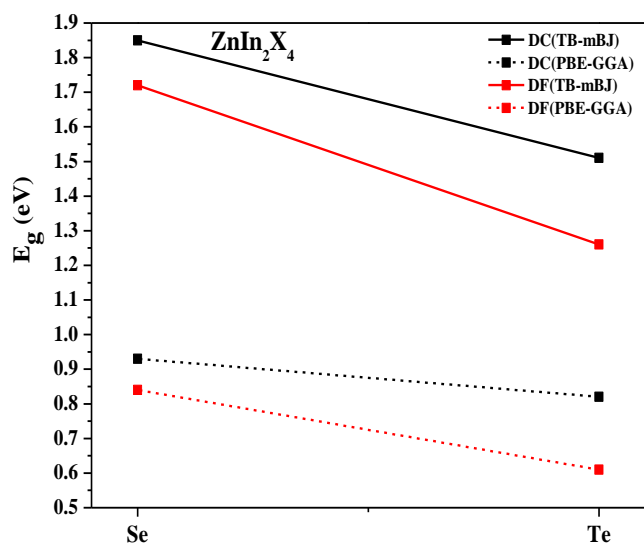


Figure (III.12) : Variation des gaps énergétiques pour les composés $ZnIn_2X_4$ ($X=Se, Te$) dans les structures DC et DF.

III.3.2. La densité d'états

La densité d'états d'un solide peut être définie comme un nombre d'états par unité d'énergie, comme la distribution des états électroniques du système en fonction de l'énergie. Dans un système périodique, les niveaux d'énergie d'un électron sont décrits en termes de fonctions continues $\epsilon_{n,k}$ (ou $\epsilon_n(K)$) qui ont la périodicité du réseau réciproque. Ces fonctions $\epsilon_n(K)$ définissent la structure de bande du solide étudié. L'entier n est un indice discret, appelé indice de bande, et k est une variable continue de l'espace des k (espace réciproque), limitée à la première zone de Brillouin. La densité d'états totale d'un solide est directement liée à sa structure de bande du solide. Elle est définie par [29].

$$N(E) = \sum_n \int_{BZ} \frac{d^3k}{4\pi^3} \delta(E - \epsilon_n(k)), \quad (\text{III.7})$$

Où BZ désigne le volume de la première zone de Brillouin. Pour obtenir des densités d'états locales et partielles, on projette la densité d'états totale (III.7) sur une certaine orbitale d'un atome donné.

La densité d'état comptabilise, le nombre d'états électroniques ayant une énergie donnée. La densité d'état totale permet, par exemple, d'avoir accès aux propriétés de conduction électronique d'un matériau. De plus, pour chaque atome, on définit une sphère de rayon à l'intérieur de laquelle on projette la densité électronique sur des harmoniques sphériques de type s , p , d , ou f . On obtient ainsi les densités d'état partielles qui permettent de déterminer la structure des liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal ou d'une molécule. Les projections de la densité d'état totale dépendent des rayons des sphères sur lesquelles sont projetées les densités d'état partielles et ne donnent donc accès qu'à une information qualitative.

Les calculs des densités d'états totales et partielles obtenus par l'approximation TB-mBJ sont représentés dans les figures (III.a.b.13, 14, 15,16) pour les composés ZnGa_2Se_4 , ZnGa_2Te_4 , ZnIn_2Se_4 et ZnIn_2Te_4 respectivement dans les structures DC et DF. D'après ces figures nous remarquons que les courbes des structures DC et DF se ressemblent avec une légère différence.

Ces Figures, montrent clairement l'existence de trois régions de valence. Dans les structures DC (DF) pour les composés ZnGa_2Se_4 et ZnGa_2Te_4 , ZnIn_2Se_4 et ZnIn_2Te_4 respectivement.

La première région est localisée -14.95 à -14.46eV, -15.37 à -15.11eV, -14.78 à -14.12 eV et -15.17 à -14.69 eV (-14.94 à -14.56eV, -15.41 à -15.11eV, -14.75 à -14.14 eV et -15.02 à -14.58 eV) est dominée par les états 3d-Ga /4d-In.

La seconde région comprise entre -13.07 à -11.35eV, -11.76 à -10.08 eV, -12.57 à -11.14 eV et -11.38 à -9.88 eV (-13.06 à -11.54eV, -11.49 à -10.15eV, -12.60 à -11.16 eV et -11.34 à -9.85eV) est constituée par les états 4s-Se / 5s-Te.

La dernière région près de l'énergie de Fermi est subdivisée en deux sous-bandes. La sous bande de plus basse énergie entre -6.20 à -5.76 eV, -6.77 à -6.50 eV, -6.15 à -5.64 eV et -6.77 à -6.34 eV (-6.37 à -5.88eV, -6.83 à -6.56 eV, -6.06 à -5.63eV et -6.65 à -6.30eV) est dominée par les états 3d-Zn. La deuxième sous-bande à partir de -5.66 à 0 eV, -6.09 à 0 eV, -5.04 à 0 eV et -5.28 à 0 eV (-5.88 à 0 eV, -6.56 à 0 eV, -5.22 à 0 eV et -5.40 à 0 eV) est dominée par les états 4s-Zn, 3p-Zn, 4s-Ga/5s-In, 4p-Ga /5p-In et 4p-Se/5p-Te.

La région de conduction (CB1) située au-dessus du niveau de Fermi est formée principalement des états 4s-Zn, 3p-Zn, 4s-Ga/5s-In et 4p-Ga /5p-In.

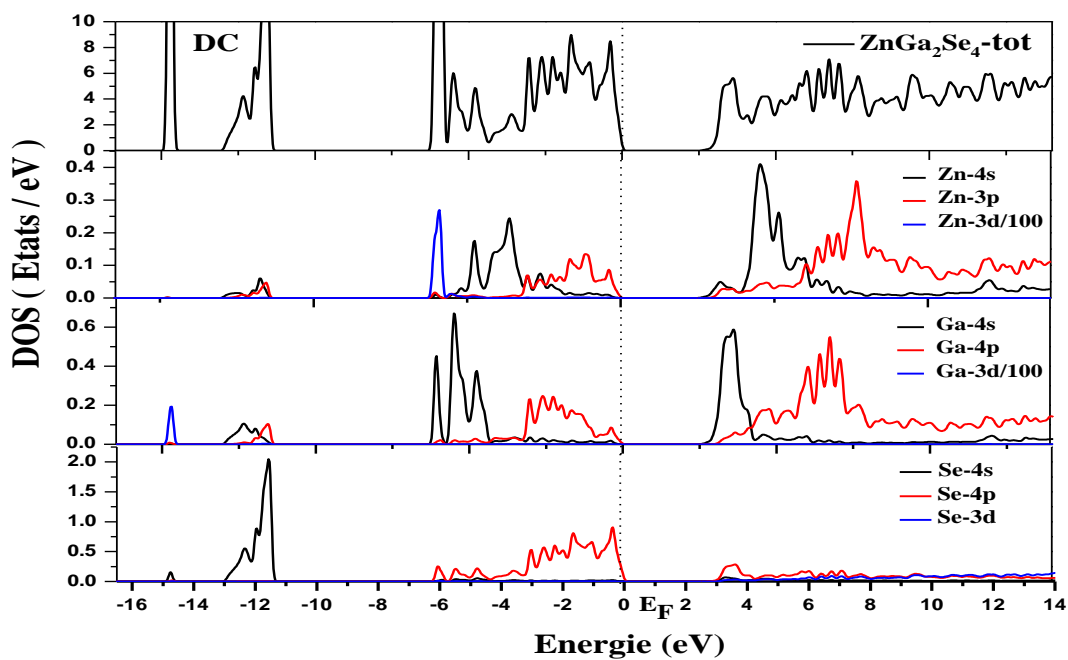


Figure (III.a.13): Densité d'états totale et partielle du composé ZnGa_2Se_4 dans la structure DC.

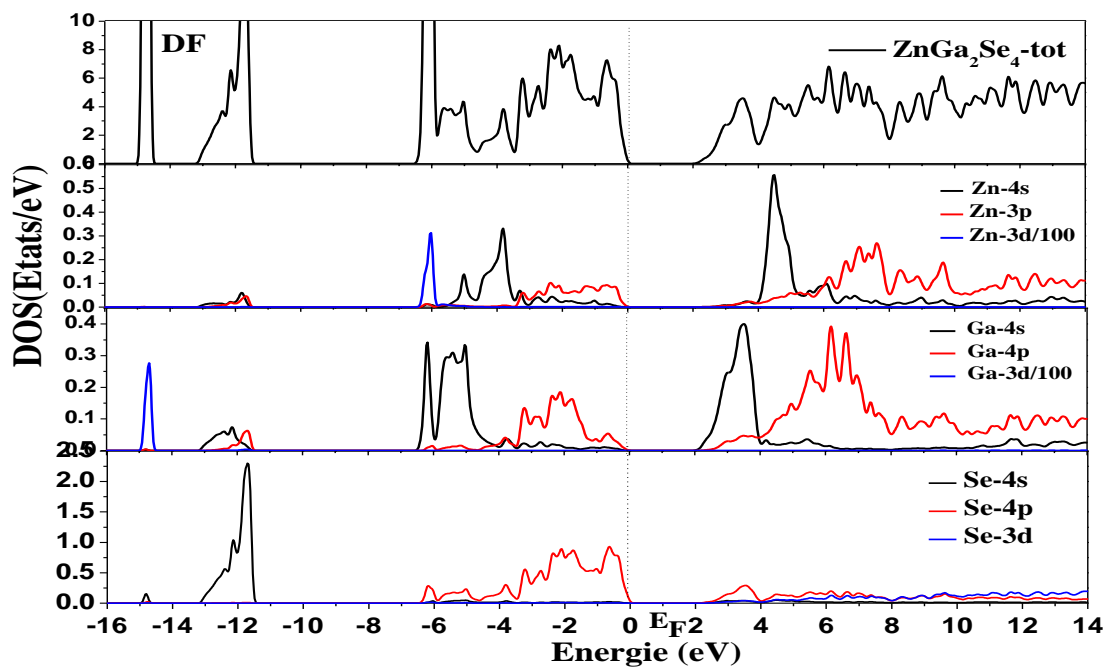


Figure (III.b.13): Densité d'états totale et partielle du composé ZnGa_2Se_4 dans la structure DF.

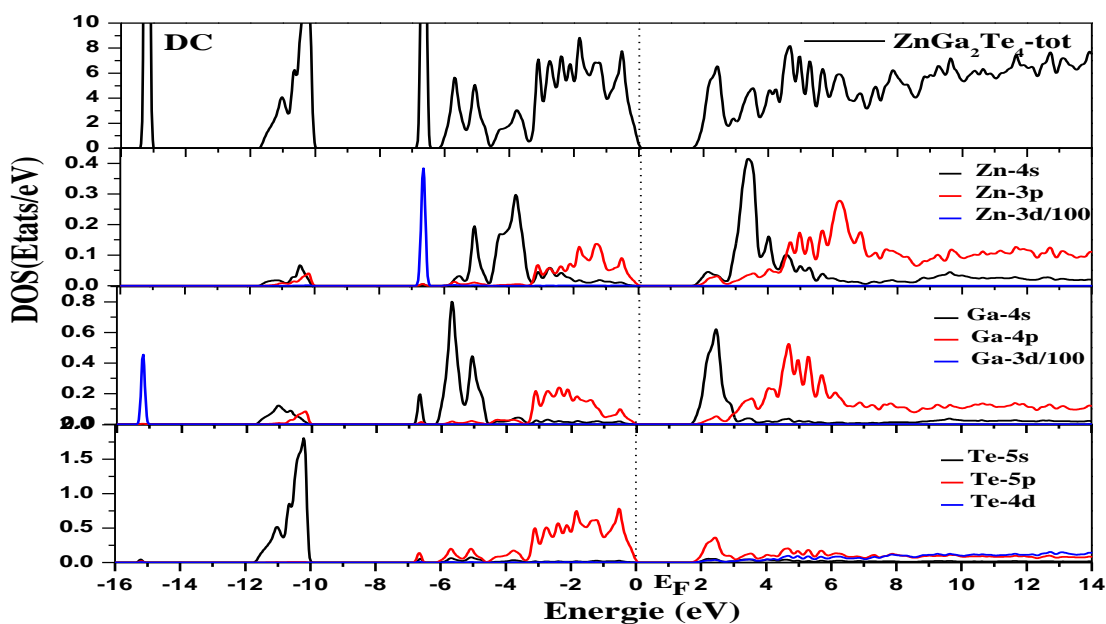


Figure (III.a.14): Densité d'états totale et partielle du composé ZnGa_2Te_4 dans la structure DC.

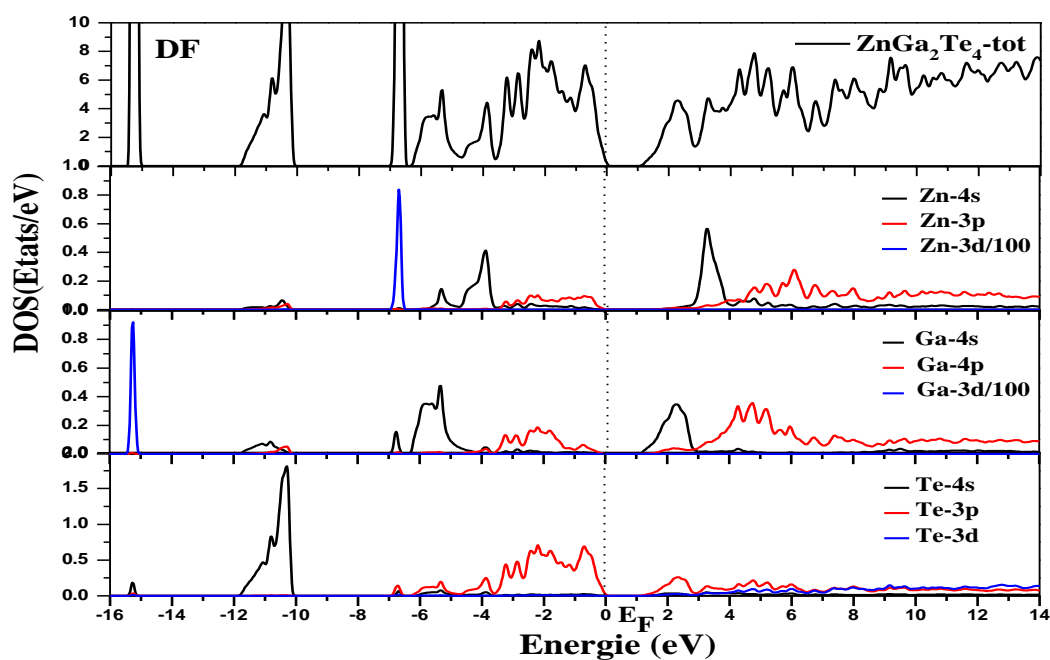


Figure (III.b.14): Densité d'états totale et partielle du composé ZnGa_2Te_4 dans la structure DF.

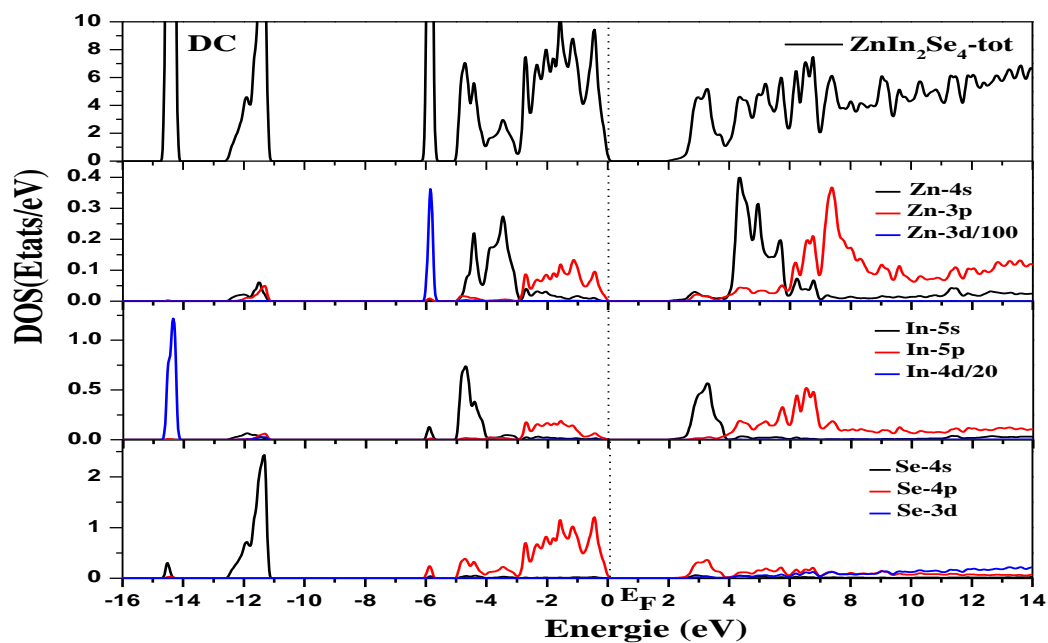


Figure (III.a.15): Densité d'états totale et partielle du composé ZnIn_2Se_4 dans la structure DC.

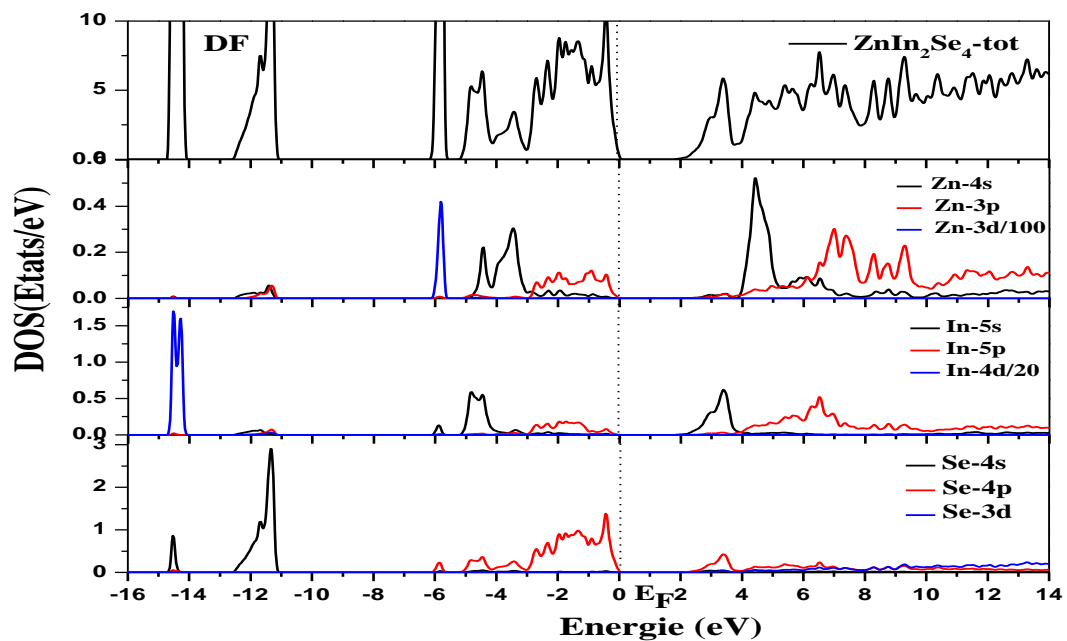


Figure (III.b.15): Densité d'états totale et partielle du composé ZnIn_2Se_4 dans la structure DF.

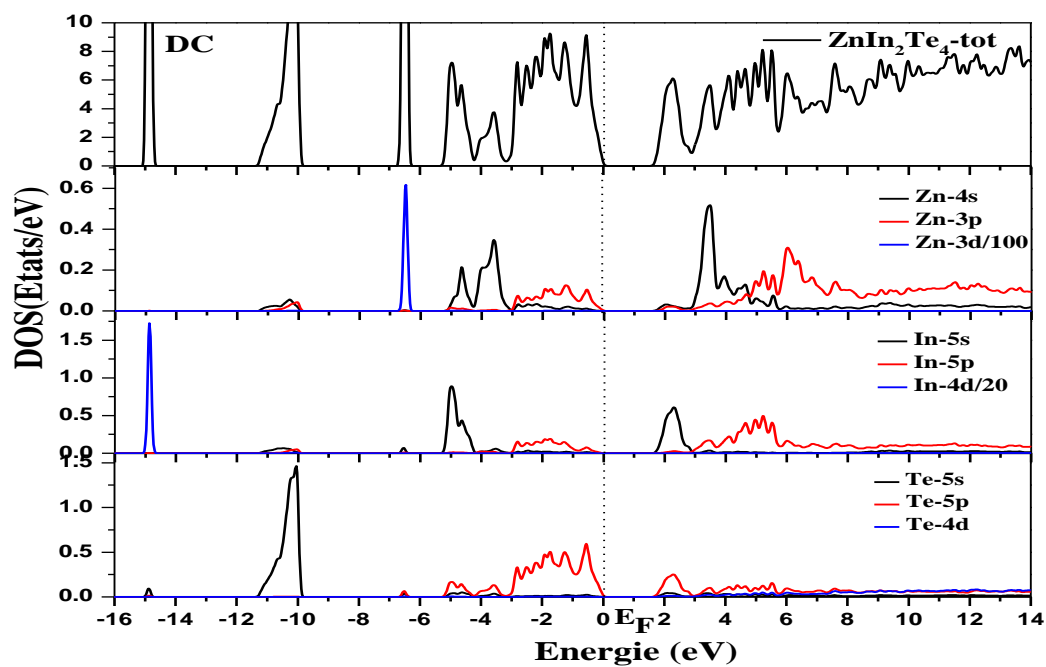


Figure (III.a.16): Densité d'états totale et partielle du composé ZnIn_2Te_4 dans la structure DC.

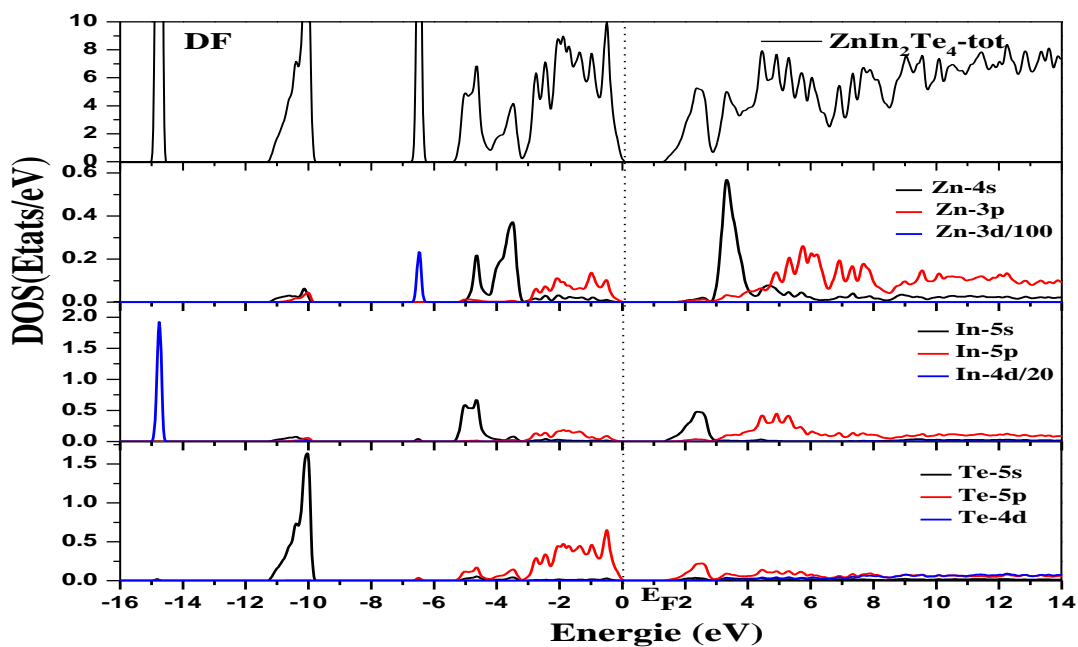


Figure (III.b.16): Densité d'états totale et partielle du composé ZnIn_2Te_4 dans la structure DF.

III.4. Les propriétés optiques

Plusieurs domaines dans lesquels la lumière réagit avec la matière sont évidemment d'intérêt pratique. L'étude des propriétés optiques des solides (absorption, réflexion, transmission...) a été prouvée pour être un outil puissant pour la compréhension de la structure électronique et atomique de ces matériaux [30].

III.4.1. Fonction diélectrique

La réponse des électrons d'un solide peut être décrite macroscopiquement, par la fonction diélectrique complexe $\varepsilon(\vec{k}, \omega)$, qui relie le vecteur champ électrique \vec{E} , à l'induction électrique dans le solide \vec{D} . Cette fonction a des conséquences importantes sur les propriétés physiques des solides.

La constante diélectrique complexe est donnée par [31-34]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i \varepsilon_2(\omega) \quad (\text{III.8})$$

Elle relie le vecteur champ électrique \vec{E} au déplacement dans le solide \vec{D} par l'équation :

$$\vec{D}(\vec{k}, \omega) = \varepsilon(\omega) \vec{E}(\vec{k}, \omega) \quad (\text{III.9})$$

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

La partie imaginaire ε_2 pour une fréquence ω est proportionnelle à la somme de toutes les transitions entre états occupés et états vides séparés en énergie par $\hbar \omega$ [35-37]:

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

Les parties réelle et imaginaire ne sont pas indépendantes, elles sont liées entre elles par les relations de Kramers-Kronig [38, 39]:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} p \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{(\omega'^2 - \omega_{12}^2)} d\omega' \quad (\text{III.10})$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{-2\omega}{\pi} p \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon_1(\omega') - 1}{(\omega'^2 - \omega_{12}^2)} d\omega' \quad (\text{III.11})$$

Dans ces équations, la dispersion dans l'espace (variation avec k) est négligée, car pour la plupart des phénomènes optiques, la longueur d'onde de la lumière est grande comparée aux dimensions du système.

Nous avons utilisé l'approximation TB-mBJ pour déterminer les parties réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique, l'indice de réfraction $n(\omega)$, le coefficient d'extinction $K(\omega)$ et la réflectivité $R(\omega)$ pour les composés ZnM_2X_4 (M=Ga, In et X=Se, Te) dans les deux structures DC et DF.

III.4.1.1. La partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique

Les figures (III.17, 18, 19, 20) reportent l'évolution de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ pour les composés ZnGa_2Se_4 , ZnGa_2Te_4 , ZnIn_2Se_4 et ZnIn_2Te_4 respectivement dans les structures DC et DF. Notre analyse des $\varepsilon_2(\omega)$ montre que les premiers points critiques de la fonction diélectrique dans la direction perpendiculaire se produisent aux énergies 2.462, 1.673, 1.863 et 1.51 eV dans la structure DC et 1.911, 1.04, 1.727 et 1.265 eV dans la structure DF pour les composés ZnGa_2Se_4 , ZnGa_2Te_4 , ZnIn_2Se_4 et ZnIn_2Te_4 respectivement. Par identification avec les structures de bandes obtenues par l'approximation TB-mBJ (Figures. a .b. III.8, 9, 10,11), nous remarquons que ces points correspondent aux énergies des gaps directs et indirects, ceci est connu sous le nom de seuil d'absorption fondamentale. Au-delà de ces points, les courbes de $\varepsilon_2(\omega)$ augmentent rapidement.

Les pics principaux qui reflètent le maximum d'absorption, sont situés à 6.08 ,4.61 ,5.70 et 4.72eV dans la structure DC et à 5.02, 3.79, 6.78 et 3.74eV dans la structure DF pour les composés $ZnGa_2Se_4$, $ZnGa_2Te_4$, $ZnIn_2Se_4$ et $ZnIn_2Te_4$ respectivement. Après ces pics les courbes de $\epsilon_2(\omega)$ diminuent à haut énergie.

Nous avons déterminé les pics d'absorptions pour les quatre composés. Cela correspond à des transitions électroniques liées aux structures de bandes obtenues par l'approximation TB-mBJ. Les différentes transitions calculées pour les composés $ZnGa_2Se_4$, $ZnGa_2Te_4$, $ZnIn_2Se_4$ et $ZnIn_2Te_4$ dans les deux structures DC et DF sont illustrées dans les tableaux (III.5, 6, 7,8) respectivement.

<i>Pics (DC)</i>	<i>Energies (eV)</i>	<i>Transitions</i>	<i>Pics (DF)</i>	<i>Energies (eV)</i>	<i>Transitions</i>
A ₁	3.68	P _{2V} →P _{1C}	A' ₁	3.25	H _{1V} →H _{1C}
A ₂	4.75	H _{4V} →H _{1C}	A' ₂	5.02	Γ _{6V} →Γ _{1C}
A ₃	5.59	N _{4V} →N _{3C}	A' ₃	6.48	P _{6V} →P _{3C}
A ₄	6.08	Γ _{4V} →Γ _{3C}	A' ₄	7.03	N _{4V} →N _{4C}
A ₅	8.66	H _{7V} →P _{4C}	A' ₅	10.10	H _{8V} →P _{7C}

Tableau (III.5) : Les différentes transitions calculées pour le composé $ZnGa_2Se_4$ dans les deux structures DC et DF.

<i>Pics (DC)</i>	<i>Energies(eV)</i>	<i>Transitions</i>	<i>Pics (DF)</i>	<i>Energies(eV)</i>	<i>Transitions</i>
A ₁	2.62	P _{1V} →P _{1C}	A' ₁	2.32	P _{1V} →P _{2C}
A ₂	4.61	Γ _{3V} →Γ _{3C}	A' ₂	3.79	Γ _{5V} →Γ _{1C}
A ₃	6.35	N _{6V} →N _{7C}	A' ₃	5.12	N _{2V} →N _{5C}
A ₄	7.36	H _{4V} →P _{9C}	A' ₄	5.70	H _{7V} →P _{1C}
A ₅	8.12	N _{8V} →P _{7C}	A' ₅	7.82	N _{7V} →H _{7C}

Tableau (III.6) : Les différentes transitions calculées pour le composé ZnGa₂Te₄ dans les deux structures DC et DF.

<i>Pics (DC)</i>	<i>Energies(eV)</i>	<i>Transitions</i>	<i>Pics (DF)</i>	<i>Energies(eV)</i>	<i>Transitions</i>
A ₁	3.24	P _{1V} →P _{2C}	A' ₁	4.64	N _{4V} →N _{2C}
A ₂	4.20	H _{1V} →H _{3C}	A' ₂	5.80	H _{5V} →H _{4C}
A ₃	5.42	N _{6V} →N _{3C}	A' ₃	6.13	Γ _{2V} →P _{5C}
A ₄	5.70	Γ _{4V} →Γ _{3C}	A' ₄	6.78	Γ _{7V} →Γ _{2C}
A ₅	6.60	P _{6V} →P _{4C}	A' ₅	8.74	P _{9V} →P _{5C}
A ₆	7.68	N _{12V} →N _{2C}	A' ₆	9.72	N _{10V} →N _{4C}

Tableau (III.7) : Les différentes transitions calculées pour le composé ZnIn₂Se₄ dans les deux structures DC et DF.

<i>Pics (DC)</i>	<i>Energies(eV)</i>	<i>Transitions</i>	<i>Pics (DF)</i>	<i>Energies(eV)</i>	<i>Transitions</i>
A ₁	2.48	H _{1V} →H _{1C}	A' ₁	2.66	P _{1V} →P _{2C}
A ₂	3.75	H _{5V} →H _{2C}	A' ₂	3.74	Γ _{5V} →Γ _{1C}
A ₃	4.04	P _{3V} →P _{3C}	A' ₃	5.26	H _{4V} →H _{5C}
A ₄	4.72	Γ _{6V} →Γ _{2C}	A' ₄	5.75	N _{5V} →N _{4C}
A ₅	5.16	N _{5V} →N _{4C}	A' ₅	8.33	P _{6V} →P _{8C}
A ₆	7.22	P _{9V} →P _{4C}	A' ₆	-	-

Tableau (III.8) : Les différentes transitions calculées pour le composé ZnIn₂Te₄ dans les deux structures DC et DF.

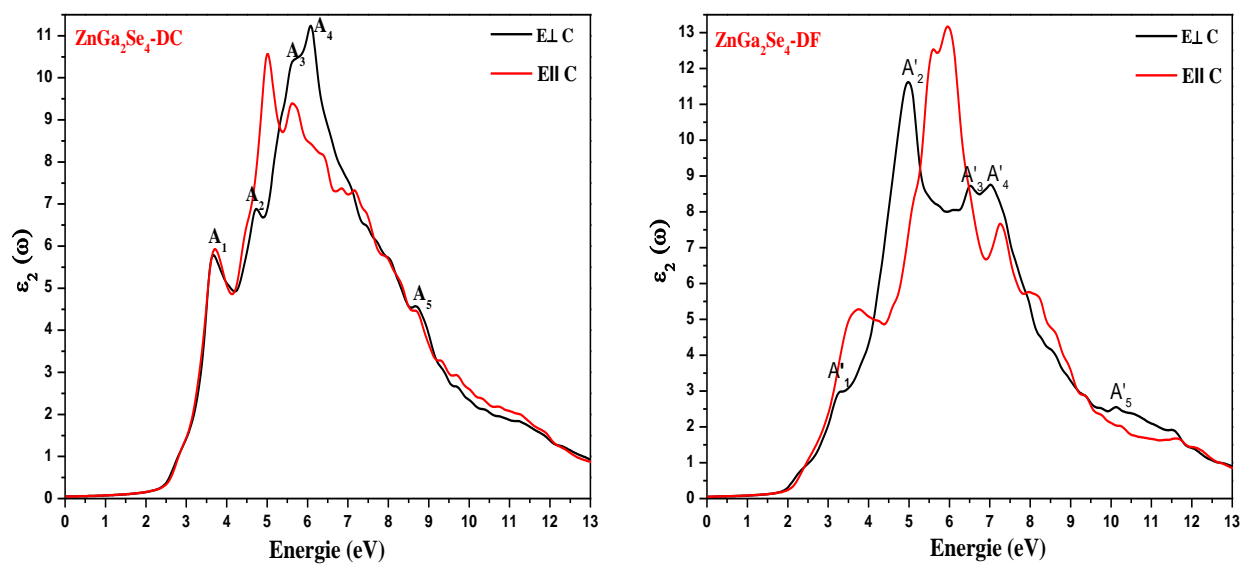


Figure (III.17) : Parties imaginaires de la fonction diélectrique du composé ZnGa_2Se_4 dans les structures DC et DF.

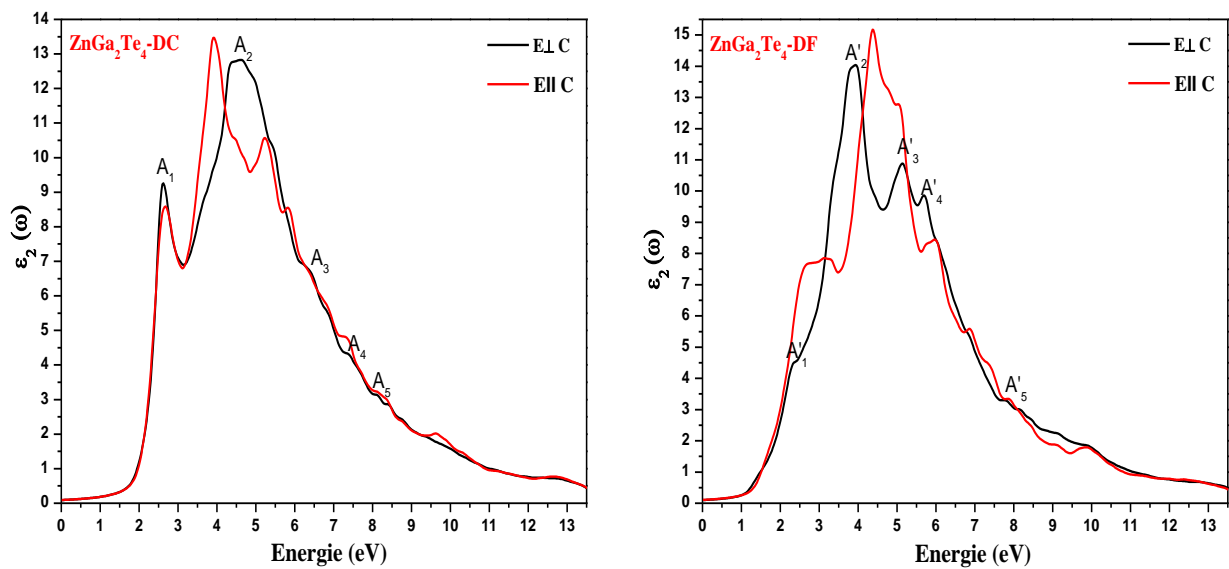


Figure (III.18): Parties imaginaires de la fonction diélectrique du composé ZnGa_2Te_4 dans les structures DC et DF.

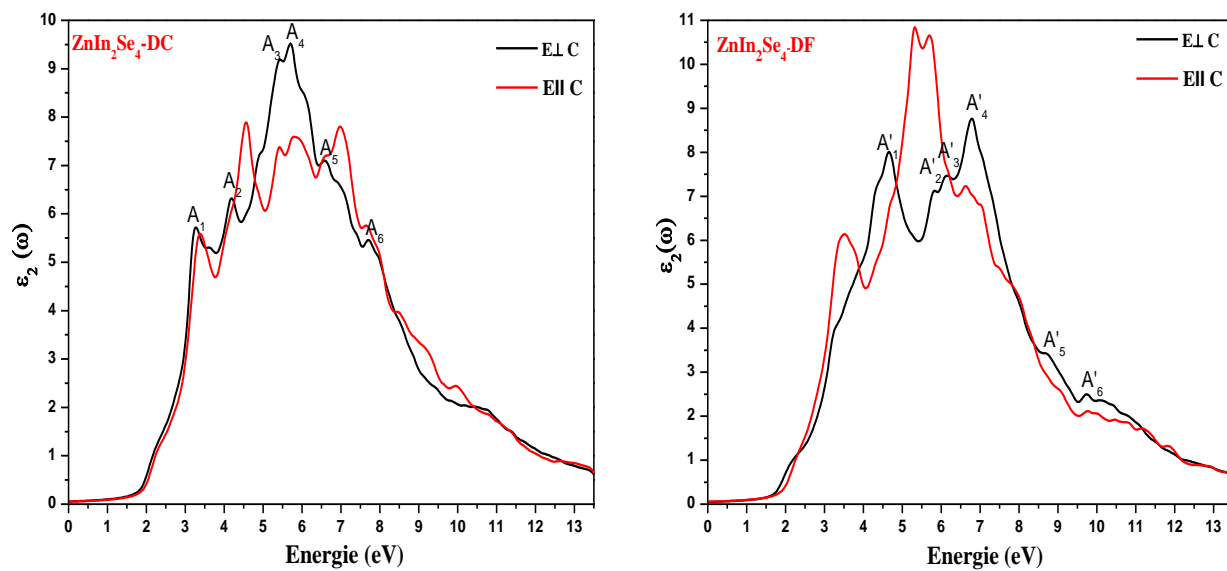


Figure (III.19): Parties imaginaires de la fonction diélectrique du composé ZnIn₂Se₄ dans les structures DC et DF.

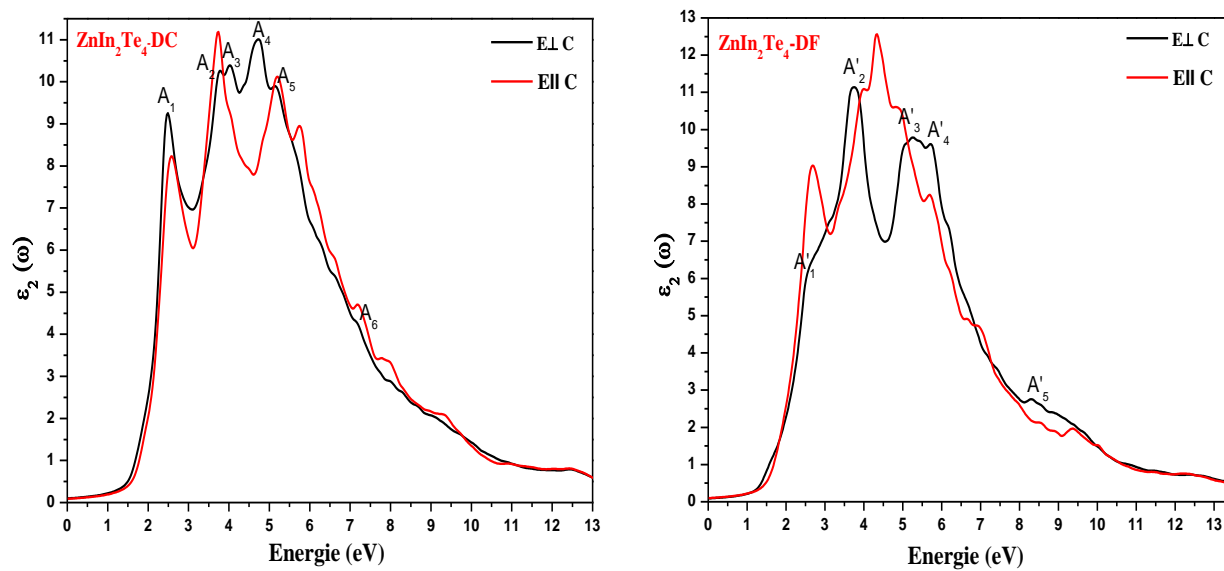


Figure (III.20): Parties imaginaires de la fonction diélectrique du composé ZnIn₂Te₄ dans les structures DC et DF.

III.4.1.2. La partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique

La variation de la partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les composés ZnGa_2Se_4 , ZnGa_2Te_4 , ZnIn_2Se_4 et ZnIn_2Te_4 est représentée sur les figures (III.21, 22, 23, 24) respectivement dans les structures DC et DF.

Les spectres de $\epsilon_1(\omega)$ montrent des pics intenses autour de 3.44, 2.40, 3.03 et 2.27 eV dans la phase DC et 4.25, 3.19, 3.06 et 2.35 eV dans la phase DF pour les composés ZnGa_2Se_4 , ZnGa_2Te_4 , ZnIn_2Se_4 et ZnIn_2Te_4 respectivement. Ces pics sont suivis par des structures oscillantes autour de zéro puis le spectre devient négatif.

On constate qu'un faible gap énergétique donne une grande valeur de $\epsilon_1(0)$. Ceci peut être expliqué par le modèle de Penn [40] donné par l'expression :

$$\epsilon_1(0) \approx 1 + \left(\frac{\hbar\omega_p}{E_g} \right)^2 \quad (\text{III. 12})$$

A partir du tableau (III.9), nous remarquons qu'il y a augmentation des valeurs de la partie réelle de la fonction diélectrique $\epsilon_1(0)$ avec la croissance du numéro atomique de l'atome X (Se \rightarrow Te).

$\epsilon_1(0)$	ZnGa_2Se_4	ZnGa_2Te_4	ZnIn_2Se_4	ZnIn_2Te_4
DC	6.11	8.46	6.20	8.25
DF	6.33	8.80	6.01	8.08

Tableau (III.9): La fonction diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ calculée pour les composés ZnGa_2Se_4 , ZnGa_2Te_4 , ZnIn_2Se_4 et ZnIn_2Te_4 dans les deux structures DC et DF.

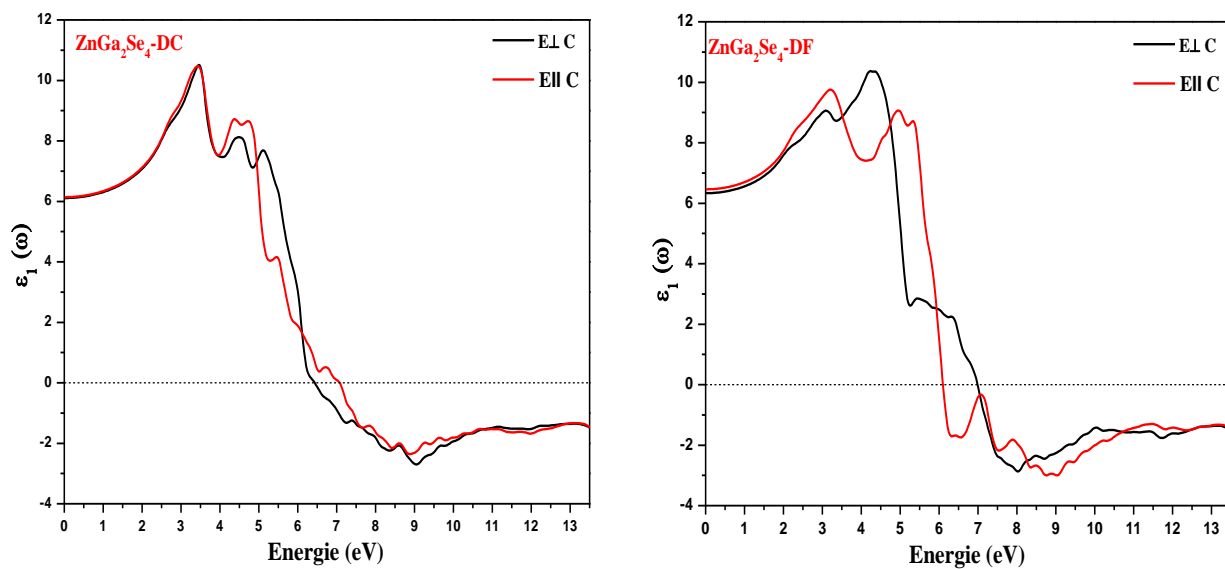


Figure (III.21): Parties réelles de la fonction diélectrique du composé ZnGa_2Se_4 dans les structures DC et DF.

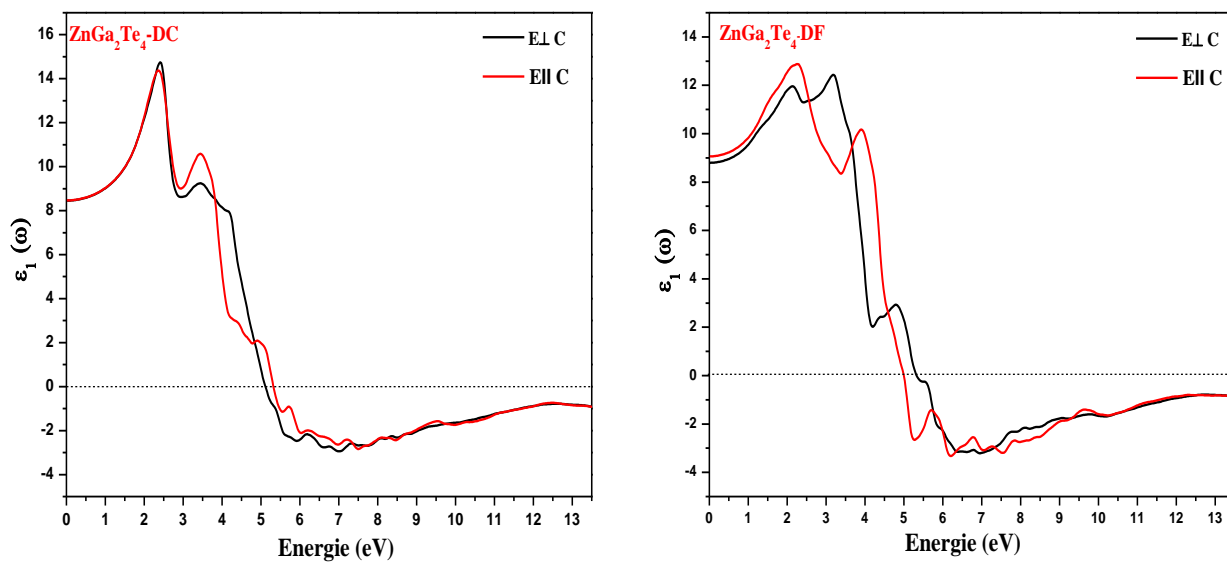


Figure (III.22): Parties réelles de la fonction diélectrique du composé ZnGa_2Te_4 dans les structures DC et DF.

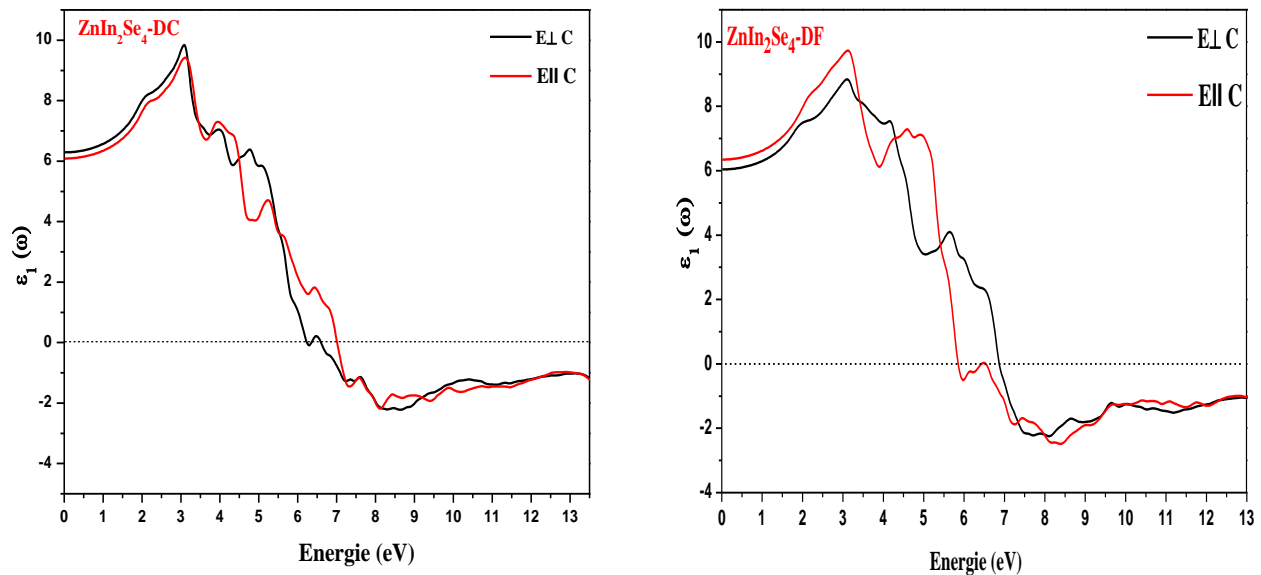


Figure (III.23): Parties réelles de la fonction diélectrique du composé $ZnIn_2Se_4$ dans les structures DC et DF.

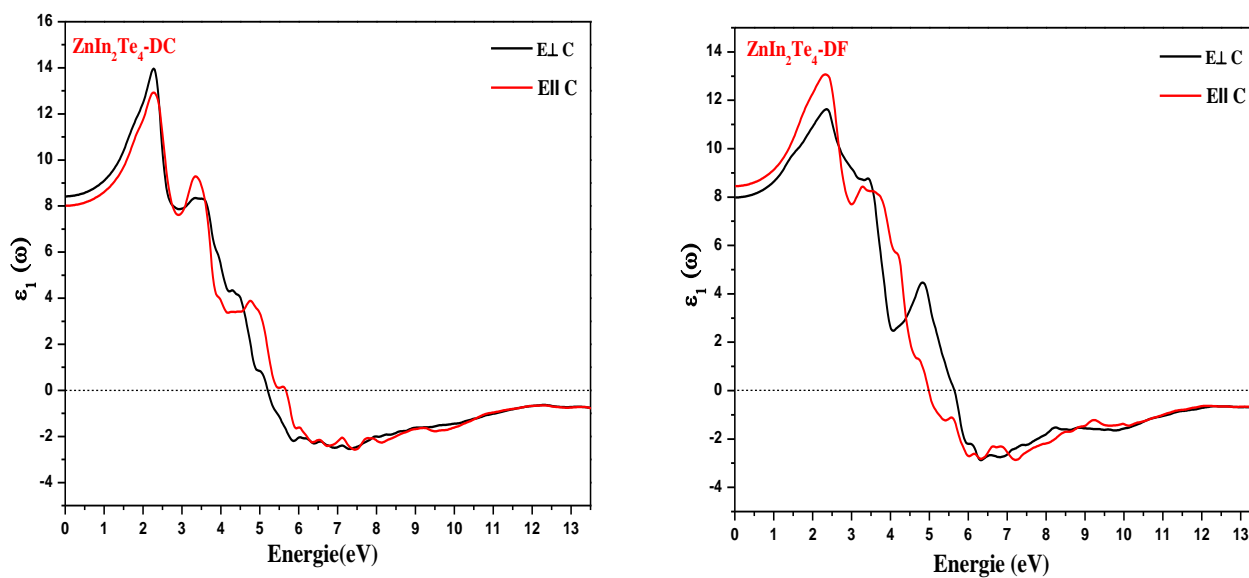


Figure (III.24): Parties réelles de la fonction diélectrique du composé $ZnIn_2Te_4$ dans les structures DC et DF.

III.4.2. L'indice de réfraction complexe

Une autre grandeur complexe liée à ε est utilisée pour décrire le milieu, l'indice de réfraction complexe $N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega)$. Ces deux grandeurs sont liées par la relation :

$\varepsilon = N^2$ Il est aussi possible de relier les parties réelles et imaginaires entre elles selon les formules :

$$\varepsilon_1 = n^2 - K^2 \quad (\text{III.13})$$

$$\varepsilon_2 = 2nk \quad (\text{III.14})$$

Les grandeurs $n(\omega)$ et $k(\omega)$ sont appelées respectivement l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction, Elles sont définies par les relations suivantes [41-43] :

$$K(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III.15})$$

$$K(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III.16})$$

Pour les faibles fréquences ($\omega=0$) la relation (III.15) devient

$$n(0) = \varepsilon^{1/2}(0) \quad (\text{III.17})$$

La variation de l'indice de réfraction $n(\omega)$ et coefficient d'extinction $K(\omega)$ en fonction de l'énergie est représentée dans les figures (III.26, 27, 28, 29) pour les composés ZnGa_2Se_4 , ZnGa_2Te_4 , ZnIn_2Se_4 et ZnIn_2Te_4 respectivement dans les structures DC et DF.

On voit clairement, que l'indice de réfraction $n(\omega)$ prend les valeurs maximales aux énergies 3.46, 2.43, 2.50 et 2.90 eV dans la structure DC et 4.47, 3.19, 2.45 et 2.82eV dans la structure DF pour les composés ZnGa_2Se_4 , ZnGa_2Te_4 , ZnIn_2Se_4 et ZnIn_2Te_4 respectivement. Nous avons calculé également la valeur statique de l'indice de réfraction $n(0)$ (pour une fréquence nulle) pour les quatre composés, cette valeur augmente avec le changement de l'atome X de Se à Te (**Figure.III.25**) pour les deux structures DC et DF.

Le coefficient d'extinction $K(\omega)$ atteint une valeur maximale d'environ 6.16, 5.51, 6.19 et 5.64 eV dans la structure DC et d'environ 7.41, 5.80, 7.14 et 5.86 eV dans la structure DF pour les composés ZnGa_2Se_4 , ZnGa_2Te_4 , ZnIn_2Se_4 et ZnIn_2Te_4 respectivement. Ces énergies coïncident avec les valeurs d'énergie qui annulent le spectre de la partie réelle de la fonction diélectrique.

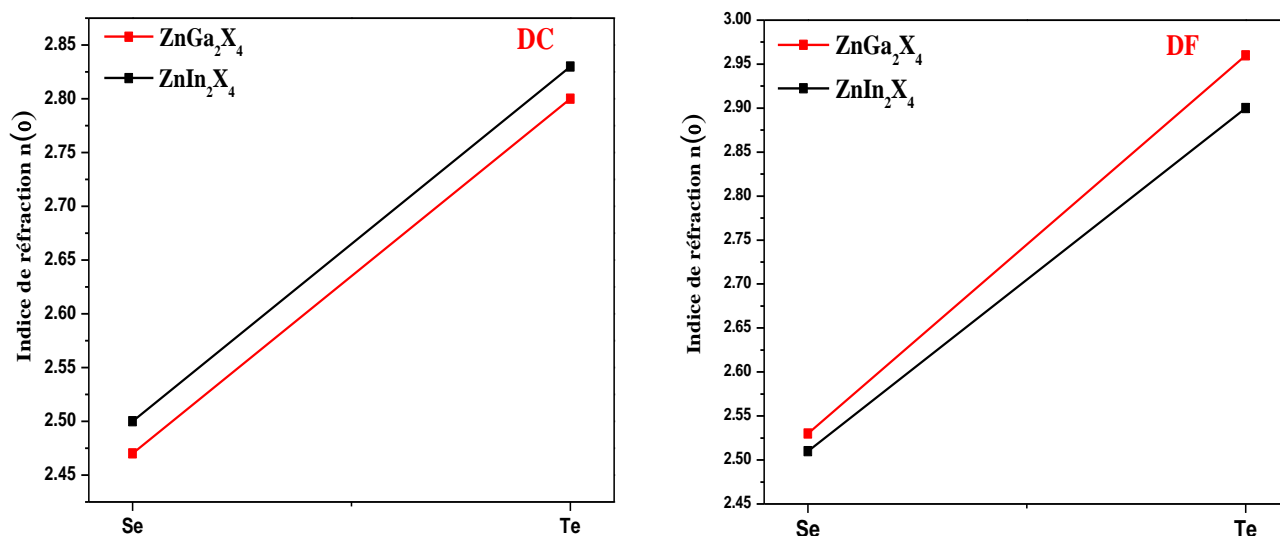


Figure (III.25) : Variation de l'indice de réfraction $n(0)$ pour les composés ZnGa_2X_4 (X=Se,Te) et ZnIn_2X_4 (X=Se,Te) dans les structures DC et DF.

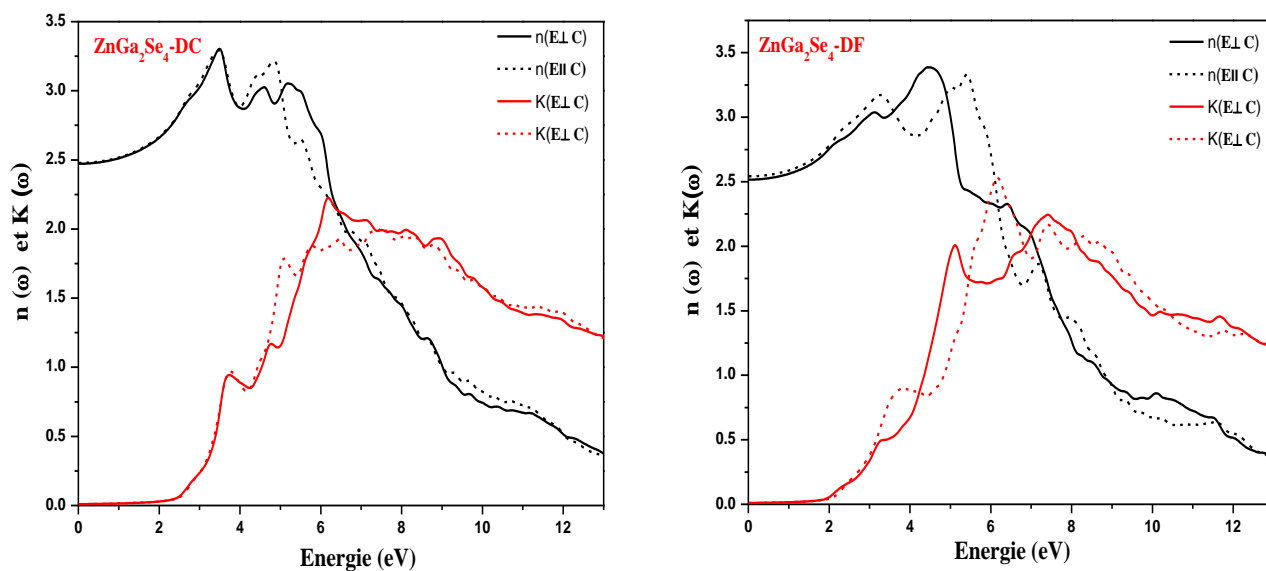


Figure (III.26): Indices de réfraction et coefficients d'extinction du composé $ZnGa_2Se_4$ dans les structures DC et DF.

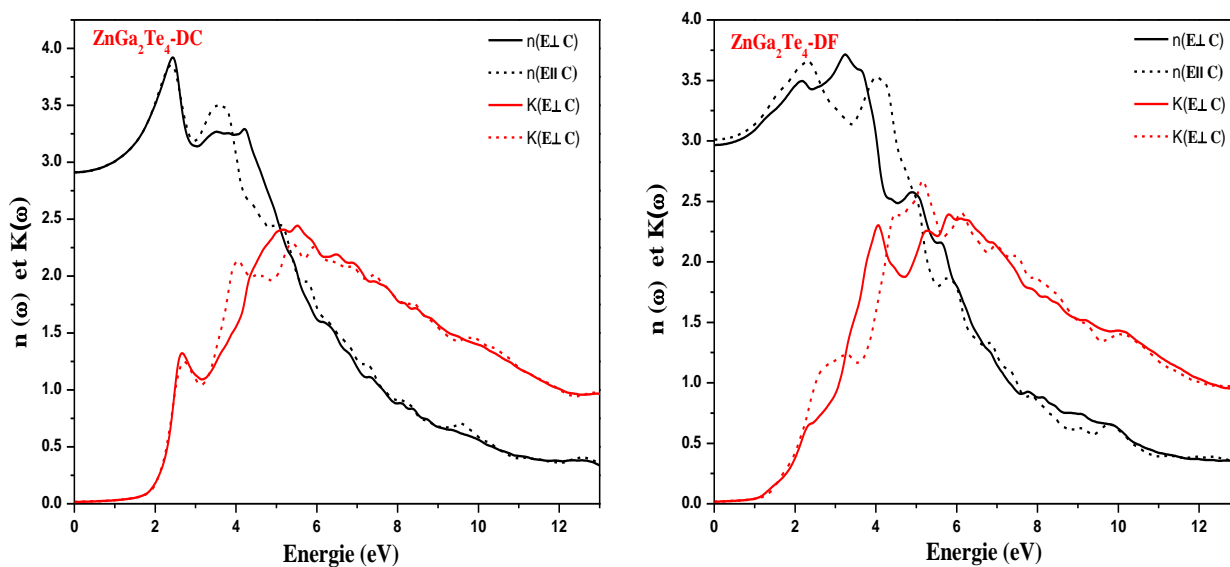


Figure (III.27): Indices de réfraction et coefficients d'extinction du composé $ZnGa_2Te_4$ dans les structures DC et DF.

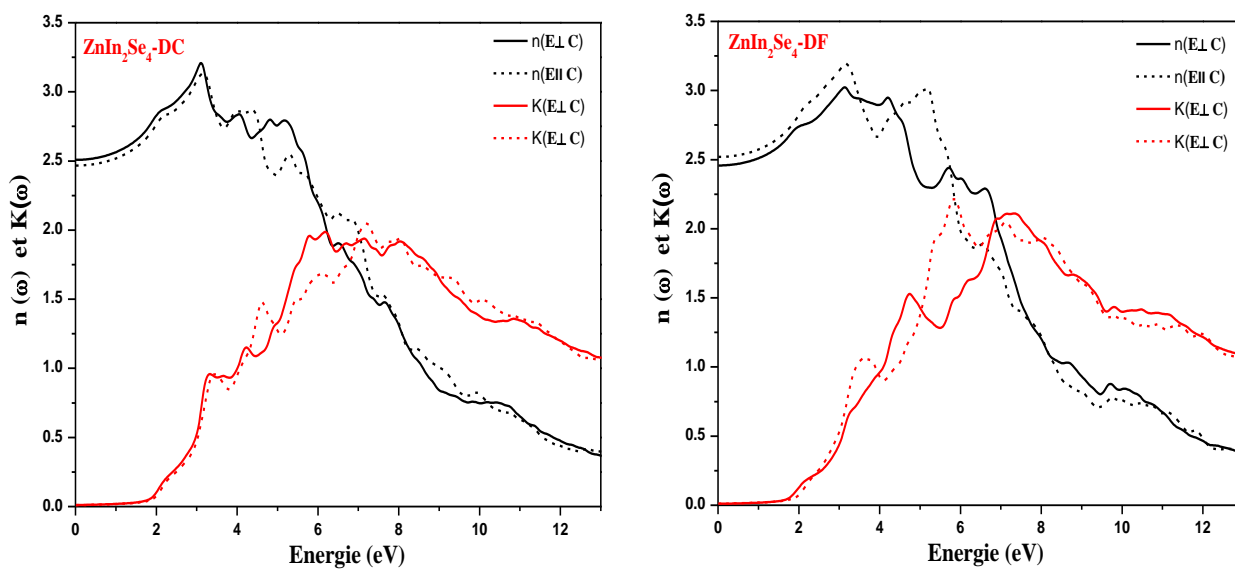


Figure (III.28): Indices de réfraction et coefficients d'extinction du composé $ZnIn_2Se_4$ dans les structures DC et DF.

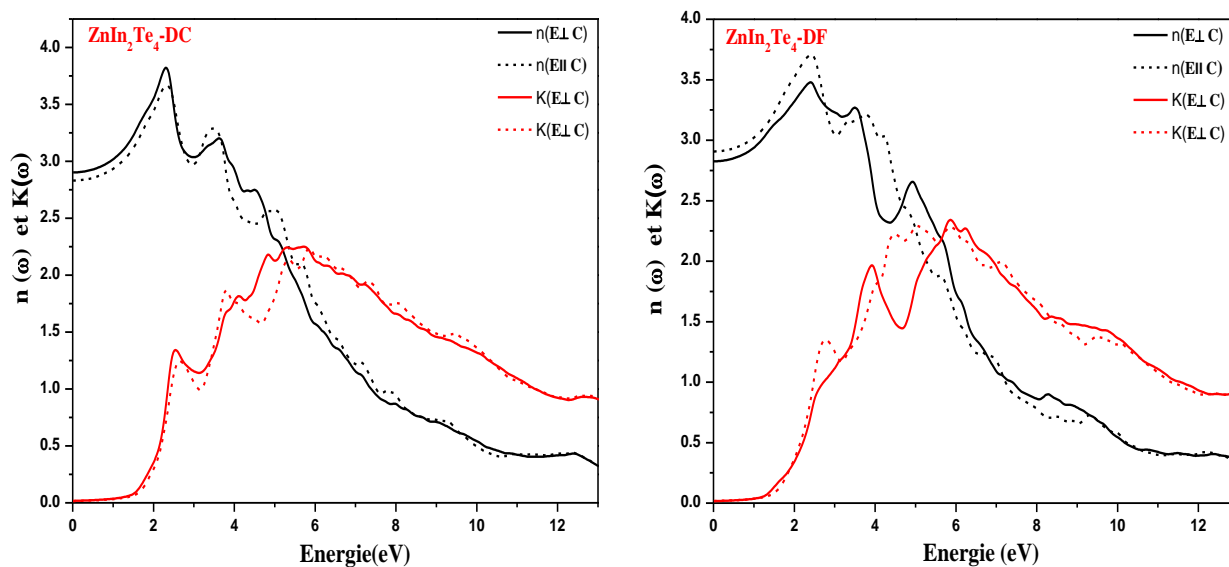


Figure (III.29): Indices de réfraction et coefficients d'extinction du composé $ZnIn_2Te_4$ dans les structures DC et DF.

III.4.3. La réflectivité

Autre grandeur optique très intéressante qui peut être déduite de l'indice complexe, c'est la réflectivité $R(\omega)$. Elle caractérise la partie d'énergie réfléchiée à l'interface du solide, cette grandeur est définie par la relation suivante :

$$R(\omega) = \left| \frac{N-1}{N+1} \right|^2 = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 - k^2} \quad (\text{III.18})$$

Où :

N : est l'indice de réfraction complexe.

n : est l'indice de réfraction.

k : est le coefficient d'extinction.

Les spectres de réflectivité $R(\omega)$ pour les composés ZnGa_2Se_4 , ZnGa_2Te_4 , ZnIn_2Se_4 et ZnIn_2Te_4 respectivement sont représentés dans les figures **(III.30, 31, 32, 33)** dans les structures DC et DF. Les valeurs de la réflectivité obtenues à 0 eV pour les composés ZnGa_2Se_4 , ZnGa_2Te_4 , ZnIn_2Se_4 et ZnIn_2Te_4 respectivement sont approximativement égales à 18 %, 23.85 %, 18.48 % et 23.76% dans la structure DC et 18.59 %, 24.48 %, 17.77 % et 22.77 % dans la structure DF.

Nous remarquons une croissance de la réflectivité qui atteint la valeur maximale d'environ 72.01%, 72.11%, 69.19 %, 69.17%, 67.97%, 68.56%, 66.35% et 66.27 %. Cette réflectivité maximale se produit entre (12.28-13.56) eV, (12.77-13.56) eV, (12.63-13.56) eV, (12.58-13.56) eV, (12.88-13.56) eV, (12.31-13.56) eV, (12.36-13.56) eV et (12.36-13.56) eV pour les composés $\text{ZnGa}_2\text{Se}_4(\text{DC})$, $\text{ZnGa}_2\text{Se}_4(\text{DF})$, $\text{ZnGa}_2\text{Te}_4(\text{DC})$, $\text{ZnGa}_2\text{Te}_4(\text{DF})$, $\text{ZnIn}_2\text{Se}_4(\text{DC})$, $\text{ZnIn}_2\text{Se}_4(\text{DF})$, $\text{ZnIn}_2\text{Te}_4(\text{DC})$, $\text{ZnIn}_2\text{Te}_4(\text{DF})$ respectivement.

Nous remarquons que ces intervalles appartiennent au domaine de l'ultraviolet et donc ces composés peuvent servir comme matériaux possible pour les rayons ultraviolets.

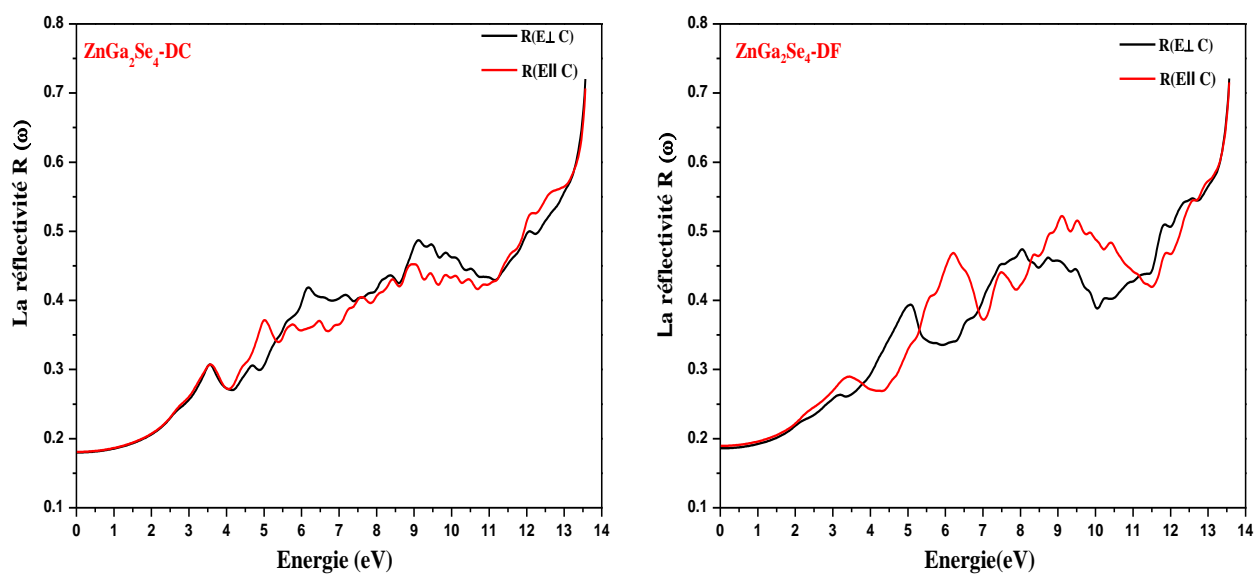


Figure (III.30): Réflectivité du composé ZnGa₂Se₄ dans les structures DC et DF.

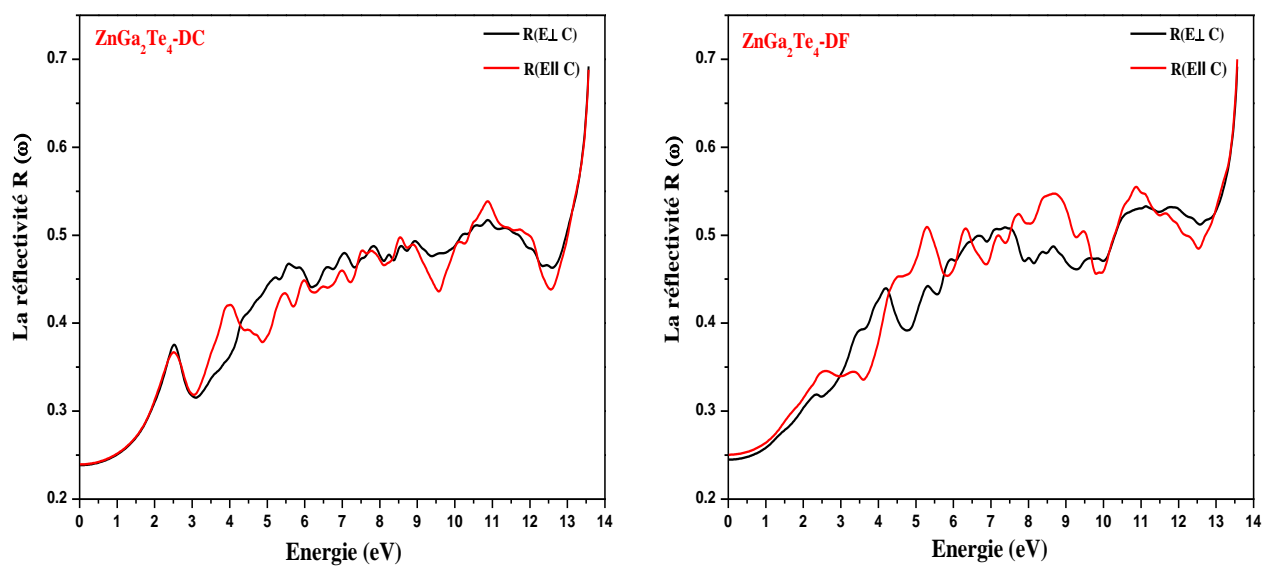


Figure (III.31): Réflectivité du composé ZnGa₂Te₄ dans les structures DC et DF.

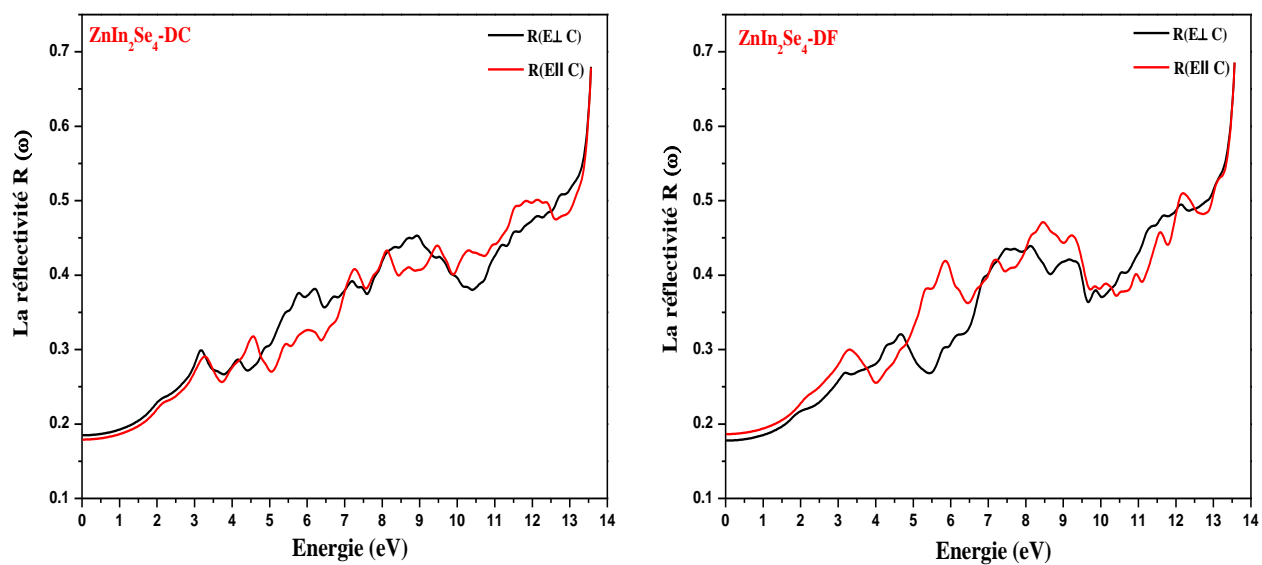


Figure (III.32): Réflectivité du composé ZnIn₂Se₄ dans les structures DC et DF.

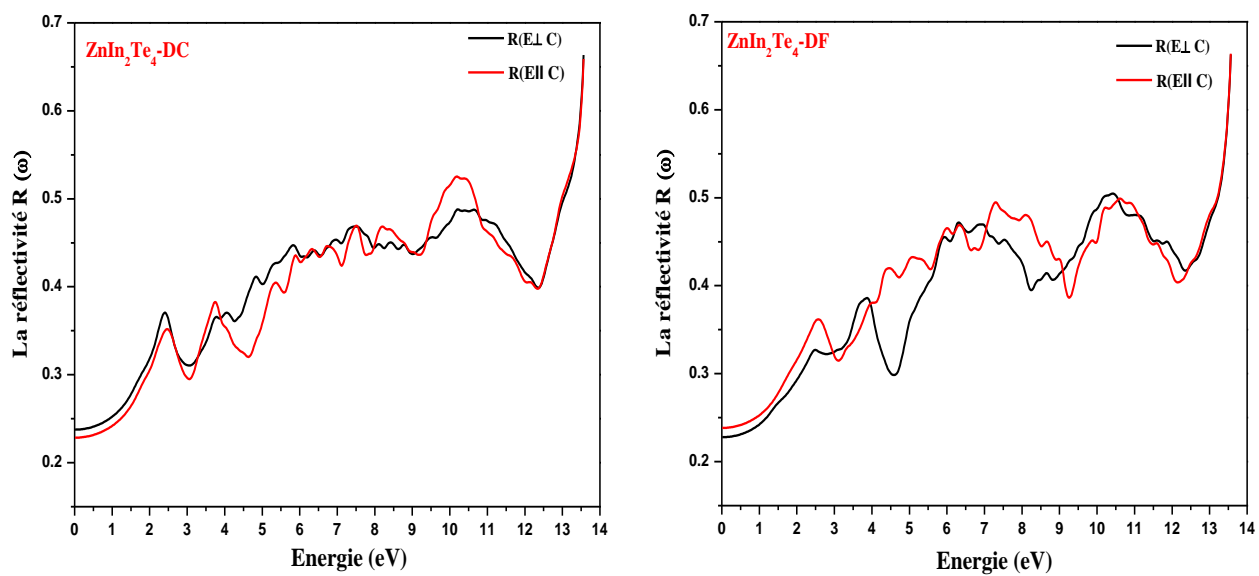


Figure (III.33): Réflectivité du composé ZnIn₂Te₄ dans les structures DC et DF.

III.5. Propriétés Thermodynamiques

Les propriétés thermodynamiques des composés ZnM_2X_4 ($M=Ga, In$ et $X=Se, Te$) dans les deux structures DC et DF sont déterminées en utilisant le modèle de Debye, mis en œuvre dans le code GIBBS [44,45]. Nous avons utilisés les données E-V (énergie totale E et volume V) de la cellule primitive comme des données d'entrée dans le programme de Gibbs. Ces valeurs E et V sont déterminées dans la partie précédente des propriétés structurales à l'état fondamental $T=0$ et $P=0$ dans le cadre de l'approximation (PBE-GGA) en utilisant le code Wien2k. Ces propriétés sont déterminées dans la gamme de température allant de 0 K à 600 K.

III.5.1. Modèle de Debye

En mécanique statique et en physique du solide, le modèle de Debye est une explication, développée par Peter Debye en 1912, du comportement de la capacité thermique des solides en fonction de la température. Il consiste à étudier les vibrations du réseau d'atomes formant le solide, autrement dit les phonons. Il rejoint également la loi de Dulong et Petit à haute température.

III.5.2. Loi de Dulong et Petit

La loi de Dulong et Petit stipule qu'à haute température, la capacité thermique molaire d'un solide tend vers une valeur constante et indépendante de la nature du solide, égale à $3R$ (en $J.K^{-1}.mol^{-1}$) où R est la constante des gaz parfaits. Elle est nommée d'après les physiciens français Louis Dulong et Alexis Thérèse Petit pour leurs travaux expérimentaux sur la chaleur spécifique en 1819.

III.5.3. Formalisme du Modèle Quasi Harmonique de Debye

L'équation d'état EOS (Equation Of State) et le potentiel chimique sont des propriétés thermodynamiques principales d'un solide. L'EOS d'une phase cristalline donnée détermine son comportement vis à vis des changements des paramètres macroscopiques, notamment la pression P et la température T .

Le potentiel chimique μ (équivalent à la fonction molaire de Gibbs G_m) est la grandeur régissant la stabilité et la transition de la phase. Théoriquement, la détermination de l'EOS et du potentiel chimique par les méthodes du premier principe sont également deux objectifs principaux de la physique et de la chimie des cristaux. Pour les obtenir, on doit faire attention au concept de l'état d'équilibre thermodynamique.

Selon la thermodynamique standard, si le système est tenu à une température fixe T et subit une pression hydrostatique constante P , l'état d'équilibre est celui qui réduit au minimum l'énergie de Gibbs (non equilibrium Gibbs energy) de cette phase [46].

Dans notre étude, les propriétés thermiques de nos composés ZnIn_2Se_4 , ZnGa_2Te_4 , ZnIn_2Se_4 et ZnIn_2Te_4 ont été déterminés en utilisant le modèle quasi harmonique de Debye [47], cette approximation, mise en œuvre dans le code Gibbs. Dans ce modèle quasi harmonique, l'énergie de Gibbs (non equilibrium Gibbs energy) $G^*(V; P, T)$ peut être écrite sous la forme :

$$G^*(V, P, T) = E(V) + PV + A_{vib}[\theta_D(V), T] \quad (\text{III.19})$$

où $E(V)$ est l'énergie totale pour la cellule unitaire, PV correspond à la condition de la pression hydrostatique constante, $\theta_D(V)$ est la température de Debye, et A_{vib} est le terme lié aux vibrations, qui peut être écrit en utilisant le modèle de Debye de la densité d'état des

phonons [48, 49] comme suit :

$$A_{vib}(\theta_D, T) = nK_B T \left[\frac{9\theta_D}{8T} + 3\ln(1 - e^{-\theta_D/T}) - D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) \right] \quad (\text{III.20})$$

Où n est le nombre d'atomes par cellule unitaire, $D(\theta_D/T)$ représente l'intégrale de Debye et pour un solide isotrope, θ_D est donné par [48] :

$$\theta_D = \frac{\hbar}{K_B} [6\pi^2 V^{1/2} n]^{1/3} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_S}{M}} \quad (\text{III.21})$$

Où

M : la masse moléculaire par cellule unitaire.

B_S : est le module de compressibilité adiabatique. Dans le modèle de Debye, B_S le module de compressibilité isotherme B_T , approximé par la compressibilité statique [47] :

$$B_S \approx B(V) = V \frac{d^2 E(V)}{dV^2} \quad (\text{III.22})$$

$f(\sigma)$ est tirée à partir des Refs [47-50], le facteur de Poisson σ est égale à 0.25 [51]. Par conséquent, la fonction de Gibbs $G^*(V;P, T)$ peut être minimisée par rapport au volume V .

$$\left[\frac{\partial G^*(V,P,T)}{\partial V} \right]_{P,T} \quad (\text{III.23})$$

La résolution de l'équation (III-16) donne l'équation d'état thermique (EOS) $V(P, T)$. La capacité calorifique C_V et le coefficient de dilatation thermique α sont exprimés comme suit [52] :

$$C_V = 3nk \left[4D \left(\frac{\theta_D}{T} \right) - \frac{3\theta_D/T}{e^{\theta_D/T} - 1} \right] \quad (\text{III.24})$$

$$S = nk \left[4D \left(\theta_D / T \right) - 3 \ln \left(1 - e^{-\theta_D / T} \right) \right] \quad (\text{III.25})$$

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{B_T V} \quad (\text{III.26})$$

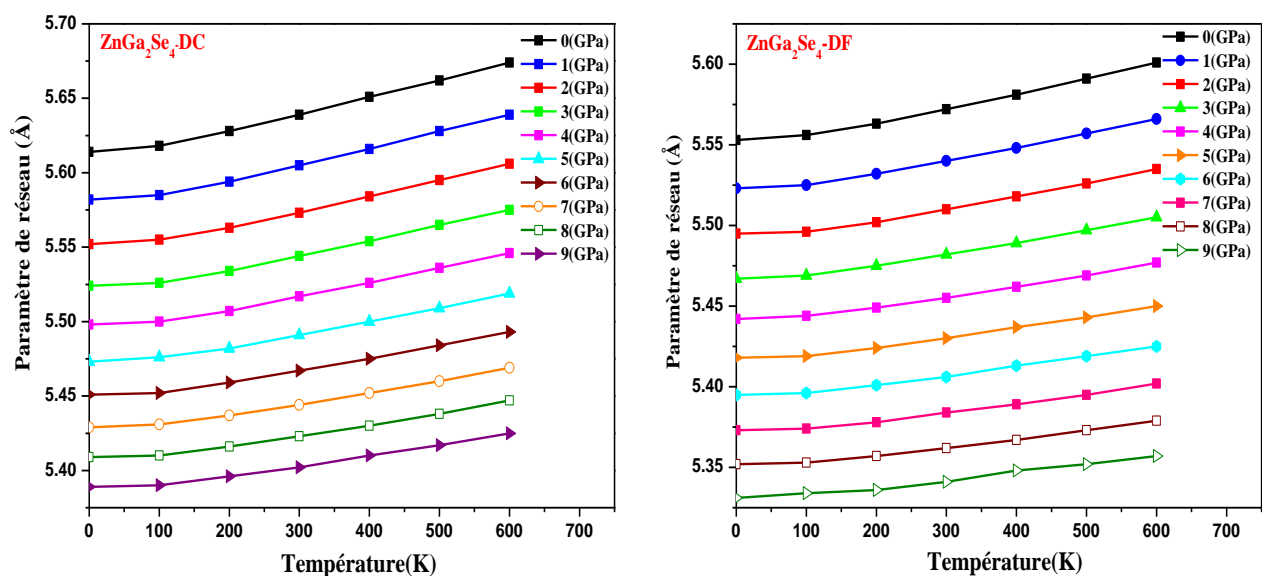
γ : est le paramètre de Gróneisen, qui est défini par :

$$\gamma = - \frac{d \ln \theta_D(V)}{d \ln(V)} \quad (\text{III.27})$$

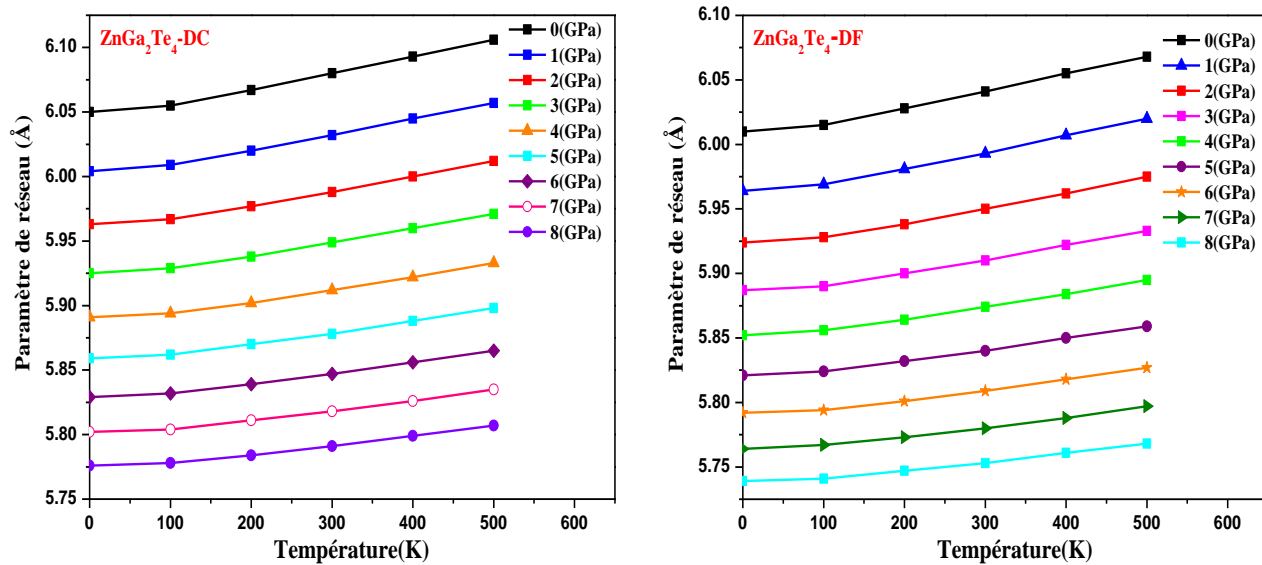
III.5.4. Effet de la température et de la pression

III.5.4.1. Paramètre de réseau

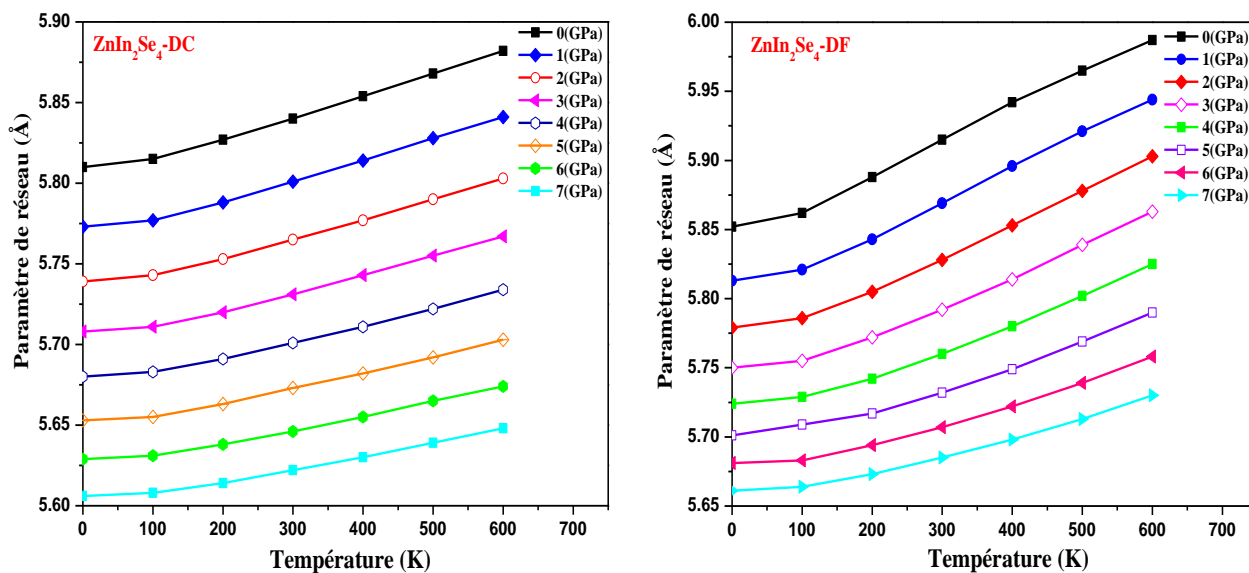
La variation de la constante de réseau en fonction de la température à différentes pressions pour les quatre composés ZnGa_2Se_4 , ZnGa_2Te_4 , ZnIn_2Se_4 et ZnIn_2Te_4 respectivement est représentée dans Les figures (III, 34, 35, 36,37) dans les structures DC et DF. Nous observons que le paramètre de maille (a) croît avec l'augmentation de la température à une pression donnée, mais réduit avec l'augmentation de la pression à une température donnée. Le taux d'accroissement du paramètre de réseau avec la température réduit avec la croissance de la pression, la température peut provoquer l'expansion et la pression peuvent supprimer cet effet. Les valeurs calculées du paramètre de réseau pour les composés ZnGa_2Se_4 , ZnGa_2Te_4 , ZnIn_2Se_4 et ZnIn_2Te_4 respectivement à $T=300$ K et $P=0$ GPa sont égales à 5.63, 6.08, 5.84 et 6.25 Å dans la structure DC et 5.55, 6.04, 5.91 et 6.29 Å dans la structure DF.



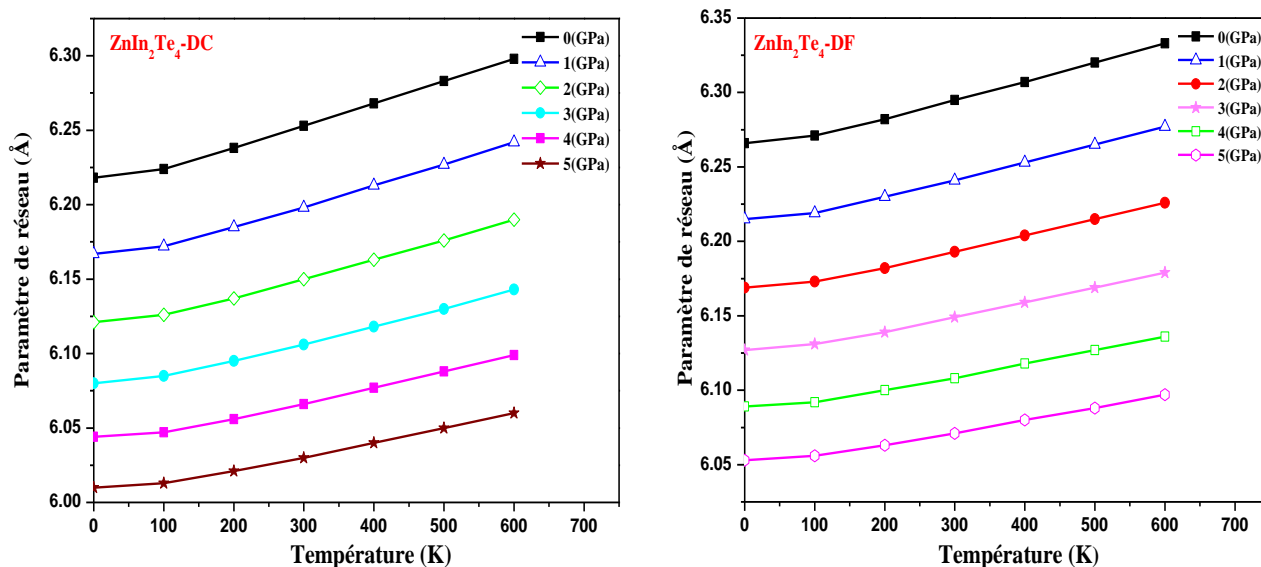
Figure(III.34) : Variation du paramètre de réseau en fonction de la température à différentes pressions pour le composé ZnGa_2Se_4 dans les structures DC et DF.



Figure(III.35): Variation du paramètre de réseau en fonction de la température à différentes pressions pour le composé $ZnGa_2Te_4$ dans les structures DC et DF.



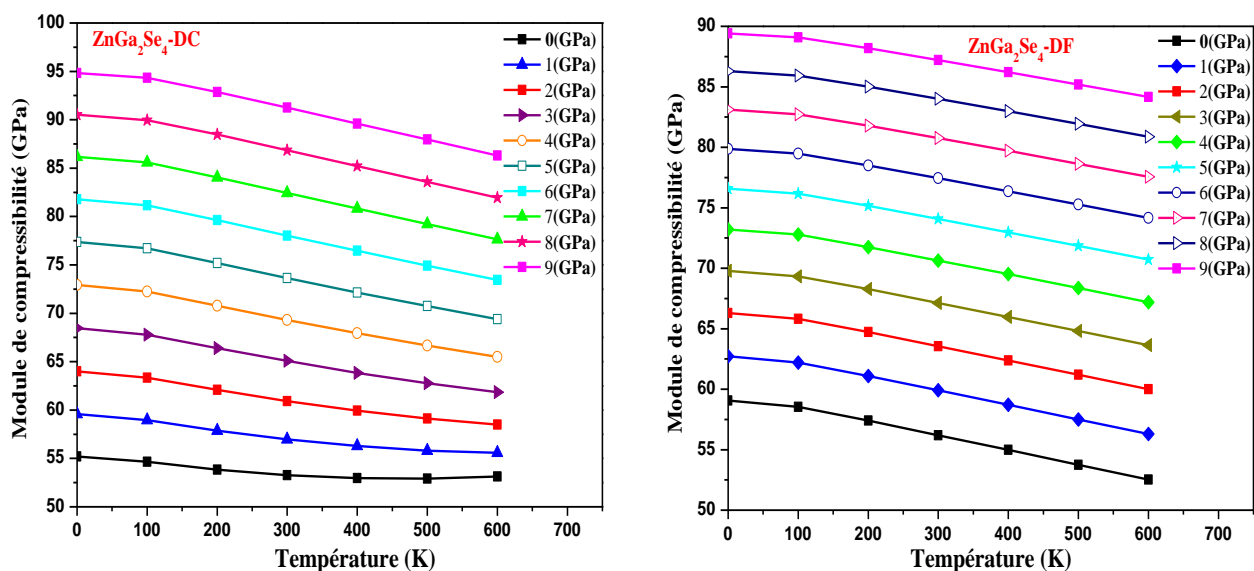
Figure(III.36) : Variation du paramètre de réseau en fonction de la température à différentes pressions pour le composé $ZnIn_2Se_4$ dans les structures DC et DF.



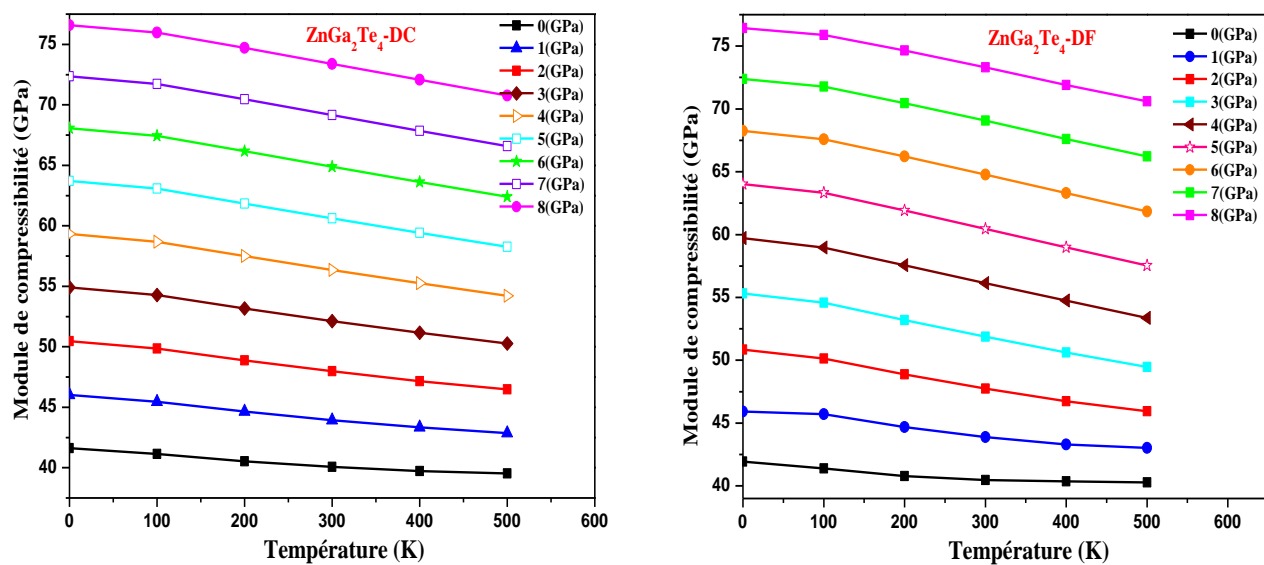
Figure(III.37) : Variation du paramètre de réseau en fonction de la température à différentes pressions pour le composé ZnIn_2Te_4 dans les structures DC et DF.

III.5.4.2. Module de compressibilité

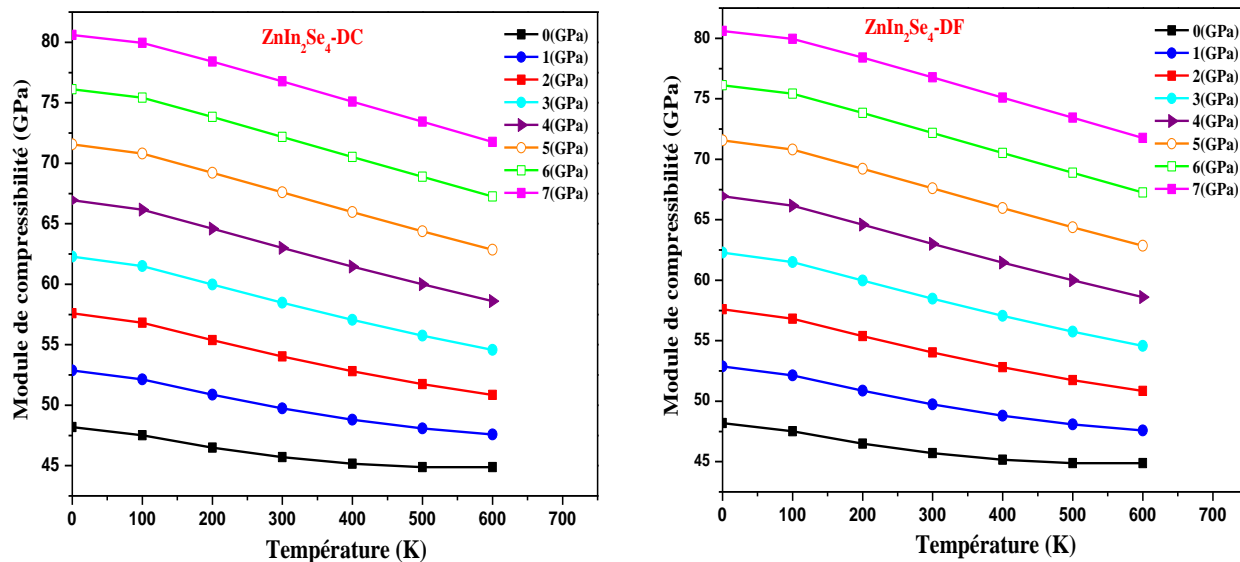
Le module de compressibilité est une propriété qui définit la résistance au changement de volume lorsqu'il est comprimé, La variation de module de compressibilité en fonction de la température à différentes pressions pour les quatre composés ZnGa_2Se_4 , ZnGa_2Te_4 , ZnIn_2Se_4 et ZnIn_2Te_4 respectivement est représentée dans Les figures (III. 38, 39,40 ,41) dans les structures DC et DF. Contrairement au paramètre de réseau, le module de compressibilité B_0 croît avec l'augmentation de la pression à une température donnée, et réduit avec l'augmentation de la température à une pression donnée. Les valeurs calculées du module de compressibilité pour les composés ZnGa_2Se_4 , ZnGa_2Te_4 , ZnIn_2Se_4 et ZnIn_2Te_4 respectivement à $T=300$ K et $P=0$ GPa sont égales à 53.27, 40.06 , 45.70 et 36.29 GPa dans la structure DC et 56.19, 40.47, 46.56 et 36.83 GPa dans la structure DF.



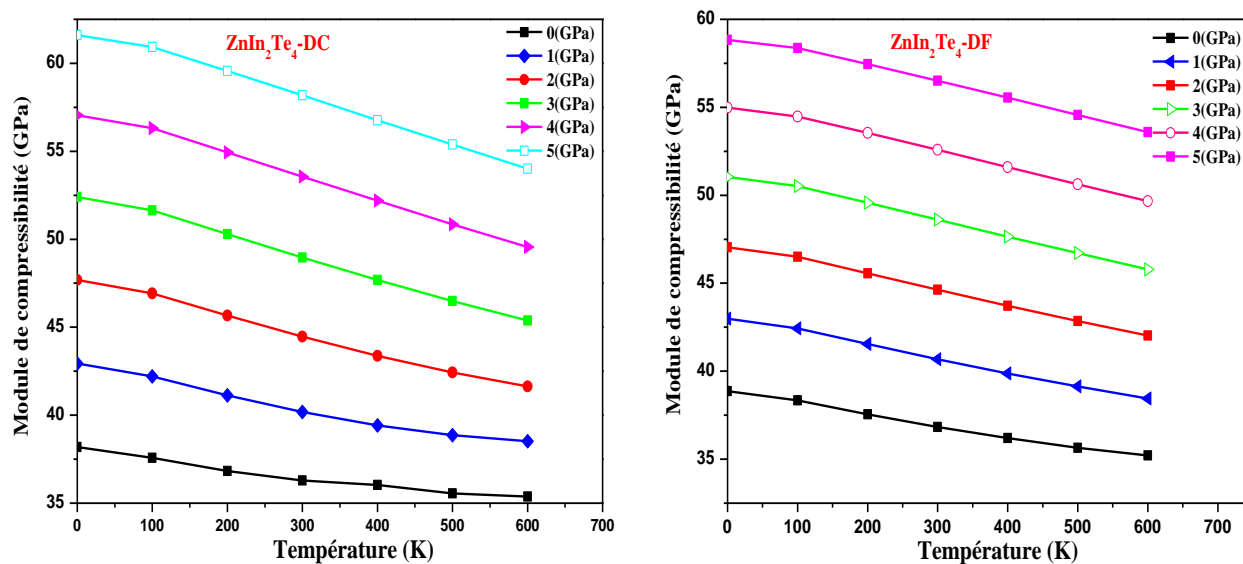
Figure(III.38) : Variation du module de compressibilité en fonction de la température à différentes pressions pour le composé ZnGa₂Se₄ dans les structures DC et DF.



Figure(III.39) : Variation du module de compressibilité en fonction de la température à différentes pressions pour le composé ZnGa₂Te₄ dans les structures DC et DF.



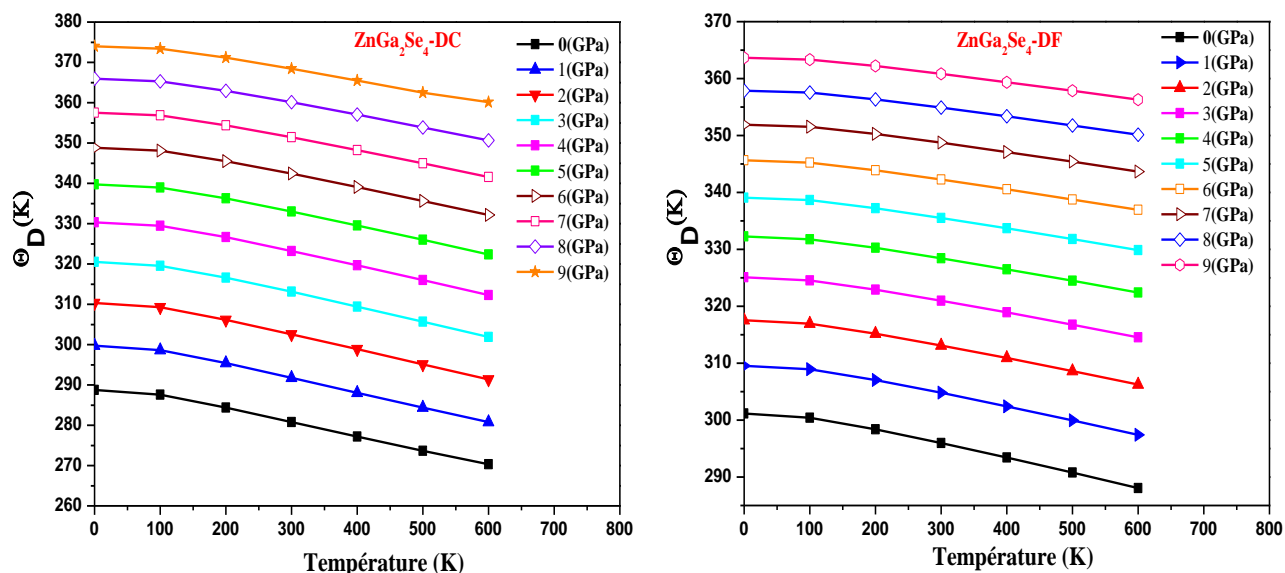
Figure(III.40) : Variation du module de compressibilité en fonction de la température à différentes pressions pour le composé ZnIn₂Se₄ dans les structures DC et DF.



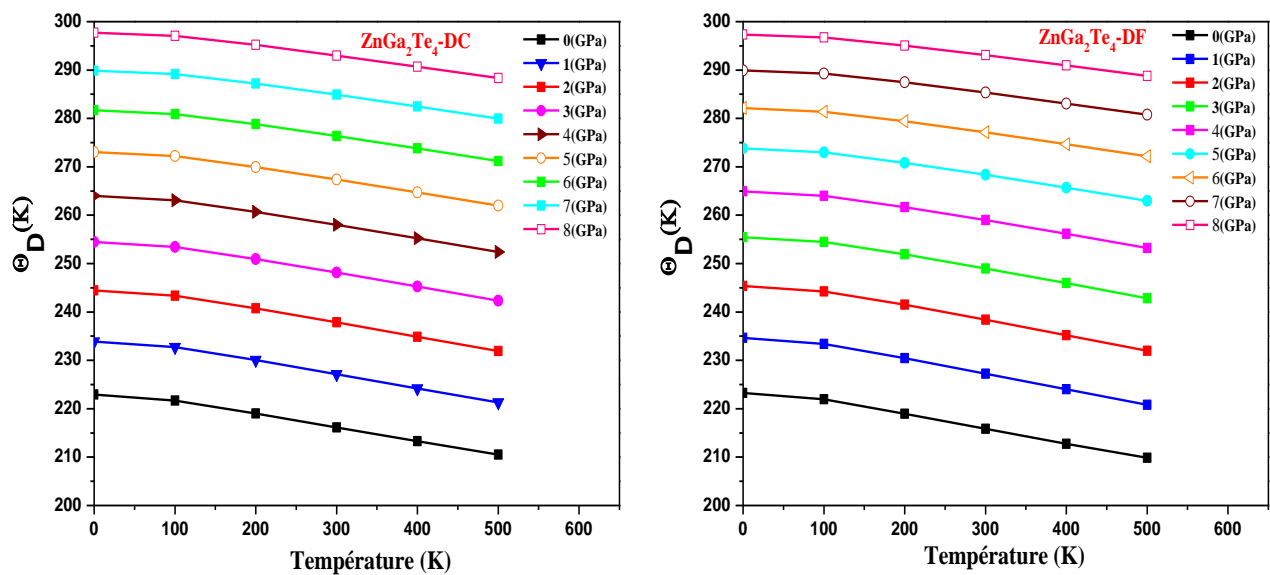
Figure(III.41) : Variation du module de compressibilité en fonction de la température à différentes pressions pour le composé ZnIn₂Te₄ dans les structures DC et DF.

III.5.4.3. Température de Debye

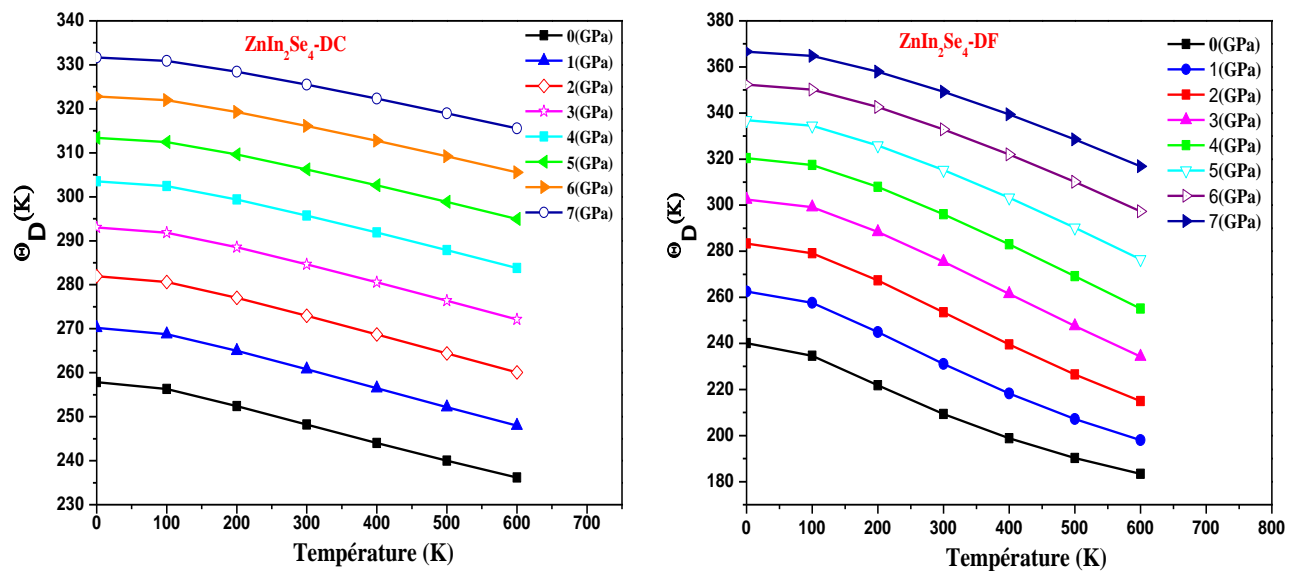
La température de Debye est une température caractéristique du comportement de la capacité thermique et de la dureté des solides. Les figures (III.42, 43, 44, 45) montrent la variation de la température de Debye θ_D en fonction de la pression et de la température pour les quatre composés ZnGa_2Se_4 , ZnGa_2Te_4 , ZnIn_2Se_4 et ZnIn_2Te_4 respectivement dans les structures DC et DF. Nous remarquons que la température de Debye θ_D diminue avec l'augmentation de la température à une pression donnée, et augmente avec l'augmentation de la pression à une température donnée. On peut noter aussi que θ_D est presque constante de 0 à 100 K et diminue lorsque la température augmente de façon quadratique à partir de $T > 100$ K, les valeurs de la température de Debye θ_D pour les composés ZnGa_2Se_4 , ZnGa_2Te_4 , ZnIn_2Se_4 et ZnIn_2Te_4 respectivement à $T=300$ K et $P=0$ GPa sont égales à 280.79, 216.14, 248.22 et 308.40 K dans la structure DC et 424.49, 216.14, 297.71 et 303.91 K dans la structure DF.



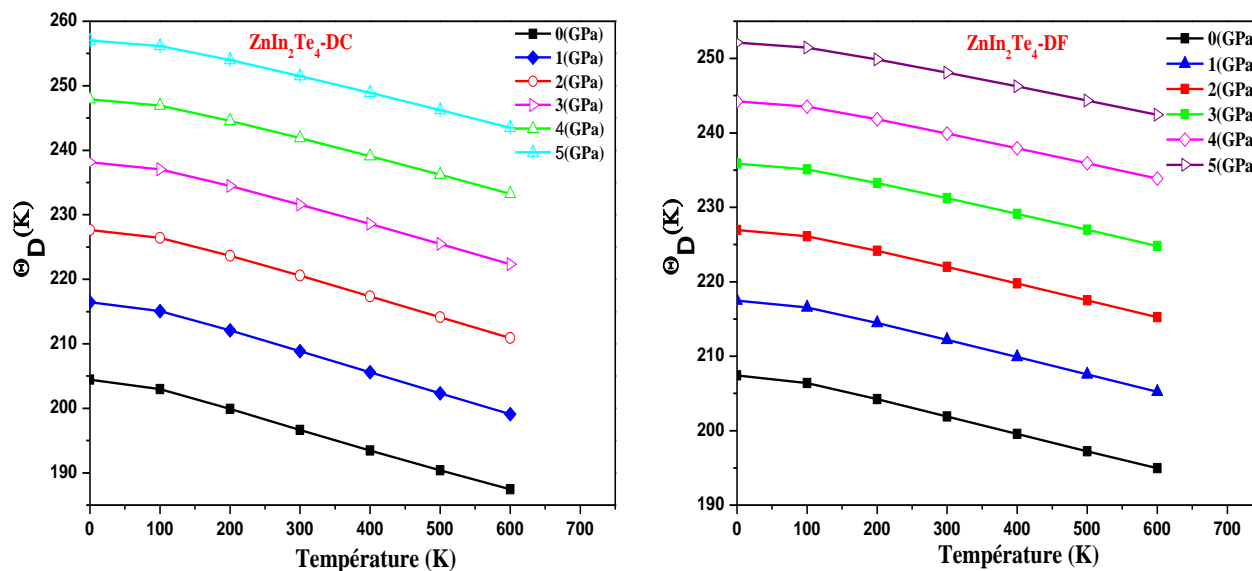
Figure(III.42) : Variation de la température de Debye en fonction de la température à différentes pressions pour le composé ZnGa_2Se_4 dans les structures DC et DF.



Figure(III.43) : Variation de la température de Debye en fonction de la température à différentes pressions pour le composé ZnGa₂Te₄ dans les structures DC et DF.



Figure(III.44) : Variation de la température de Debye en fonction de la température à différentes pressions pour le composé ZnIn₂Se₄ dans les structures DC et DF.



Figure(III.45) : Variation de la température de Debye en fonction de la température à différentes pressions pour le composé ZnIn_2Te_4 dans les structures DC et DF.

III.5.4.4. La capacité calorifique à volume constant

La capacité calorifique est la quantité de chaleur qu'il faut fournir pour élever de un degré la température d'une substance.

Les figures (III.46, 47,48, 49) représentent la variation de La capacité calorifique à volume constant C_V en fonction de la température à différentes pressions pour les composés ZnGa_2Se_4 , ZnGa_2Te_4 , ZnIn_2Se_4 et ZnIn_2Te_4 respectivement dans les structures DC et DF. À faible température ($T < 400$, $T < 300$, $T < 400$, $T < 300\text{k}$) pour ZnGa_2Se_4 , ZnGa_2Te_4 , ZnIn_2Se_4 et ZnIn_2Te_4 respectivement, la capacité calorifique à volume constant C_V est proportionnel à T^3 . Pour les hautes températures C_V est assez proche de la limite classique de Dulong et Petit [53].

Où C_V s'approche approximativement à 180.55 ,170.85 , 170 et 171 $\text{J M}^{-1} \text{K}^{-1}$ dans la structure DC et 170.43 ,170.64 ,173 et 170 $\text{JM}^{-1}\text{K}^{-1}$ dans la structure DF pour les composés ZnGa_2Se_4 , ZnGa_2Te_4 , ZnIn_2Se_4 et ZnIn_2Te_4 respectivement.

Les valeurs calculées de la capacité calorifique à un volume constant C_V à $T=300\text{K}$ et $P=0\text{ GPa}$ sont égales à $167.18\text{ JM}^{-1}\text{K}^{-1}$ (DC) et $166.39\text{ JM}^{-1}\text{K}^{-1}$ (DF) pour le composé ZnGa_2Se_4 , $170.15\text{ JM}^{-1}\text{K}^{-1}$ (DC) et $170.16\text{ JM}^{-1}\text{K}^{-1}$ (DF) pour le composé ZnGa_2Te_4 , $168.77\text{ JM}^{-1}\text{K}^{-1}$ (DC) et $170.42\text{ JM}^{-1}\text{K}^{-1}$ (DF) pour le composé ZnIn_2Se_4 et $170.90\text{ JM}^{-1}\text{K}^{-1}$ (DC) et $170.71\text{ JM}^{-1}\text{K}^{-1}$ (DF) pour le composé ZnIn_2Te_4 .

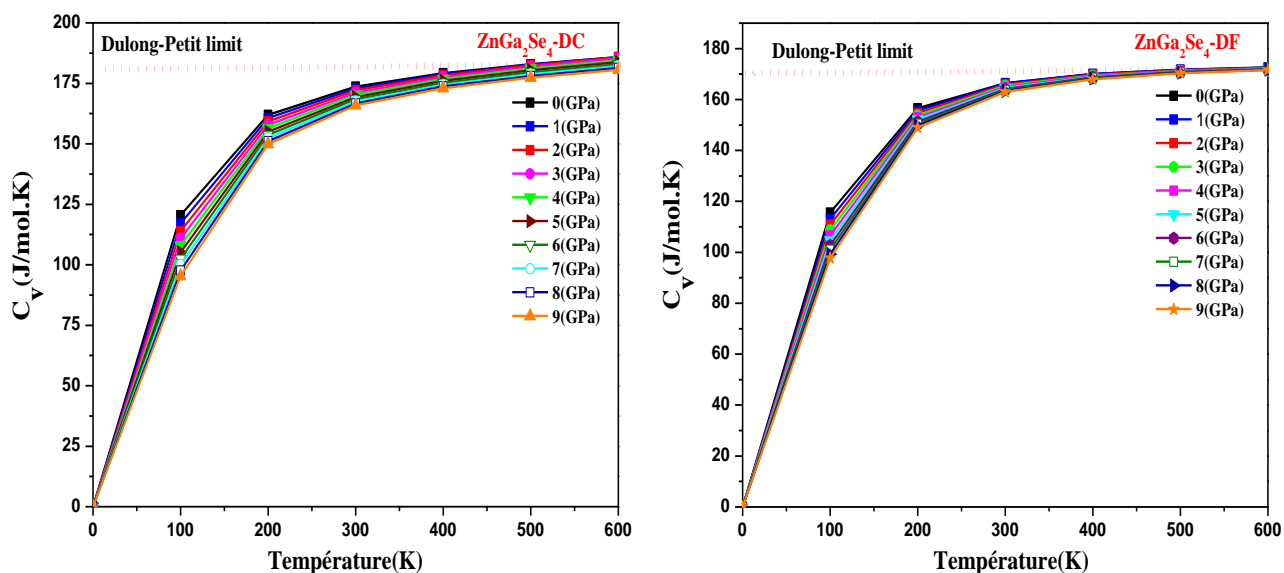


Figure (III.46) : Variation de la capacité calorifique à volume constant en fonction de la température à différentes pressions pour le composé ZnGa_2Se_4 dans les structures DC et DF.

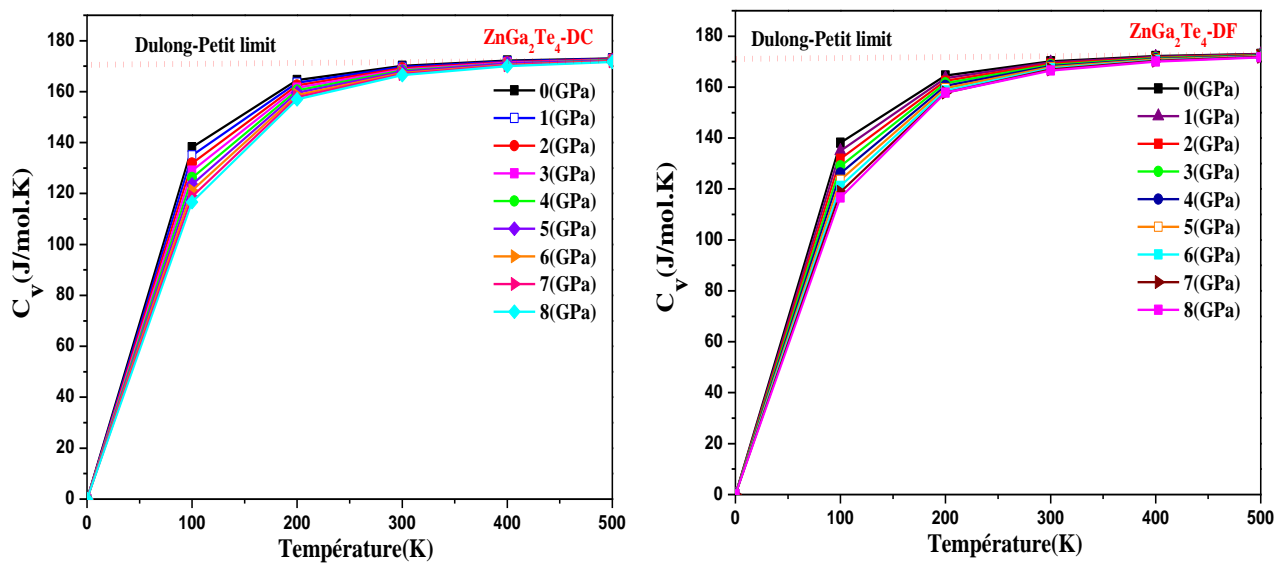


Figure (III.47) : Variation de la capacité calorifique à volume constant en fonction de la température à différentes pressions pour le composé $ZnGa_2Te_4$ dans les structures DC et DF.

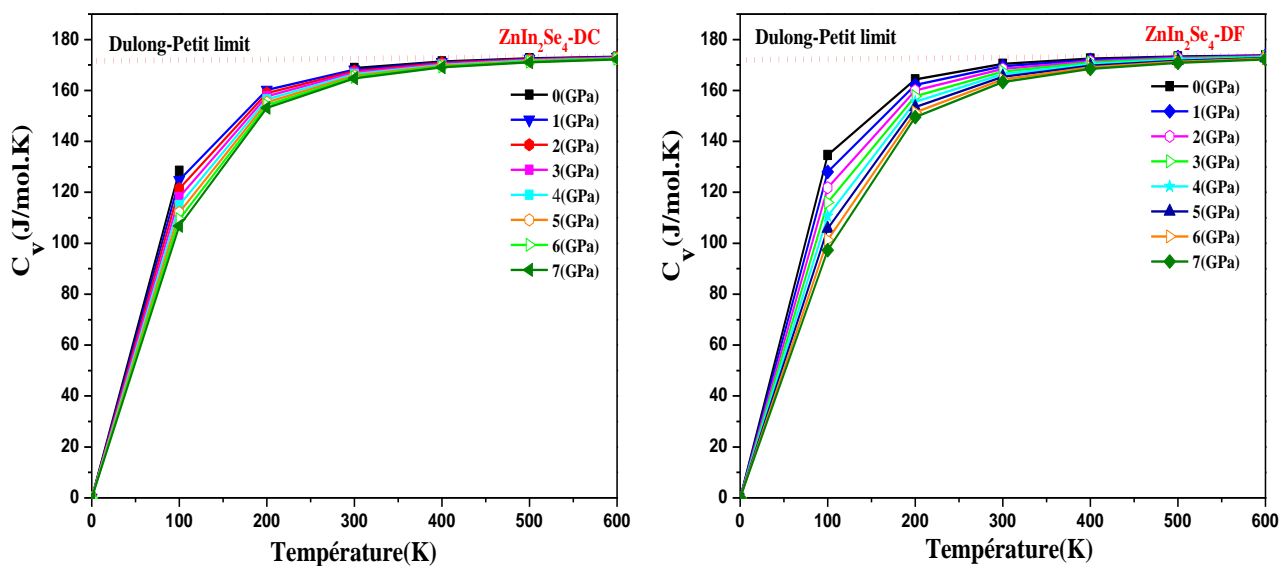


Figure (III.48) : Variation de la capacité calorifique à volume constant en fonction de la température à différentes pressions pour le composé $ZnIn_2Se_4$ dans les structures DC et DF.

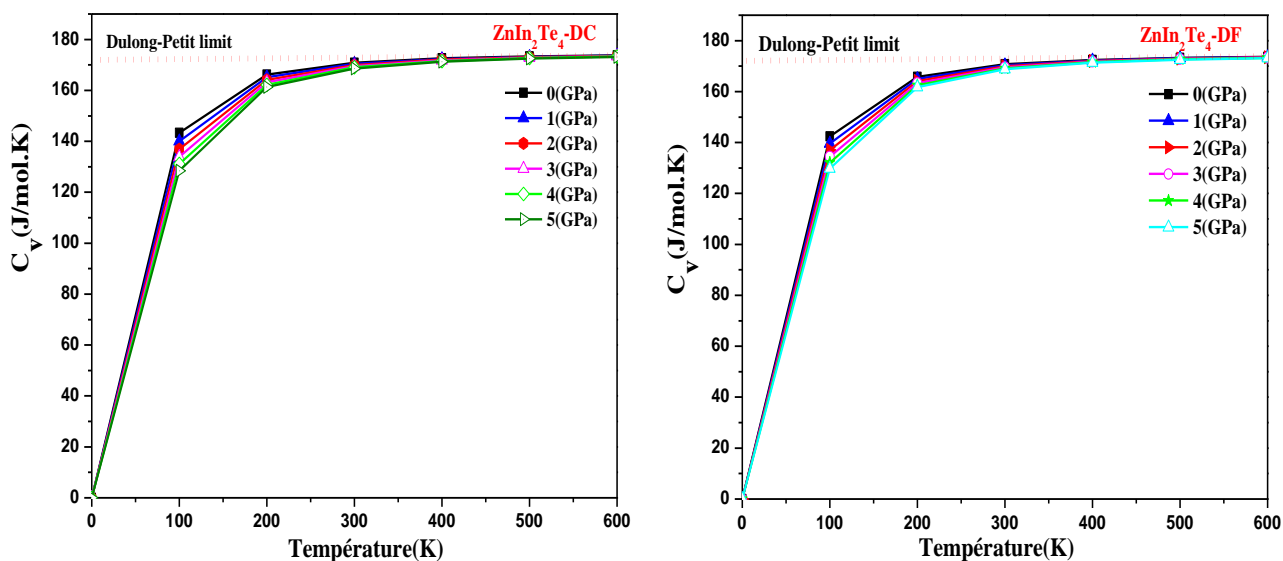


Figure (III.49) : Variation de la capacité calorifique à volume constant en fonction de la température à différentes pressions pour le composé ZnIn_2Te_4 dans les structures DC et DF.

III.5.4.5. Coefficient de dilatation thermique

Le coefficient de dilatation thermique reflète la dépendance entre la température et le volume, les figures (III.50,51, 52, 53) représentent la variation du coefficient de dilatation thermique α en fonction de la température à différentes pressions pour les quatre composés ZnGa_2Se_4 , ZnGa_2Te_4 , ZnIn_2Se_4 et ZnIn_2Te_4 respectivement dans les structures DC et DF. Nous remarquons que la dilatation thermique augmente rapidement avec l'augmentation de température jusqu'à la température $T=100$ K ; À partir de $T > 100$ K, la dilatation thermique augmente lentement avec la croissance de température et devient presque linéaire, donc nous pouvons déduire que la dilatation thermique est importante pour les faibles pressions et les faibles températures. Les valeurs calculées du coefficient de dilatation thermique α pour les composés ZnGa_2Se_4 , ZnGa_2Te_4 , ZnIn_2Se_4 et ZnIn_2Te_4 respectivement à $T=300$ K et $P=0$ GPa sont égales à $6.13 (10^{-5})$, $6.45(10^{-5})$, $6.92(10^{-5})$ et $7.22 (10^{-5}) \text{ K}^{-1}$ dans la structure DC et $4.86(10^{-5})$, $6.75(10^{-5})$, $7.22(10^{-5})$ et $6.10(10^{-5}) \text{ K}^{-1}$ dans la structure DF.

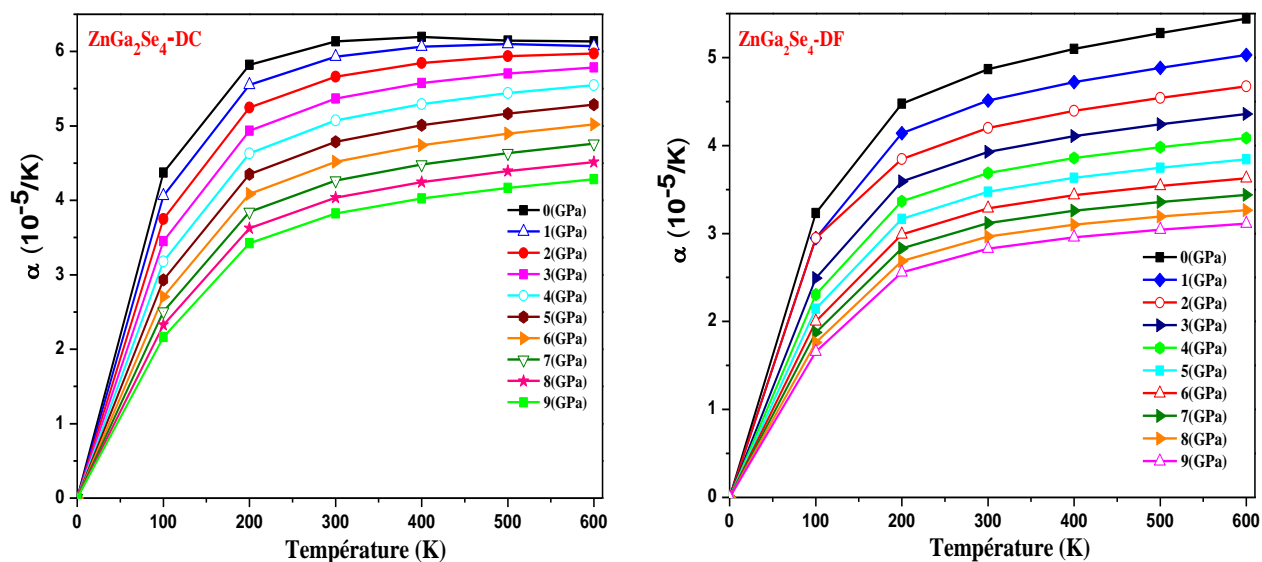


Figure (III.50) : Variation du coefficient de la dilatation thermique en fonction de la température à différentes pressions pour le composé ZnGa₂Se₄ dans les structures DC et DF.

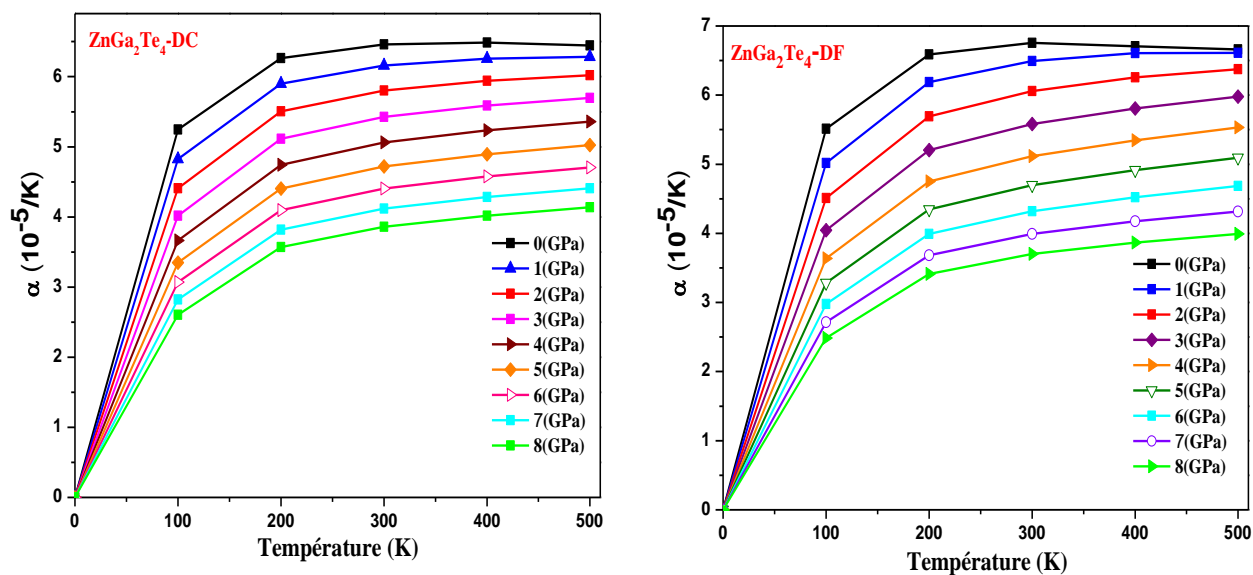


Figure (III.51) : Variation du coefficient de la dilatation thermique en fonction de la température à différentes pressions pour le composé ZnGa₂Te₄ dans les structures DC et DF

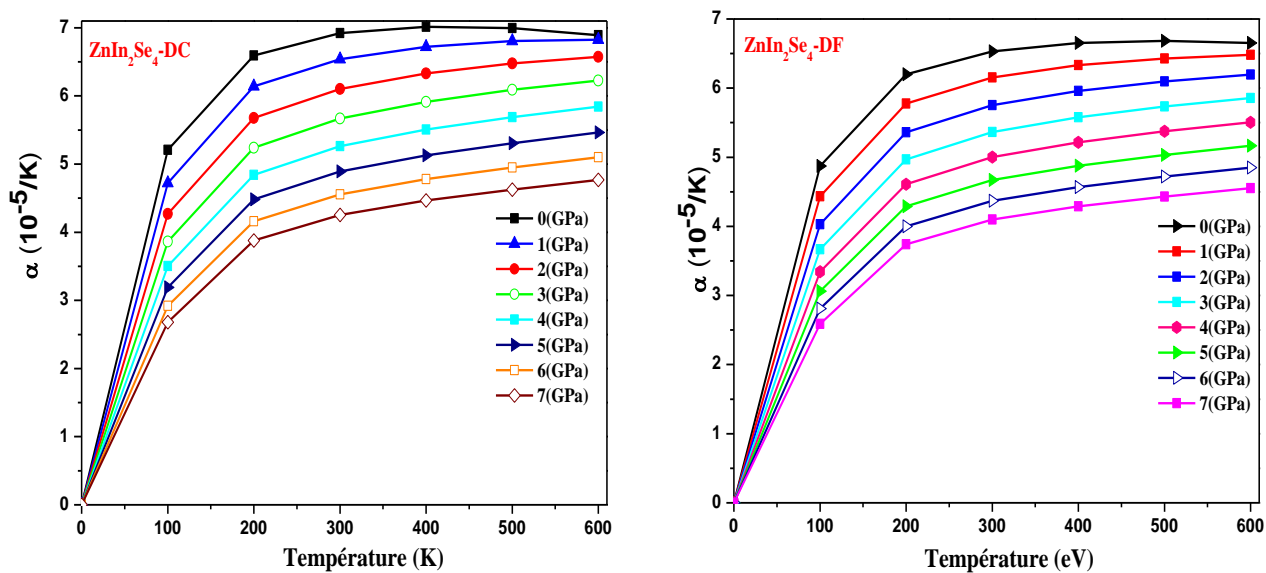


Figure (III.52) : Variation du coefficient de la dilatation thermique en fonction de la température à différentes pressions pour le composé ZnIn_2Se_4 dans les structures DC et DF.

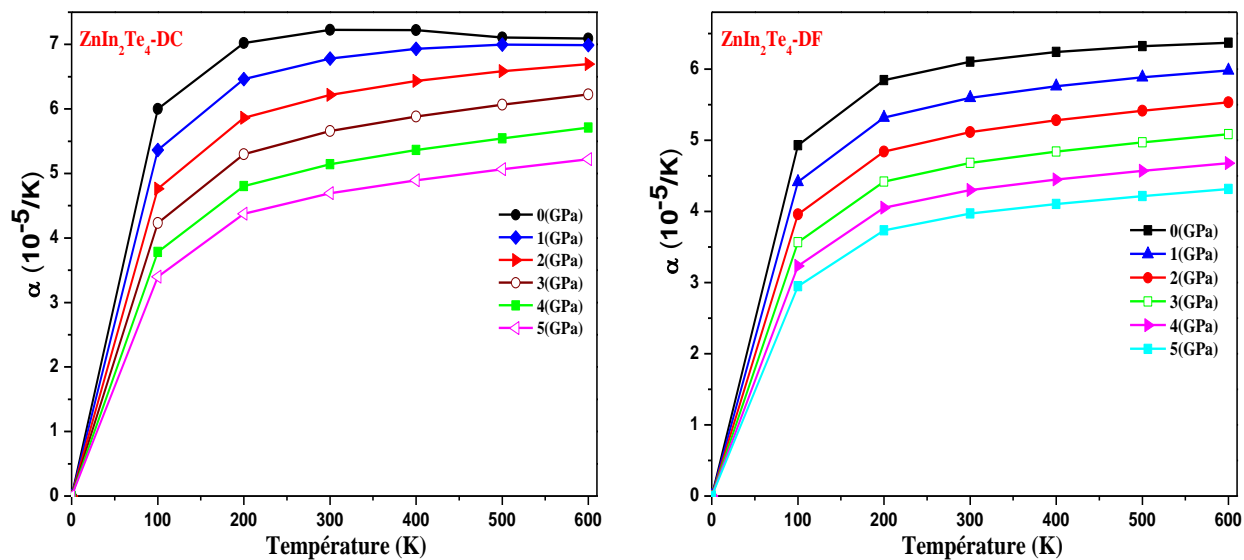


Figure (III.53) : Variation du coefficient de la dilatation thermique en fonction de la température à différentes pressions pour le composé ZnIn_2Te_4 dans les structures DC et DF.

III.5.4.6 .L'entropie du système S

Désigné par le symbole S sur une échelle microscopique, l'entropie peut être définie comme une mesure du désordre d'un système. Les résultats de calcul de l'entropie en fonction de la température à différentes pressions pour les composés ZnGa_2Se_4 , ZnGa_2Te_4 , ZnIn_2Se_4 et ZnIn_2Te_4 respectivement sont illustrés dans Les figures (III.54, 55, 56, 57), dans les structures DC et DF. Nous remarquons que l'entropie augmente presque linéairement avec l'augmentation de la température et diminue avec chaque valeur de pression donnée. les valeurs calculées de l'entropie S pour les composés ZnGa_2Se_4 , ZnGa_2Te_4 , ZnIn_2Se_4 et ZnIn_2Te_4 respectivement à $T=300\text{ K}$ et $P=0\text{ GPa}$ sont égales à 248.12 ,292.29 , 268.83 et 196.66 $\text{JM}^{-1}\text{K}^{-1}$ dans la structure DC et 239.33 , 292.54 ,209.37 et 2.01.89 $\text{JM}^{-1}\text{K}^{-1}$ dans la structure DF.

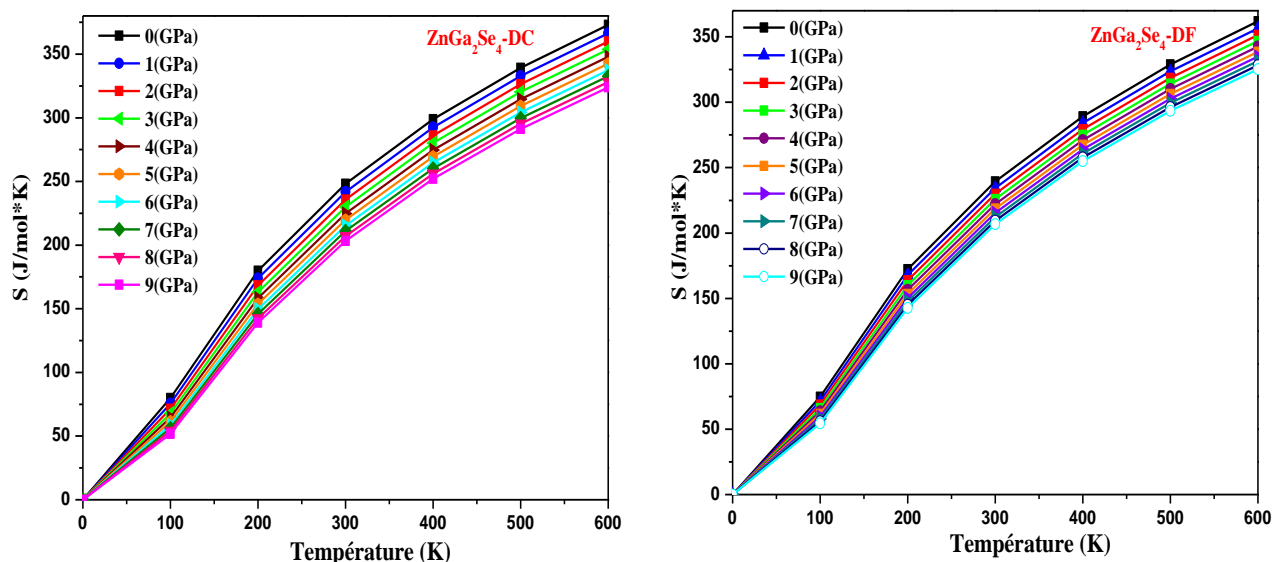


Figure (III.54) : Variation de l'entropie en fonction de la température à différentes pressions pour le composé ZnGa_2Se_4 dans les structures DC et DF.

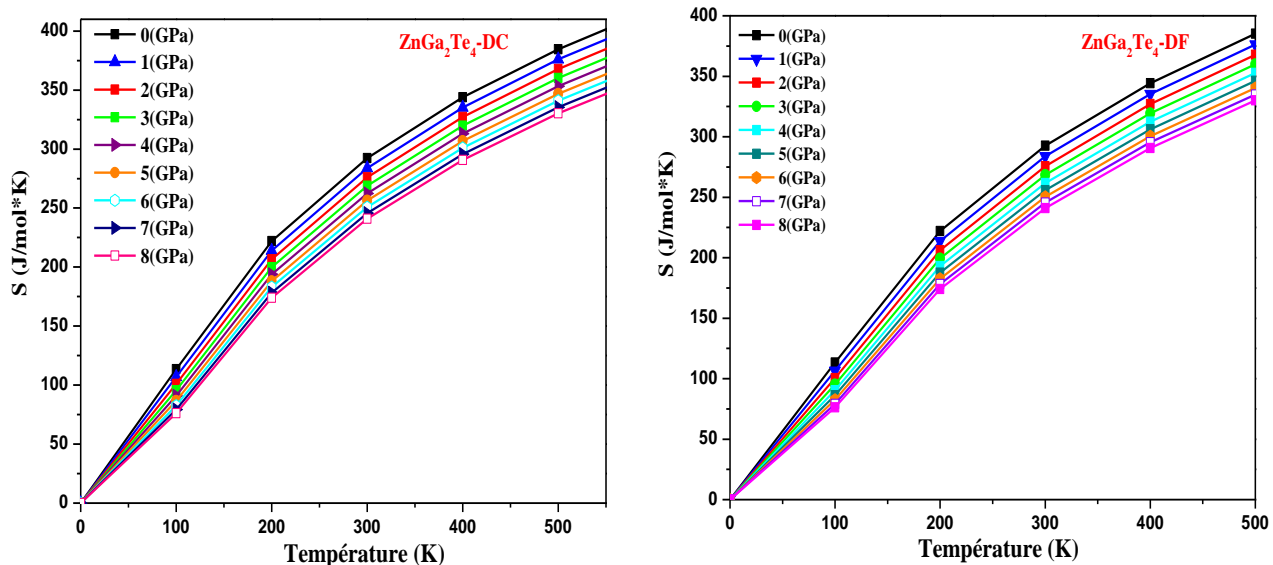


Figure (III.55) : Variation de l'entropie en fonction de la température à différentes pressions pour le composé ZnGa₂Te₄ dans les structures DC et DF.

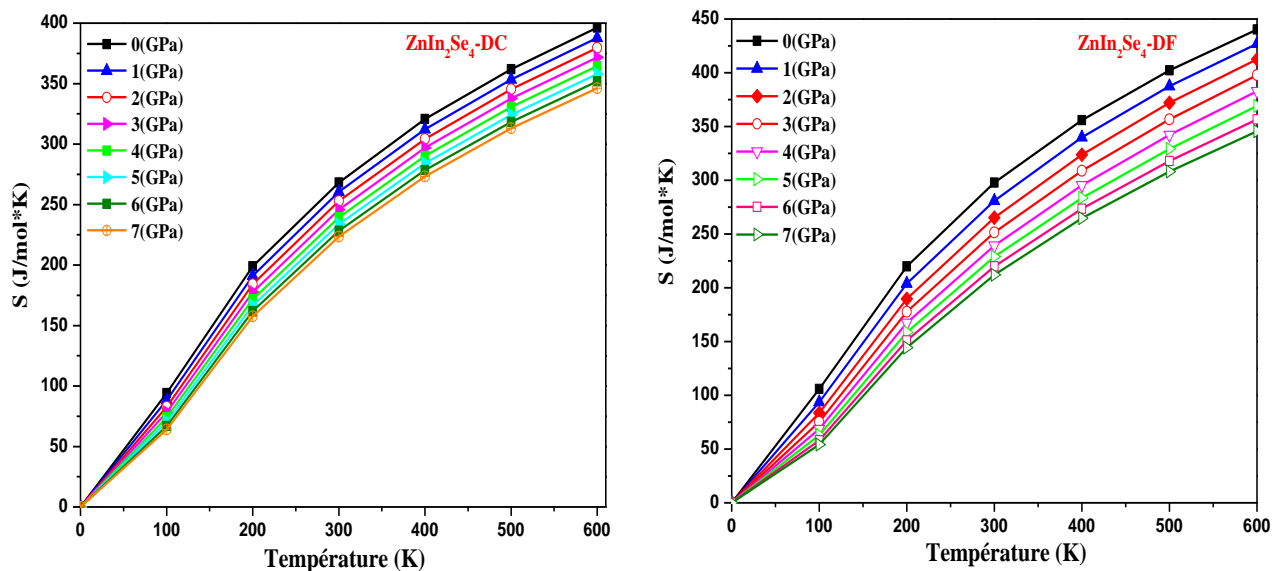


Figure (III.56) : Variation de l'entropie en fonction de la température à différentes pressions pour le composé ZnIn₂Se₄ dans les structures DC et DF.

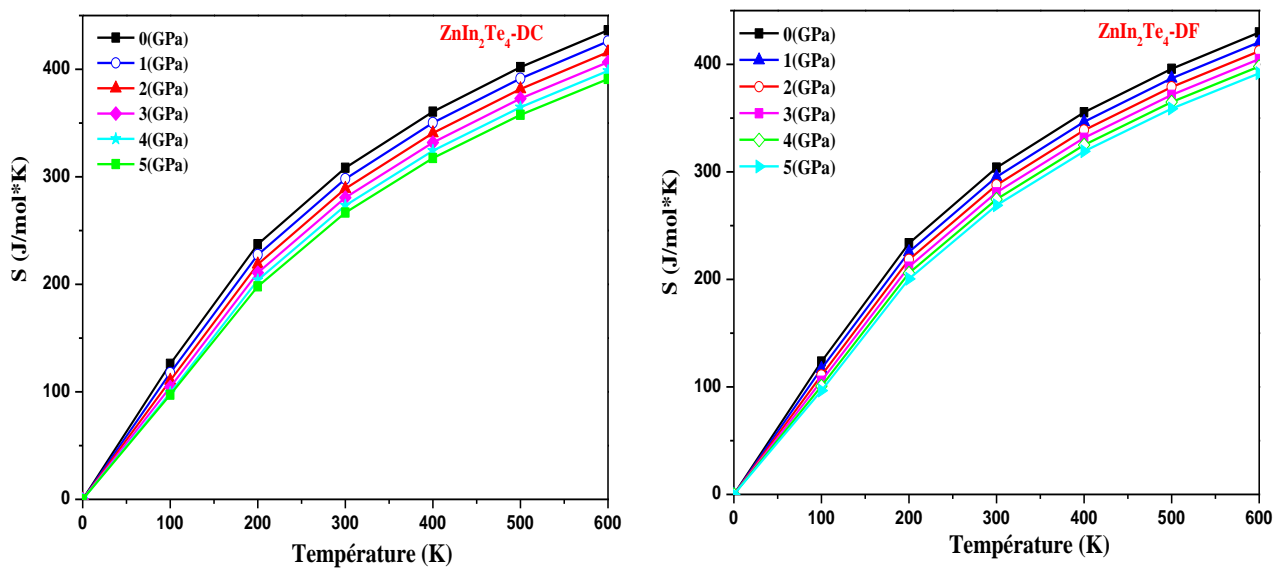


Figure (III.57) : Variation de l'entropie en fonction de la température à différentes pressions pour le composé ZnIn_2Te_4 dans les structures DC et DF.

Références

- [1] P. Blaha, K. Schwartz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luiz, in WIEN2K An Augmented Plane Wave + Local Orbitals program for calculating crystal properties, Techn. Universität Wien, Austria, 2001.
- [2] J. P. Perdew, S. Burke, M. Erzenhof, Physical Review Letters 1996, 77, 3865.
- [3] F. Tran and P. Blaha, Phys Rev. Lett 102, 226401 (2009).
- [4] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
- [5] A. D. Becke and E. R. Johnson, J. Chem. Phys. 124, 221101 (2006).
- [6] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 30, (1944) 5390.
- [7] Jiang Xiao-Shu, Yan Ying-Ce, Yuan Shi-Min, Mi Shu, Niu Zhen-Guo, and Liang Jiu-Qing, Chin. Phys. B Vol. 19, No. 10 (2010) 107104.
- [8] K. Allakhverdiev, F. Gashimzadea, T. Kerimovaa, T. Mitanic, T. Naitouc, K. Matsuishic, S. Onaric, Journal of Physics and Chemistry of Solids 64 (2003) 1597–1601.
- [9] L. Garbato, F. Ledda and A. Rucci, Pmg. Crysta. Growth and Charact. 15 (1987) 1-41.
- [10] M. Morocoima, M. Quintero, E. Guerrero, R. Tovar and P. Conflant. Journal of Physics and Chemistry of Solids, Volume 58, (1997) 503-507.
- [11] JCPDS-International Centre for Diffraction Data, card number (89–5716), 1998.
- [12] S.S. Fouad, G.B. Sakr, I.S. Yahia, D.M. Abdel Basset. Materials Research 46 (2011) 2141-2146.
- [13] M.M. El-Nahass, A.A. Attia, G.F. Salem, H.A.M. Ali, and M.I. Ismail, Phys. B 425, 23 (2013).
- [14] Y. Ayebe, T. Ouahrani, R. Khenata, Ali H. Reshak, D. Rached, A. Bouhemadou, R. Arrar, Computational Materials Science 50 (2010) 651–655.

- [15] B. Ganguli, K. Krishna Saha, T. Saha-Dasgupta, A. Mookerjee, A.K. Bhattacharya, *Phys. B* 348 (2004) 382.
- [16] T. Suriwong, K. Kurosaki, S. Thongtem, A. Harnwungmoung, T. Plirdpring, T. Sugahara, Y. Ohishi, H. Muta, and S. Yamanaka, *J. Alloys Compd.* 509, 7484 (2011).
- [17] Pressure –Induced Phase Transitions in AB_2X_4 Chalcogenide compounds, Francisco Javier Manjon Ion Tiginyanu Veaceslav Ursaki Editors. Springer Series in Materials Science 189.
- [18] Pancham Kumar, Amit Soni, K.C. Bhamu, Jagrati Sahariya, *Materials Research Bulletin* 86(2017)131-138
- [19] Y.L. Lee, C.D. Kim, W.T. Kim, *Journal of the Korean Physical Society* 27 (1994) 577.
- [20] Turowski, A. Kisiel, W. Giriat, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 17 (1984) L661.
- [21] David R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, 87th ed., CRC, (2006) 12–85.
- [22] H.M. Zeyada, M.S. Aziz, A.S. Behairy, *European Phys. J. Appl. Phys.* 45 (2009) 30601.
- [23] H.S. Soliman, M.M. El-Nahass, A. Qusto, *J. Mater. Sci.* 26 (1991) 619.
- [24] F.J. Grac1 1a, M.S. Tomar, *Thin Solid Films* 69 (1980) 137.
- [25] T.A. Hendia, L.I. Soliman, *Thin Solid Films* 261 (1995) 322.
- [26] N. Boltivets, V.P. Drobyazko, and V.K. Mityurev, *Sov. Phys. Semicond.* 2, 867 (1969).
- [27] P. Manca, F. Gaga, and A. Spiga, *Phys. Status Solidi A* 16,101 (1993).
- [28] A. MacKinnon, *Bornstein New Series, Group III, Vol. 17*, ed. O. Madelung, H. Landolt (Berlin: Springer, 1985), p. 124.
- [29] Delphine CABARET, XANES : approche mono-électronique, AUSSOIS, juin 2006
- [30] S. Adachi, *J. Appl. Phys.* 61 (1987) 4869.

- [31] J.S. Tell, Phys. Rev. 104 (1956) 1760.
- [32] L.D. Landau, E.M. Lifshitz, Electrodynamics in Continuous Media, Pergamon Press, Oxford, (1960).
- [33] H.A. Kramers, Collected Science Papers, North Holland, Amsterdam, (1956) 333.
- [34] R.De.L. Kronig, J. Opt. Soc. Am. 12 (1926) 547.
- [35] F. Bassani, G. Pastori, Parravicini, Electronic States and Optical Transitions in Solids, Pergamon Press, Oxford, (1973).
- [36] P. Puschnig, C. Ambrosch-Draxl, Phys. Rev. B 66 (2002) 165105.
- [37] C. Ambrosch-Draxl, R. Abt, The Calculation of Optical Properties Within WIEN97, ICTP Lecture Notes 1998, unpublished; S. Sharma, C. Ambrosch-Draxl, M.A. Khan, P. Blaha, S. Auluck, Phys. Rev. B 60 (1999) 8610.
- [38] C. A. Draxl, R. Abt, ICTP lecture notes, unpublished, (1998).
- [39] P. Y. Yu, M. Cardona, Fundamentals of Semiconductors, Physics and Materials Properties. Berlin: Springer-Verlag, (1999) 233.
- [40] D.R. Penn, Phys. Rev 128, 2093 (1962).
- [41] A. Delin, A. O. Eriksson, R. Ahuja, B. Johansson, M. S. Brooks, T. Gasche, et al. Phys. Rev. B 54 (1996) 1673.
- [42] M. Fox, Optical Properties of Solids. New York: Oxford University Press (2001).
- [43] M. Dressel, G. Gruner, Electrodynamics of Solids: Optical Properties of Electrons in Matter. UK: Cambridge University Press. (2002).
- [44]. H.J. Monkhorst and J.D. Pack, Phys. Rev. B 13, 5188(1976).
- [45] F. Peng, H.Z. Fu, and X.D. Yang, Phys. B 403, 2851 (2008).

- [46] A.A. Maradudin, E.W. Montroll, G.H. Weiss, I.P. Ipatova, *Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation*, Academic Press, (1971).
- [47] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* 158 (2004) 57.
- [48] M.A. Blanco, A. Martín Pendás, E. Francisco, J.M. Recio, R. Franco, *J. Mol. Struct. Theochem.* 368 (1996) 245.
- [49] M. Flórez, J.M. Recio, E. Francisco, M.A. Blanco, A. Martín Pendás, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 144112.
- [50] E. Francisco, M.A. Blanco, G. Sanjurjo, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 094107.
- [51] J.P. Poirier, *Introduction to the Physics of the Earth's Interior*, Cambridge University Press, Oxford, (2000), 39.
- [52] R. Hill, *Proc. Phys. Soc. Lond. A* 65 (1952) 349.
- [53] A.T. Petit and P.L. Dulong, *Ann. Chim. Phys.* 10, 395(1819)

Conclusion générale

Conclusion Générale

Les semi-conducteurs de type II-III₂-VI₄ y compris les composés ZnM₂X₄ (M=Ga, In et X= Se, Te) représentent actuellement une classe importante des matériaux dans le domaine technologique. Ils sont très intéressants dans les applications optoélectroniques et photovoltaïques. Pour cette raison, nous avons cherché à comprendre les propriétés électroniques, optiques et thermodynamiques de ces composés en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).

Dans notre travail, nous avons déterminé les propriétés structurales de ces composés pour les deux structures defect chalcopyrite (DC) et defect famatinitite (DF) en utilisant l'approximation PBE-GGA, les résultats obtenus montrent que les composés ZnGa₂Se₄ et ZnIn₂Se₄ sont plus stables dans la structure DF et les composés ZnGa₂Te₄ et ZnIn₂Te₄ sont plus stables dans la structure DC. Les résultats obtenus des paramètres du réseau a et c, le module de compressibilité B₀ et les paramètres internes x, y et z sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux et théoriques. Par ailleurs nous avons trouvé que les valeurs des constantes du réseau a et c des quatre composés augmentent lorsque l'atome de galium (Ga) est remplacé par l'atome d'indium (In) et aussi lorsque l'atome de sélénium (Se) est remplacé par un l'atome de tellure (Te). Contrairement au module de compressibilité B₀ qui diminue puisqu'il est inversement proportionnel au paramètre du réseau et il diminue aussi de DF à DC.

Pour le calcul des propriétés électroniques, nous avons trouvé que les composés ZnGa₂Se₄, ZnIn₂Se₄ et ZnIn₂Te₄ possèdent un gap direct suivant la direction $\Gamma \rightarrow \Gamma$ pour les deux structures DC et DF et le composé ZnGa₂Te₄ possède un gap indirect suivant la direction ($\Gamma \rightarrow H$) et ($\Gamma \rightarrow N$) pour les structures DC et DF respectivement. Les valeurs des gaps calculées par l'approximation TB-mBJ sont en bon accord avec les résultats expérimentaux disponibles et elles sont surestimées en comparant avec celles trouvées par l'approximation PBE-GGA. L'approximation TB-mBJ apporte une amélioration considérable aux valeurs des gaps énergétiques. Nous avons trouvé que les valeurs des gaps d'énergie diminuent de Se à Te et de DC à DF.

Afin de comprendre les propriétés optiques de ces composés, nous avons calculé la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$, l'indice de réfraction complexe $N(\omega)$ et la réflectivité $R(\omega)$, l'analyse de la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique montre que les premiers points critiques correspondent aux énergies des gaps directs et indirects. Les valeurs de $\epsilon_1(0)$ et $n(0)$ augmentent avec la croissance du numéro atomique de l'atome X (Se \rightarrow Te).

Ce travail a été complété par une étude thermodynamique à travers la variation de la constante du réseau (a), le module de compressibilité (B_0), la température de Debye (θ_D), le coefficient de dilatation thermique (α), la capacité calorifique à volume constant (C_V) et l'entropie (S) en fonction de la température et la pression. Le paramètre du réseau (a) croît avec l'augmentation de la température et réduit avec l'augmentation de la pression, le module de compressibilité et la température de Debye diminuent avec l'augmentation de la température et augmentent avec la croissance de la pression. Les valeurs de C_V est proche de la limite de Dulong-petit, qui est commune à tous les solides à températures élevées. La dilatation thermique est importante pour les faibles pressions et les faibles températures. L'entropie augmente presque linéairement avec l'augmentation de la température.

First-Principles Study of Structural, Optical, and Thermodynamic Properties of ZnIn_2X_4 ($\text{X} = \text{Se}, \text{Te}$) Compounds with DC or DF Structure

S. REGUIEG,^{1,3} R. BAGHDAD,¹ A. ABDICHE,^{2,6} M.A. BEZZERROUK,¹
B. BENYOUCEF,³ R. KHENATA,⁴ and S. BIN-OMRAN⁵

1.—Faculté des Sciences de la Matière, Université Ibn Khaldoun-Tiaret, BP No 78, route de Zaaroura, 14000 Tiaret, Algeria. 2.—Faculté des Sciences Appliquées, Université Ibn Khaldoun-Tiaret, BP No 78, route de Zaaroura, 14000 Tiaret, Algeria. 3.—Unité de recherche, Matériaux et Energies Renouvelables, Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, Algeria. 4.—Laboratoire de Physique Quantique de la Matière et de Modélisation Mathématique (LPQ3M), Université de Mascara, 29000 Mascara, Algeria. 5.—Department of Physics and Astronomy, College of Science, King Saud University, P.O. Box 2455, Riyadh 11451, Saudi Arabia. 6.—e-mail: abdiche_a@yahoo.fr

Structural and optoelectronic properties of ZnIn_2Se_4 and ZnIn_2Te_4 compounds in defect chalcopyrite (DC) and defect famatinitite (DF) structures have been calculated by the full-potential linearized augmented plane-wave (FP-LAPW) method within density functional theory (DFT) as implemented in the WIEN2K package. For the exchange correlation effects, we adopted the Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) generalized gradient approximation (GGA) for structural calculations and the Tran–Blaha-modified Becke–Johnson (TB-mBJ) functional for electronic properties. The lattice parameters (a , c) and internal parameters (x , y , z) are in good agreement with available results. The band structures prove that these kinds of material have a direct bandgap (Γ – Γ) in both structures. Optical properties such as the dielectric function $\varepsilon(\omega)$ and refractive index $n(\omega)$ were calculated in the energy range from 0 eV to 14 eV. Thermodynamic properties were also analyzed using the quasiharmonic Debye model.

Key words: AB_2C_4 defect chalcopyrite, DFT, GGA + TB-mBJ, structural properties, optoelectronic properties, thermodynamic properties

INTRODUCTION

Defect chalcopyrite (DC) ternary semiconductor compounds of the family $\text{A}^{\text{II}}\text{B}_2^{\text{III}}\text{C}_4^{\text{VI}}$ have thiogallate or ordered vacancy structure. In recent years, a great deal of interest has been focused on these compounds due to their potential use in semiconductor device applications such as solar cells,^{1,2} optoelectronics, electrooptics, acoustooptics, optical filters, photodetectors, and nonlinear optical

devices.^{3–5} The structure of defect chalcopyrite compounds under ambient conditions is still under discussion in literature. Some authors suggest that DC compounds crystallize with tetragonal structure in space group $I\bar{4}$, where vacancies and cations are completely ordered,^{6–8} while others assert that DC compounds crystallize with defect stannite or defect famatinitite (DF) structure (in space group $I42m$), with the difference being slight deviations in anion positions.^{9–11} Lottici et al.¹² reported that DC compounds crystallize with tetragonal structure similar to that of ABC_2 chalcopyrite, with the only difference being replacement of one cation sublattice by a vacancy sublattice. In general, in defect chalcopyrite compounds, each cation is surrounded by four anions at the corner of a slightly distorted

tetrahedron, whereas each anion C has one A atom, two B atoms, and a vacancy as first neighbors.¹³ These materials have been extensively studied experimentally; For example, the photoelectrochemical properties of ZnIn_2Se_4 were investigated by Cheng et al.,¹⁴ and El-Nahass et al.¹⁵ studied the effect of substrate temperature on structural and optical properties of ZnIn_2Se_4 thin films. Using an x-ray method, Suriwong et al. proved that ZnIn_2Te_4 compound has defect chalcopyrite structure with lattice parameters of $a = b = 0.6132$ nm, and $c = 1.2292$ nm.¹⁶ In this work, we comparatively investigated structural, optoelectronic, and thermodynamic properties of the ZnIn_2X_4 compounds where X represents Se or Te for these different structures (defect chalcopyrite and defect famatinite).

COMPUTATIONAL DETAILS

To determine the structural and optoelectronic properties of ZnIn_2X_4 , we used the full-potential linearized augmented plane-wave (FP-LAPW) method as implemented in the WIEN2K computer package,¹⁷ which is one of the most efficient methods for calculation of ground-state properties of materials.^{18,19} Exchange and correlation effects were treated with the Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) generalized gradient approximation (GGA) to determine ground-state properties and the Tran–Blaha-modified Becke–Johnson (TB-mBJ) functional²⁰ as parameterized by Koller et al.^{21,22} to determine electronic and optical properties, where the TB-mBJ potential²³ is given by

$$v_x^{\text{TB-mBJ}}(r) = c v_x^{\text{BR}}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t(r)}{\rho(r)}}, \quad (1)$$

where c is given by

$$c = A + B \sqrt{g'}, \quad (2)$$

$$g' = \frac{1}{V_{\text{cell}}} \int_{\text{cell}} \frac{1}{2} \left(\frac{|\nabla \rho \uparrow(r)|}{\rho \uparrow(r)} + \frac{|\nabla \rho \downarrow(r)|}{\rho \downarrow(r)} \right); \quad (3)$$

g' is the average of $g = |\nabla \rho|/\rho$ over the unit cell of volume V_{cell} . A and B are two free parameters whose values are $A = -0.012$ and $B = 1.023$ bohr^{1/2} according to a fit to experimental bandgaps. The advantages, limitations, and inconveniences of this approximation are discussed by Koller et al.^{21,22} The calculations were carried out using 143 \mathbf{k} -points in the irreducible Brillouin zone (IBZ) with maximum value for partial waves inside atomic spheres of $L_{\text{max}} = 10$ and charge density Fourier-expanded up to $G_{\text{max}} = 12$ Ryd^{1/2}. The radius of the muffin-tin (MT) sphere (R_{MT}) was taken to be 2.1 a.u., 2.3 a.u., 2.2 a.u., and 2.0 a.u. for Zn, In, Se, and Te atoms, respectively, and the core energy cutoff was taken as -6.0 Ryd.

RESULTS AND DISCUSSION

Structural Properties

ZnIn_2X_4 (X = Se, Te) of the family $\text{A}^{\text{II}}\text{B}_2^{\text{III}}\text{C}_4^{\text{VI}}$ has defect chalcopyrite or defect famatinite structure in space group $I\bar{4}$ or $I\bar{4}2m$, respectively. In the DC structure, 2Zn, 2In¹, 2In², and 8X atoms are located at (0, 0, 0), (0, 0, 0.5), (0, 0.5, 0.25), and (x , y , z), respectively, while in the DF structure, 2Zn, 4In, and 8X atoms are located at (0, 0, 0), (0, 0.5, 0.25), and (x , x , z), respectively, where (x , y , z) are the internal position parameters for the X atom. To determine the equilibrium geometry of ZnIn_2X_4 , we started with optimization of the internal structural parameters, x , y , and z using the mini process, then optimized the c/a ratio at fixed volume. Finally, we calculated the total energy for different volumes using our results for the internal parameters x , y , z and the c/a ratio, fitting the total energy $E(V)$ to the empirical Murnaghan equation of state²⁴:

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

where

$$B_0 = V \frac{d^2 E}{dV^2}. \quad (5)$$

B_0 and B' are the bulk modulus and its pressure derivative at the equilibrium volume V_0 , respectively. Figure 1a and b presents the total energy as a function of volume for ZnIn_2Se_4 and ZnIn_2Te_4 . According to this figure, ZnIn_2Se_4 is more stable in the DF structure and ZnIn_2Te_4 is more stable in the DC structure. Table I presents the values of the lattice constant a , the c/a ratio, the internal parameters (x , y , z), and the bulk modulus (B_0) and its first derivative (B') for the ZnIn_2Se_4 and ZnIn_2Te_4 compounds in the DC and DF structures together with corresponding experimental values. Our results for the lattice constants and internal parameters are in good agreement with the experimental data. In both structures, the values of the lattice constants a and c of the ZnIn_2X_4 compound increase when the Se atom is substituted by the Te atom, and at the same time, the values of the bulk modulus decrease from 50.13 GPa to 38.52 GPa and from 47.05 GPa to 39.11 GPa in the DC and DF structure, respectively. This result may be explained by the larger atomic radius of Te compared with Se, with an expansion in volume being observed. We can conclude from this result that the ZnIn_2Te_4 compound is more compressible than ZnIn_2Se_4 .

Electronic Properties

Band Structure

The band structures obtained by applying the GGA + TB-mBJ approximation for the ZnIn_2Se_4 and ZnIn_2Te_4 compounds are shown in Fig. 2a–d; the valence-band maximum and conduction-band minimum are positioned at the Γ point, hence ZnIn_2Se_4 and

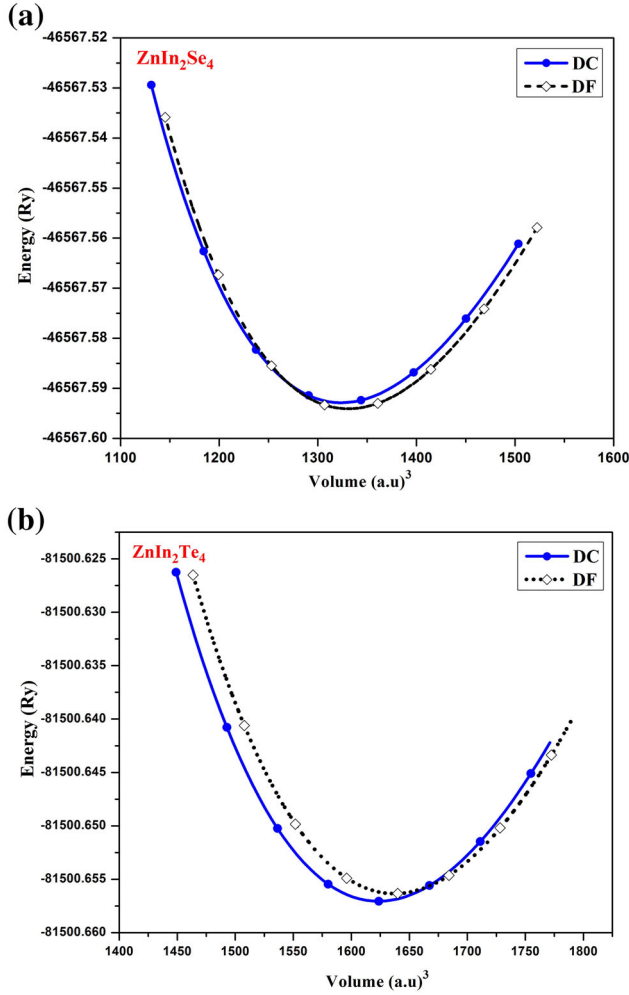


Fig. 1. Energy as function of volume for (a) ZnIn_2Se_4 and (b) ZnIn_2Te_4 .

ZnIn_2Te_4 have a direct bandgap. Our values for the energy bandgap were 1.85 eV (DC) and 1.72 eV (DF) for ZnIn_2Se_4 and 1.51 eV (DC) and 1.26 eV (DF) for ZnIn_2Te_4 . Experimental bandgap values vary between 1.68 eV and 3.38 eV^{14,15,25–28} and between 1.40 eV and 1.90 eV^{29–31} for ZnIn_2Se_4 and ZnIn_2Te_4 , respectively. Our calculated bandgaps for ZnIn_2Se_4 in both structures are in good agreement with experimental values. For ZnIn_2Te_4 , the bandgap in the DC structure is overestimated compared with the values of 0.89 eV and 1.20 eV obtained by Ayebe et al.³² but is in fair agreement with experimental values. Changing from the DC to the DF structure, the bandgap decreases by 0.13 eV and 0.25 eV for ZnIn_2Se_4 and ZnIn_2Te_4 , respectively, hence defect chalcopyrite ZnIn_2X_4 has a wider bandgap than defect farnatinitite ZnIn_2X_4 . In addition, when changing from the Se to Te atom, the bandgap decreases by 0.34 eV and 0.46 eV in the DC and DF structure, respectively. This reduction in bandgap is due to the bonding strength, so one can conclude that the value of the energy gap decreases in the following order: ZnIn_2Se_4 (DC) > ZnIn_2Se_4 (DF) > ZnIn_2Te_4 (DC) > ZnIn_2Te_4 (DF).

Density of States

For density of states (DOS) calculations, we used denser meshes of 3000 special \mathbf{k} -points and distinguished the In ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$), Zn ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$), Se ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$), and Te ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$) as inner-shell electrons from the valence electrons of In ($4d^{10} 5s^2 5p^1$), Zn ($4s^2 3d^{10}$), Se ($4s^2 3d^{10} 4p^4$), and Te ($5s^2 4d^{10} 5p^4$) shells.

Figure 3a–d presents the total and partial DOS for ZnIn_2Se_4 and ZnIn_2Te_4 , where the valence band is divided into three distinguished regions. In DC (DF) for ZnIn_2Se_4 and ZnIn_2Te_4 , respectively, the first region of the valence bands extends from -14.78 eV to -14.12 eV (-14.75 eV to -14.14 eV) and from -15.17 eV to -14.69 eV (-15.02 eV to -14.58 eV), being derived from the In $4d$ orbital, whereas the second region of the valence bands extends from -12.57 eV to -11.14 eV (-12.60 eV to -11.16 eV) and from -11.38 eV to -9.88 eV (-11.34 eV to -9.85 eV), being derived from the Se $4s$ and Te $5s$ orbitals. The third region is divided into two regions of valence bands: the left region at lower energy from -6.15 eV to -5.64 eV (-6.06 eV to -5.63 eV) and from -6.77 eV to -6.34 eV (-6.65 eV to -3.30 eV) originates from the Zn $3d$ states, while the right region at higher energy from -5.04 eV (-5.22 eV) and -5.28 eV (-5.40 eV) results from a mixture of Zn $4s$, Zn $3p$, In $5s$, In $5p$, and Se $4p$ for ZnIn_2Se_4 and Zn $4s$, Zn $3p$, In $5s$, In $5p$, and Te $5p$ for ZnIn_2Te_4 . The conduction band originates from Zn/In s - p states.

Optical Properties

The ZnIn_2X_4 compounds crystallize with tetragonal structure in space group $I\bar{4}$ and $I\bar{4}2m$. Due to this symmetry group, the dielectric function is divided into two components, $\mathbf{E}\parallel\mathbf{c}$ and $\mathbf{E}\perp\mathbf{c}$, corresponding to electric field parallel and perpendicular to the crystallographic c -axis. We chose a value of -6.0 Ry for the energy cutoff between core and valence states for both compounds, used $l_{\text{max}} = 10$ for wavefunction expansion inside the atomic spheres, and Fourier-expanded the charge density up to $G_{\text{max}} = 12$ Ryd. The energy convergence criterion was selected as 0.0001 Ry with denser k -meshes of 3500 points.

The imaginary $\varepsilon_2(\omega)$ and real part $\varepsilon_1(\omega)$ of the dielectric function were calculated using the following expressions^{33,34}:

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4e^2}{m^2\omega^2} \int d < i | M | j >^2 f_i (1 - f_j) \times \delta [E_f - E_i - \omega] d^3 K, \quad (6)$$

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

Table I. Lattice constant a , c/a ratio, internal parameters (x , y , z), and bulk modulus (B_0) and its first pressure derivative (B') for ZnIn_2Se_4 and ZnIn_2Te_4 in DC and DF structure compared with experimental data

	ZnIn_2Se_4		ZnIn_2Te_4	
	Present work	Exp.	Present work	Exp.
Defect chalcopyrite ($I\bar{4}$)				
a (Å)	5.796	5.709 ^a	6.20	6.132 ^c
c/a	2.01	2.00 ^a	2.009	2.00 ^c
B_0 (GPa)	48.61	–	38.52	–
B'	4.79	–	4.87	–
x	0.264	0.26 ^b	0.269	0.26 ^c
y	0.213	0.22 ^b	0.208	0.24 ^c
z	0.132	0.13 ^b	0.134	0.13 ^c
Defect stannite ($I\bar{4}2m$)				
a (Å)	5.827	5.709 ^a	6.256	6.132 ^c
c/a	1.982	2.00 ^a	1.979	2.00 ^c
B_0 (GPa)	49.42	–	39.11	–
B'	4.65	–	4.18	–
x	0.263	0.26 ^b	0.267	0.26 ^c
z	0.107	0.13 ^b	0.105	0.13 ^c

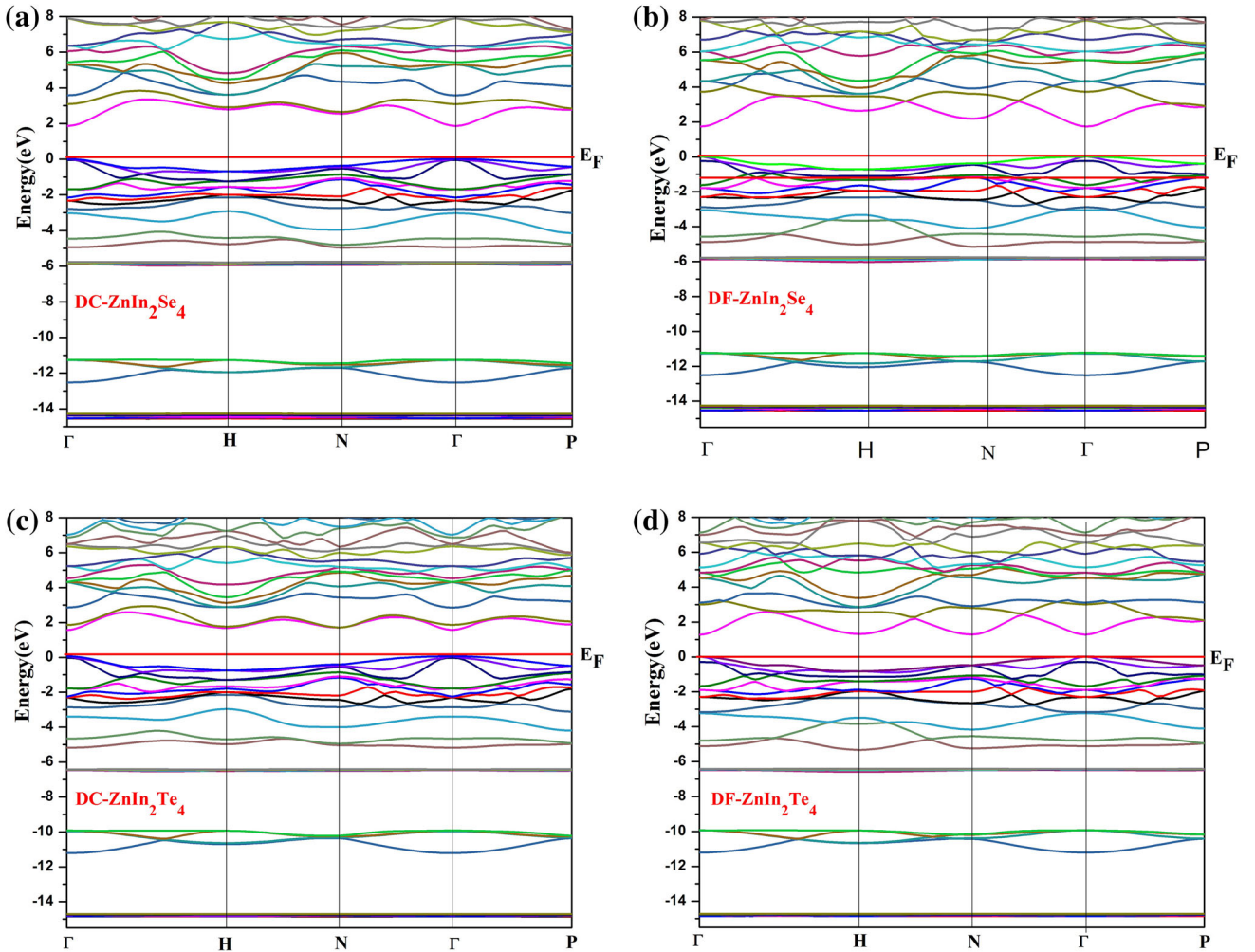
^aRef. 15. ^bRef. 25. ^cRef. 16.

 Fig. 2. Band structure of (a, b) ZnIn_2Se_4 and (c, d) ZnIn_2Te_4 in (a, c) DC and (b, d) DF structure.

Figure 4a and b displays the imaginary part of the dielectric function for ZnIn_2Se_4 and ZnIn_2Te_4 . Our analysis of the $\epsilon_2(\omega)$ curves shows that the primary points of the imaginary part $\epsilon_2(\omega)$ in the perpendicular directions occurs at 1.842 eV (DC) and 1.718 eV (DF) for ZnIn_2Se_4 and at 1.512 eV

(DC) and 1.259 eV (DF) for ZnIn_2Te_4 , corresponding to the main energy gap. After these principal points (energy gap), the curves of the imaginary part $\epsilon_2(\omega)$ increase quickly. The major peaks of $\epsilon_2(\omega)$ occur at (E_1 5.70 eV, E_2 6.78 eV) and (E'_1 4.72 eV, E'_2 3.74 eV) for ZnIn_2Se_4 and ZnIn_2Te_4 , respectively,

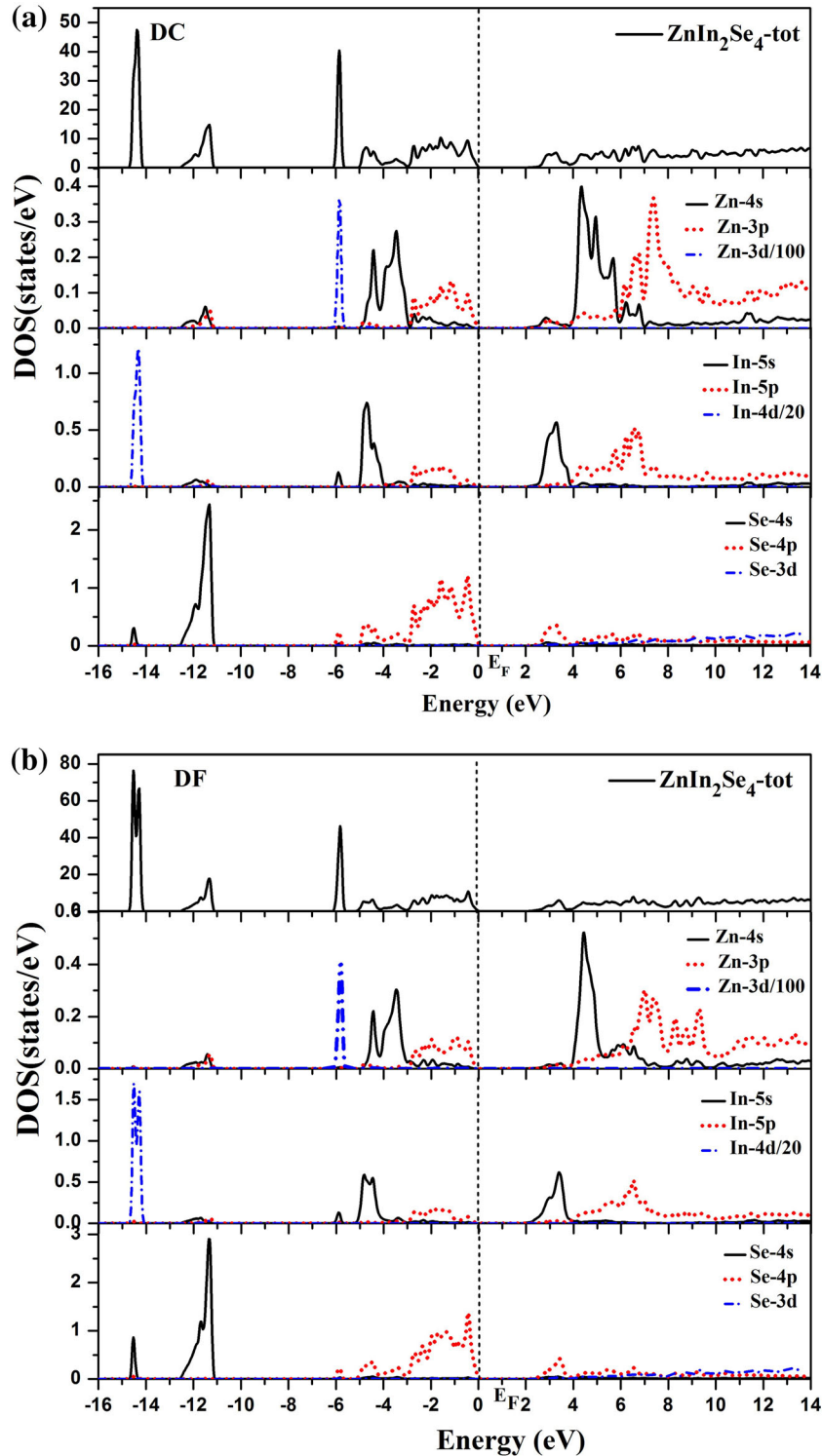


Fig. 3. Total and partial density of states of (a, b) ZnIn_2Se_4 and (c, d) ZnIn_2Te_4 in (a, c) DC and (b, d) DF structure.

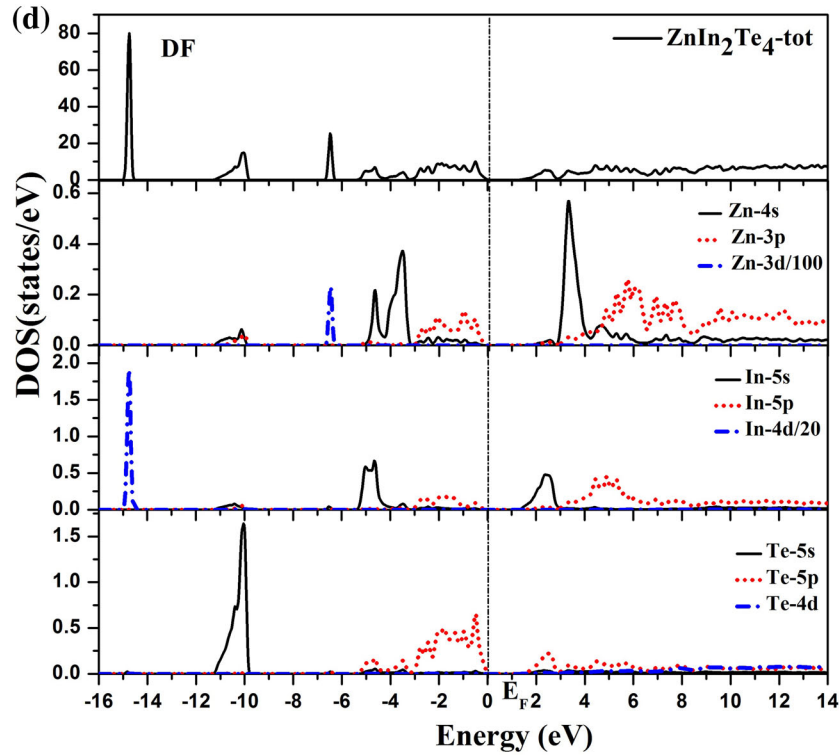
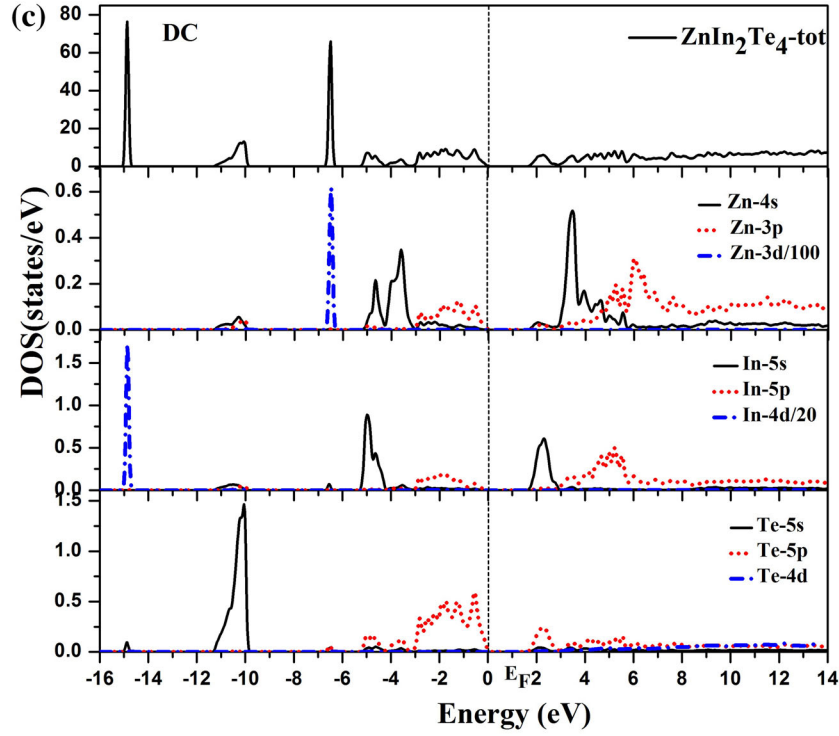


Fig. 3. continued.

corresponding to the direct Γ - Γ transitions which are possible between the Se 4p and In 5s orbital in the case of ZnIn₂Se₄ and the direct transitions between Te 5p and In 5s for the ZnIn₂Te₄

compound. Beyond these peaks, the curves of $\varepsilon_2(\omega)$ decrease at high energy.

Figure 5a and b presents the real part of the dielectric function for ZnIn₂Se₄ and ZnIn₂Te₄. Our

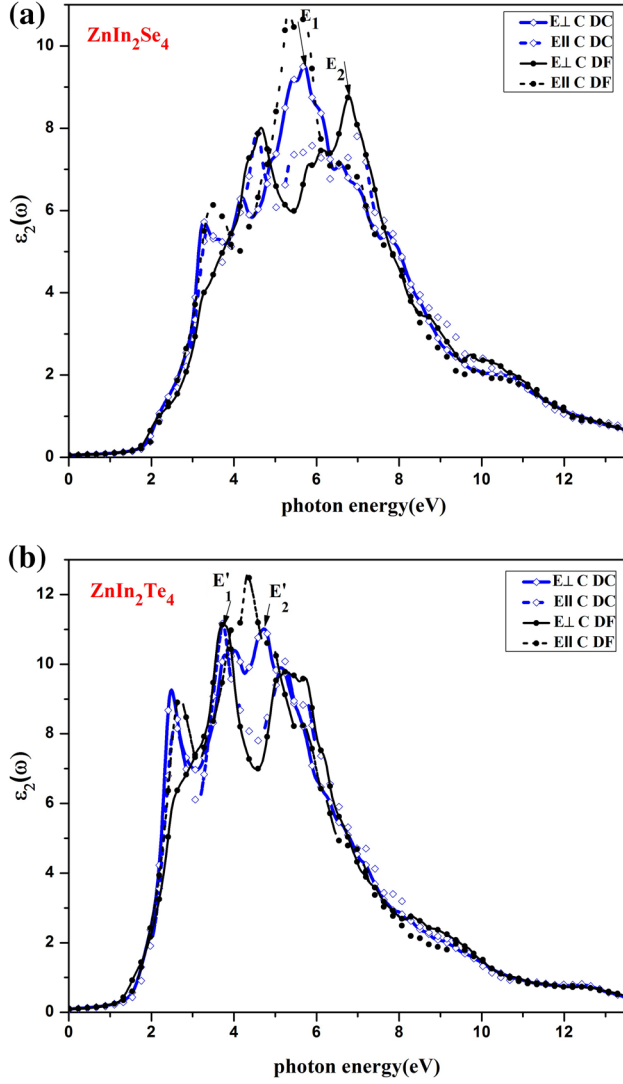


Fig. 4. Calculated imaginary part of the frequency-dependent dielectric function $\varepsilon_2(\omega)$ for (a) ZnIn_2Se_4 and (b) ZnIn_2Te_4 .

calculations indicate that there is an important anisotropy between the extraordinary $\varepsilon_1^{\parallel}(\omega)$ and ordinary $\varepsilon_1^{\perp}(\omega)$ components. For ZnIn_2Se_4 , the static value of $\varepsilon_1(\omega)$ is found to be 6.2 for the DC and DF structures for $\mathbf{E}\perp\mathbf{c}$ and $\mathbf{E}\parallel\mathbf{c}$, respectively, and 6.01 for DC and DF structures for $\mathbf{E}\parallel\mathbf{c}$ and $\mathbf{E}\perp\mathbf{c}$, respectively. The values obtained for ZnIn_2Te_4 are 8.25 and 8.08, in the same order.

The refractive index $n(\omega)$ was calculated from the imaginary $\varepsilon_2(\omega)$ and real part $\varepsilon_1(\omega)$ using the expression³⁵

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} + \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2}. \quad (8)$$

Figure 6a and b shows the calculated refractive index $n(\omega)$ for ZnIn_2Se_4 and ZnIn_2Te_4 . The

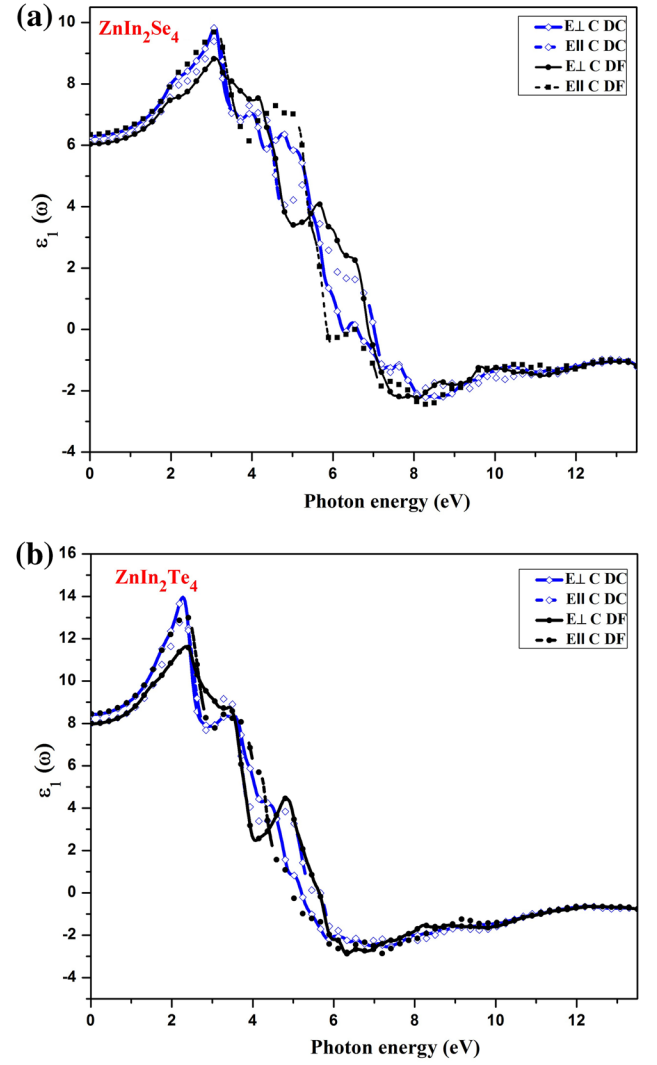


Fig. 5. Calculated real part of the frequency-dependent dielectric function $\varepsilon_1(\omega)$ for (a) ZnIn_2Se_4 and (b) ZnIn_2Te_4 .

maximum value of the refractive index occurs at 3.11 eV (DC) and 3.14 eV (DF) for ZnIn_2Se_4 and at 2.40 eV (DC) and 2.29 eV (DF) for ZnIn_2Te_4 . The maximum value of the refractive index $n(\omega)$ in the perpendicular directions occurs at 2.50 eV (DC) and 2.45 eV (DF) for ZnIn_2Se_4 and at 2.90 eV (DC) and 2.82 eV (DF) for ZnIn_2Te_4 , clearly corresponding to the maxima of the real part $\varepsilon_1(\omega)$. Hence, the refractive index $n(\omega)$ increases from the DF to the DC structure and from the Se to Te atom. The static value of the refractive index $n(0)$ for ZnIn_2Se_4 in the perpendicular directions was 2.48 and 2.51 for the DC and DF structure, respectively. For the compound ZnIn_2Te_4 , the corresponding $n(0)$ values were 2.8 and 2.9. One observes from Fig. 6 that the static refractive index values $n(0)$ in the perpendicular directions for the DC structure are equal to those in the parallel direction for the DF structure.

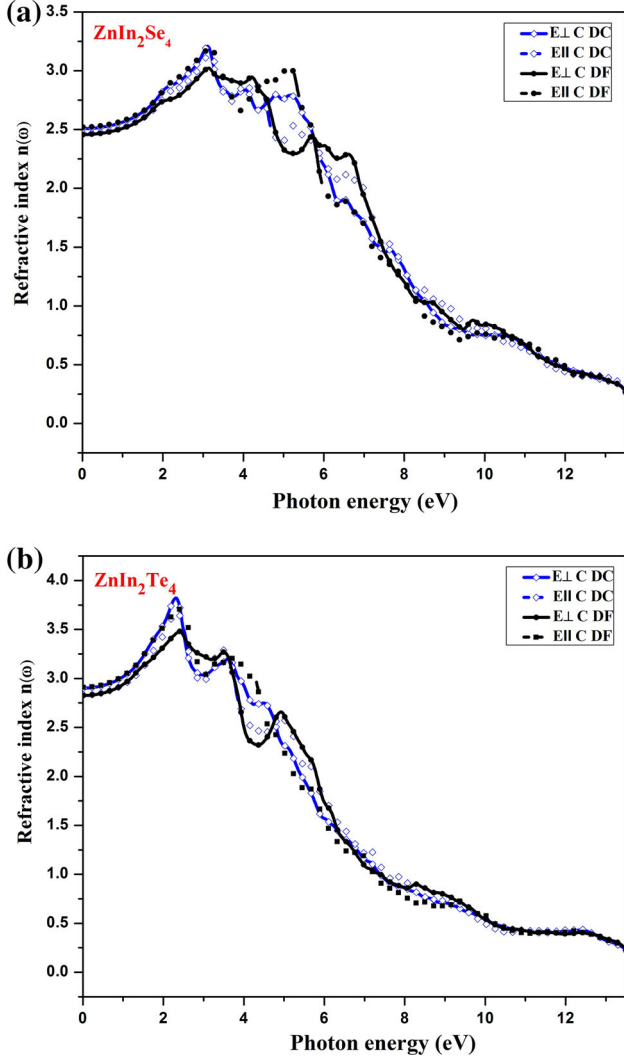


Fig. 6. Calculated refractive index $n(\omega)$ spectra of (a) ZnIn_2Se_4 and (b) ZnIn_2Te_4 .

Thermodynamic Properties

The thermodynamic properties of ZnIn_2X_4 were determined by using a quasiharmonic Debye model, as implemented in the GIBBS program.^{36,37} These properties were determined from the calculated E - V data in the temperature range from 0 K to 600 K, while the effect of pressure was studied in the range from 0 GPa to 7 GPa for ZnIn_2Se_4 and from 0 GPa to 5 GPa for ZnIn_2Te_4 . The quasiharmonic Debye model allows one to obtain all the thermodynamic quantities from the calculated energy-volume points, in which the nonequilibrium Gibbs function $G^*(V, P, T)$ is expressed as follows³⁸:

$$G^*(V, P, T) = E(V) + PV + A_{\text{vib}}[\theta_D(V), T], \quad (9)$$

where $E(V)$ is the total energy per unit cell, PV corresponds to the constant hydrostatic pressure condition, $\theta_D(V)$ is the Debye temperature, and A_{vib}

is the vibrational Helmholtz free energy. According to the quasiharmonic Debye model of the phonon density of states, one can write A_{vib} as^{39,40}

$$A_{\text{vib}}(\theta_D, T) = nK_B T \left[\frac{9\theta_D}{8T} + 3\ln(1 - e^{-\theta_D/T}) - D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) \right], \quad (10)$$

where n is the number of atoms per formula unit, K_B is Boltzmann's constant, and $D(\theta_D/T)$ represents the Debye integral. For an isotropic solid, θ_D can be expressed as⁴⁰

$$\theta_D = \frac{\hbar}{K_B} \left[6\pi^2 V^{1/2} n \right]^{1/3} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_S}{M}}, \quad (11)$$

where M is the molecular mass per unit cell and B_S is the adiabatic bulk modulus measuring the compressibility of the crystal, which is approximated by the static compressibility as³⁷:

$$B_S \approx B(V) = V \frac{d^2 E(V)}{dV^2}. \quad (12)$$

$f(\sigma)$ is given by^{41,42}

$$f(\sigma) = \left\{ 3 \left[2 \left(\frac{2}{3} \frac{1+\sigma}{1-2\sigma} \right)^{3/2} + \left(\frac{11+\sigma}{3} \frac{1+\sigma}{1-\sigma} \right)^{3/2} \right]^{-1} \right\}^{1/3}, \quad (13)$$

where σ is the Poisson ratio. Therefore, the nonequilibrium Gibbs function $G^*(V, P, T)$ can be minimized with respect to the volume V as

$$\left[\frac{\partial G^*(V, P, T)}{\partial V} \right]_{P, T} = 0. \quad (14)$$

Solving Eq. 12, one obtains the thermal equation of state (EOS) $V(P, T)$. Investigation on the heat capacity of crystals is an old topic in condensed-matter physics.⁴²⁻⁴⁴ Two well-known limiting cases are correctly predicted by the standard elastic continuum theory.⁴⁴ At high temperatures, the constant-volume heat capacity (C_V) tends to the Petit-Dulong limit.⁴⁵ Thermodynamic quantities such as the heat capacity at constant volume (C_V) or pressure (C_P) and the entropy S were calculated using the following relations³⁸:

$$C_V = 3nk \left[4D\left(\frac{\theta}{T}\right) - \frac{3\theta}{e^{\theta/T} - 1} \right], \quad (15)$$

$$C_P = C_V(1 + \alpha\gamma T), \quad (16)$$

$$S = nk \left[4D\left(\frac{\theta}{T}\right) - 3\ln(1 - e^{-\theta/T}) \right], \quad (17)$$

where α and γ are, respectively, the thermal expansion coefficient and Grüneisen parameter, given by³⁸

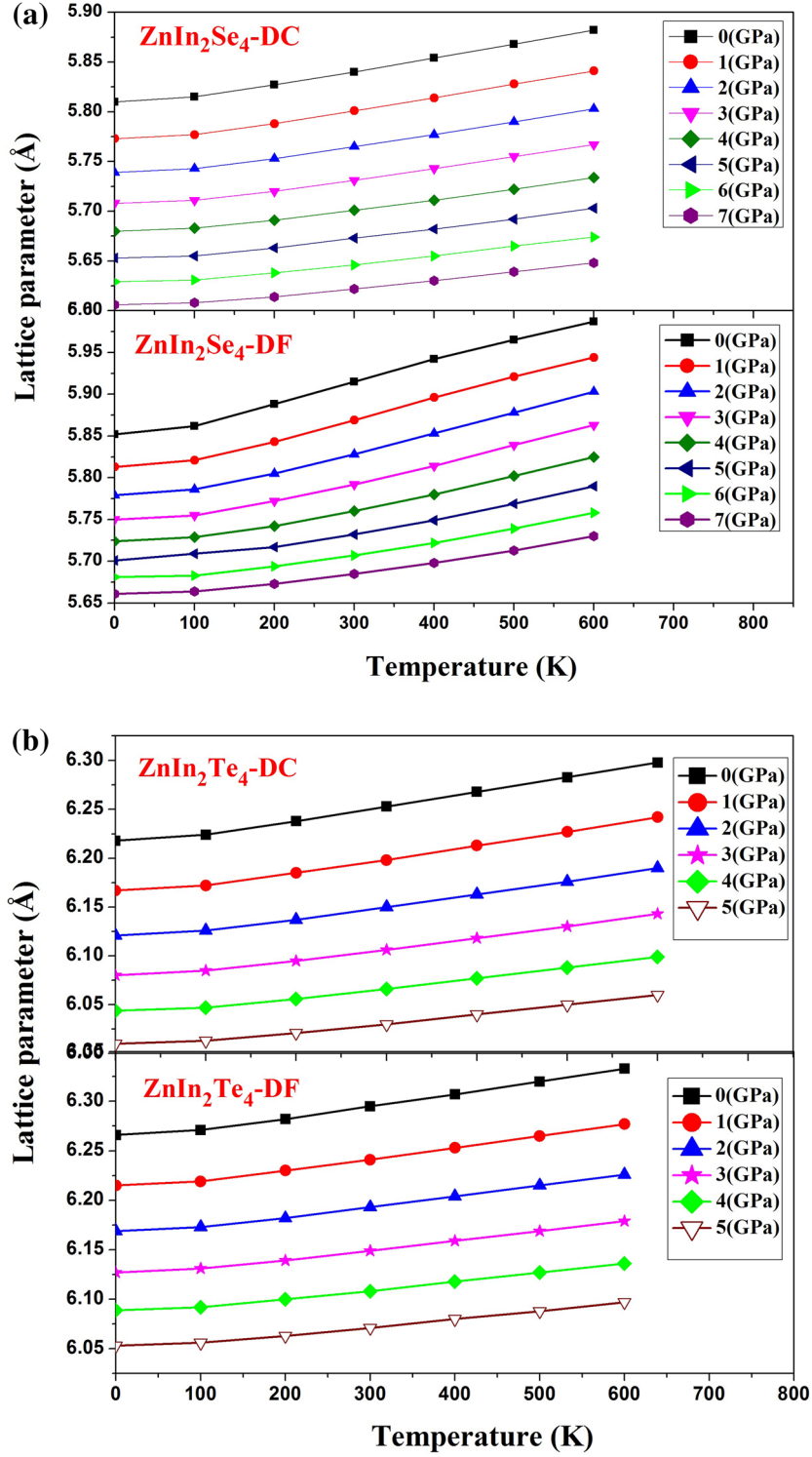


Fig. 7. Lattice parameter versus temperature at various pressures for (a) ZnIn_2Se_4 and (b) ZnIn_2Te_4 .

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{B_T V}, \quad (18)$$

$$\gamma = \frac{-d \ln \theta(V)}{d \ln(V)}. \quad (19)$$

The isothermal bulk modulus B_T is given by³⁵

$$B_T(P, T) = V \left(\frac{\partial^2 G^*(V, P, T)}{\partial^2 V} \right)_{P, T}. \quad (20)$$

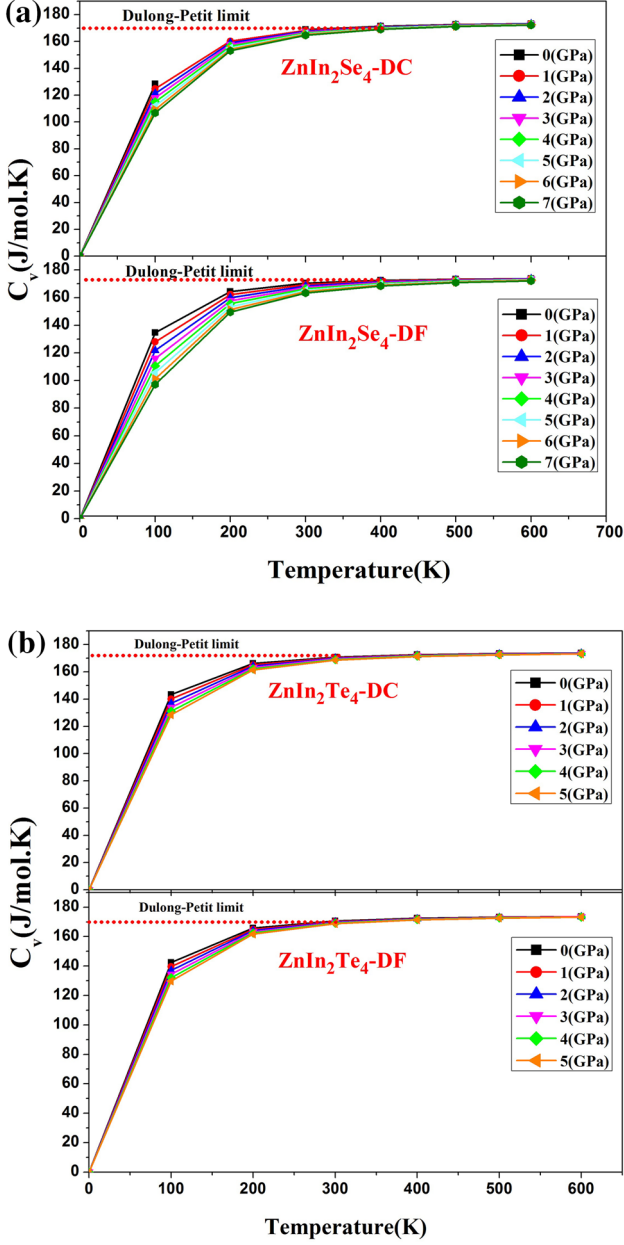


Fig. 8. Heat capacity C_V versus temperature at different pressures for (a) ZnIn_2Se_4 and (b) ZnIn_2Te_4 .

The temperature and pressure dependences of the lattice parameter of ZnIn_2Se_4 and ZnIn_2Te_4 are shown in Fig. 7a and b. From this figure, one observes that the lattice parameter increases with rising temperature at given pressure but reduces with rising pressure at given temperature. It is clearly seen that the lattice constant for both ZnIn_2Se_4 and ZnIn_2Te_4 in either DC or DF structure presents negligible variation in the low temperature range ($T < 100$ K). At fixed pressure, the effect of increasing temperature is volume expansion, whereas at fixed temperature, the effect of pressure is characterized by volume compression. Figure 8a and b shows the variation of the heat capacity C_V as

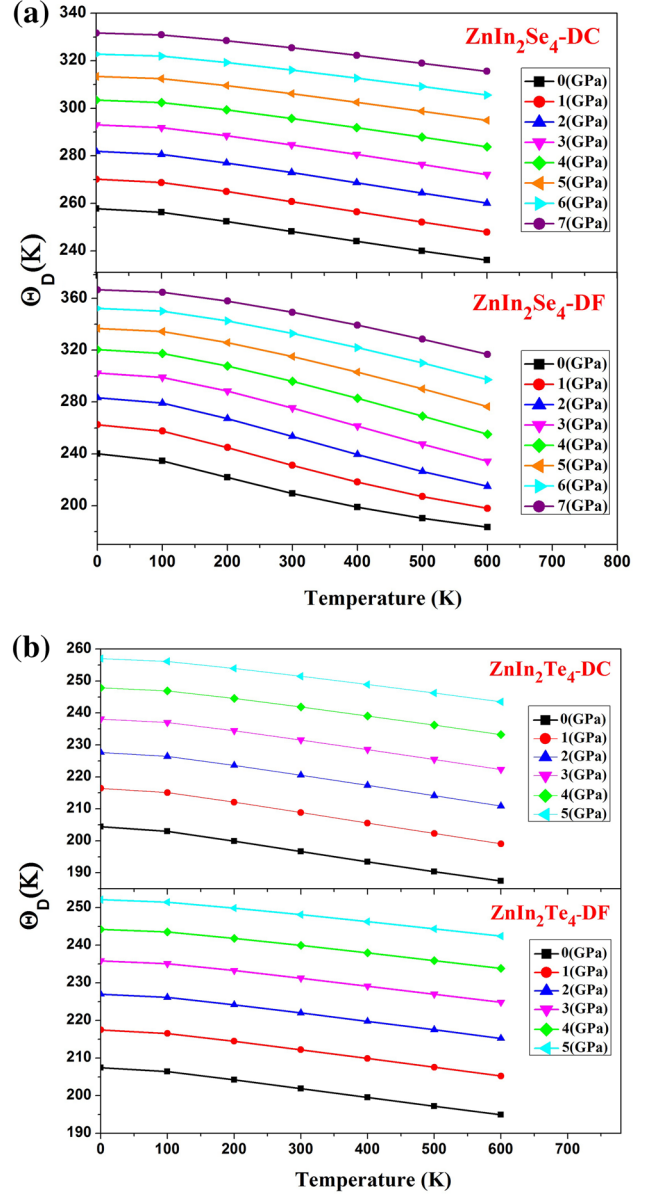


Fig. 9. Debye temperature versus temperature at various pressures for (a) ZnIn_2Se_4 and (b) ZnIn_2Te_4 .

a function of pressure and temperature for ZnIn_2Se_4 and ZnIn_2Te_4 . At low temperatures ($T < 400$ K for ZnIn_2Se_4 , $T < 300$ K for ZnIn_2Te_4), the constant-volume heat capacity (C_V) is proportional to T^3 . At high temperatures, C_V tends to the Petit–Dulong limit,⁴⁵ where the heat capacity C_V approaches approximately $170 \text{ J M}^{-1} \text{ K}^{-1}$ and $173.1 \text{ J M}^{-1} \text{ K}^{-1}$ for ZnIn_2Se_4 in DC and DF structure and $171 \text{ J M}^{-1} \text{ K}^{-1}$ and $170 \text{ J M}^{-1} \text{ K}^{-1}$ for ZnIn_2Te_4 in DC and DF structure, respectively.

On the other hand, Fig. 9a and b displays the variation of the Debye temperature θ_D as a function of pressure and temperature for ZnIn_2Se_4 and ZnIn_2Te_4 . The Debye characteristic temperature θ_D is a quintessential quantity characterizing the phonon-related properties of a solid. This parameter

is very important for high-temperature superconducting (HTSC) compounds. On the other hand, the Debye temperature θ_D is the temperature above

which the crystal behaves classically because thermal vibrations become more important than quantum effects.

It can be seen that the Debye temperature θ_D reduces with rising temperature at given pressure but increases with pressure at given temperature. Examination shows that the Debye temperature θ_D characteristic for the considered compounds may be divided into two temperature regions. The first region is observed in the range from 0 K to 100 K, where the variations of θ_D are not significant. In the second range, from 100 K to 600 K, θ_D decreases linearly with temperature. At $T = 0$ K and $P = 0$ GPa, the Debye temperature is 259 K and 240 K for ZnIn_2Se_4 in the DC and DF structure, respectively, and 204.5 K and 207 K for ZnIn_2Te_4 in the DC and DF structure, respectively. Finally, we finish our work with the calculation of the entropy S , which is related to the notion of order and disorder. It also provides useful information that is required to specify the exact physical state of a system, given its thermodynamic specification. The calculated entropy S for ZnIn_2Se_4 and ZnIn_2Te_4 as a function of temperature and pressure is depicted in Fig. 10a and b. It is observed that the entropy S increases nonlinearly with temperature. At the same time, it decreases with increasing pressure. At fixed pressure, the entropy S increases considerably with increasing temperature, while at fixed temperature, the entropy S decreases roughly with increasing pressure. On the other hand, the entropy S increases from the DC to the DF structure.

Table II provides the values of the lattice parameter a , heat capacity C_V , Debye temperature θ_D , and entropy S for ZnIn_2Se_4 and ZnIn_2Te_4 in the DC and DF structures for pressure of $P = 0$ GPa and $T = 300$ K.

CONCLUSIONS

Structural, optical, and thermodynamic properties of ZnIn_2X_4 (X = Se, Te) compounds in defect chalcopyrite and defect famatinite structure were calculated using the TB-mBJ approach. Our results for the lattice constants (a , c) and internal parameters (x , y , z) agree very well with experimental values. The energy gap value obtained by the GGA + TB-mBJ method is 1.85 eV (DC) and 1.72 eV (DF) for ZnIn_2Se_4 and 1.51 eV (DC) and

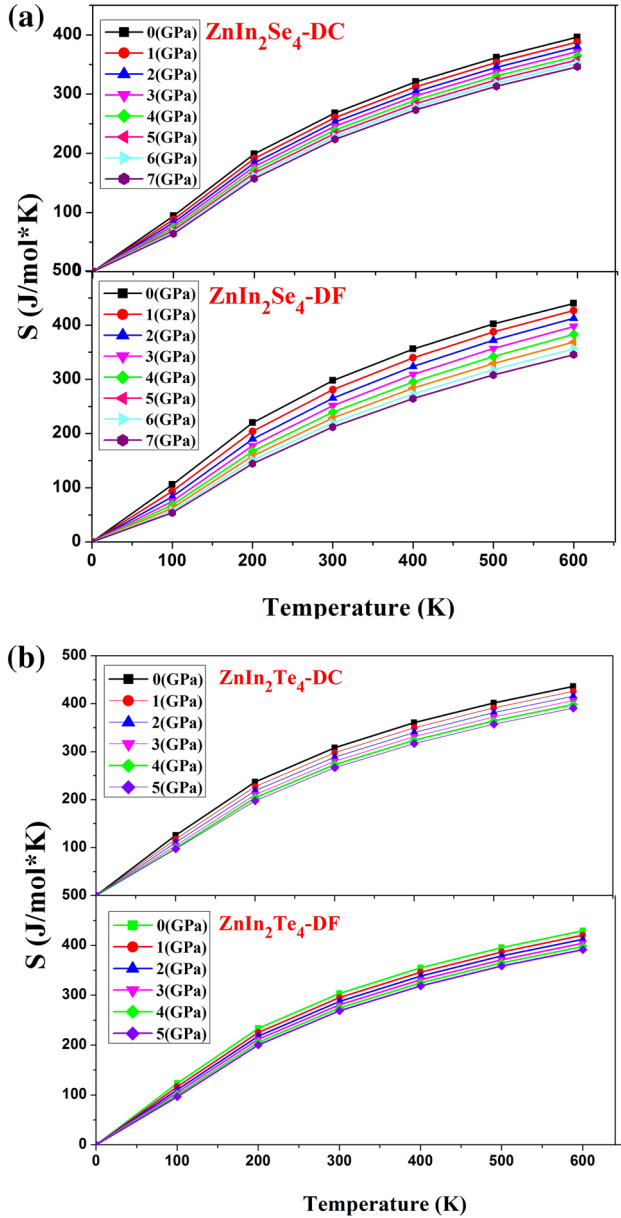


Fig. 10. Entropy versus temperature at various pressures for (a) ZnIn_2Se_4 and (b) ZnIn_2Te_4 .

Table II. Lattice parameter a , heat capacity C_V , Debye temperature θ_D , and entropy S of ZnIn_2Se_4 and ZnIn_2Te_4 in DC and DF structure at $P = 0$ GPa and $T = 300$ K

Compound	a (Å)	C_V ($\text{J M}^{-1} \text{K}^{-1}$)	θ_D (K)	S ($\text{J M}^{-1} \text{K}^{-1}$)
ZnIn_2Se_4				
DC	5.84	168.77	248.22	268.83
DF	5.91	170.42	297.71	209.37
ZnIn_2Te_4				
DC	6.25	170.90	308.40	196.66
DF	6.29	170.71	303.91	201.89

1.26 eV (DF) for ZnIn_2Te_4 , hence the defect chalcopyrite structure has wider bandgap than the defect famatinite structure. The DOS curves show that the principal peaks of the valence band originate from Zn/In s - p states, while the optical properties display substantial anisotropy between the extraordinary and ordinary components. Structural and thermodynamic properties such as the lattice parameter a , heat capacity C_V , Debye temperature θ_D , and entropy S were calculated using the quasi-harmonic Debye model. This study contributes to understanding of this important family of defect chalcopyrite and defect famatinite compounds for various technological applications.

ACKNOWLEDGEMENTS

Authors R.K. and S.B.-O. extend their sincere appreciation to the Deanship of Scientific Research at King Saud University for funding this Prolific Research Group (PRG-1437-39).

REFERENCES

- J. Fillpowicz, N. Romeo, and I. Tarricone, *Solid State Commun.* 38, 619 (1980).
- B. Ganguli, K. Krishna Saha, T. Saha-Dasgupta, A. Mookerjee, and A.K. Bhattacharya, *Phys. B* 348, 382 (2004).
- G.S. Babu, Y.B.K. Kumar, Y.B.K. Reddy, and V.S. Raja, *Mater. Chem. Phys.* 96, 442 (2006).
- H.R. Ali, S. Auluck, and I.V. Kityk, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 12, 14 (2008).
- N.V. Joshia, J. Luengo, and F. Vera, *Mater. Lett.* 61, 1926 (2007).
- G. Antonioli, P.P. Lottici, and C. Razzetti, *Phys. Status Solidi B* 152, 39 (1989).
- A. Eifler, G. Krauss, V. Riede, V. Krämer, and W. Grill, *J. Phys. Chem. Solids* 66, 2052 (2005).
- R. Vilaplana, O. Gomis, E. Pérez-González, H.M. Ortiz, F.J. Manjón, P. Rodríguez-Hernández, A. Muñoz, P. Alonso-Gutiérrez, M.L. Sanjuán, V.V. Ursaki, and I.M. Tiginyanu, *J. Phys. Condens. Matter* 25, 165802 (2013).
- D. Errandonea, R.S. Kumar, F.J. Manjón, V.V. Ursaki, and I.M. Tiginyanu, *J. Appl. Phys.* 104, 063524 (2008).
- M.C. Morón and S. Hull, *J. Appl. Phys.* 102, 033919 (2007).
- V.V. Ursaki, I.I. Burkalov, I.M. Tiginyanu, Y.S. Raptis, E. Anastassakis, and A. Aneda, *Phys. Rev. B* 59, 57 (1999).
- P.P. Lottici, G. Antoniolo, and C. Razzetti, *J. Phys. Chem. Solids* 49, 1057 (1988).
- A. Miller, A. Mackinnon, and D. Weaire, *Solid State Physics*, Vol. 36, ed. F. Seitz and D. Turnbull (New York: Academic, 1981), pp. 119–175.
- K.-W. Cheng, Y.-H. Cheng, and M.-S. Fan, *Int. J. Hydrog. Energy* 37, 13763 (2012).
- M.M. El-Nahass, A.A. Attia, G.F. Salem, H.A.M. Ali, and M.I. Ismail, *Phys. B* 425, 23 (2013).
- T. Suriwong, K. Kurosaki, S. Thongtem, A. Harnwungmoung, T. Plirdpring, T. Sugahara, Y. Ohishi, H. Muta, and S. Yamanaka, *J. Alloys Compd.* 509, 7484 (2011).
- P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Liutz, *User's guide, WIEN2k_14.2* (Vienna: Vienna University of Technology, Institute of Physical and Theoretical Chemistry, 2014).
- K.M. Wong, S.M. Alay-e-Abbas, A. Shaikat, Y. Fang, and Y. Lei, *J. Appl. Phys.* 113, 014304 (2013).
- K.M. Wong, S.M. Alay-e-Abbas, Y. Fang, A. Shaikat, and Y. Lei, *J. Appl. Phys.* 114, 034901 (2013).
- F. Tran and P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 102, 226401 (2009).
- D. Koller, F. Tran, and P. Blaha, *Phys. Rev. B* 83, 195134 (2011).
- G.K.H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, and L. Nordstrom, *Phys. Rev. B* 64, 195134 (2001).
- D. Koller, F. Tran, and P. Blaha, *Phys. Rev. B* 85, 155109 (2012).
- F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 30, 244 (1944).
- L. Garbato, F. Ledda, and A. Rucci, *Prog. Cryst. Growth. Charact.* 15, 1 (1987).
- H.M. Zeyada, M.S. Aziz, and A.S. Behairy, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 45, 30601 (2009).
- P. Babu, K.T.R. Reddy, and R.W. Miles, *Energy Procedia* 10, 177 (2011).
- T.A. Hendia and L.I. Soliman, *Thin Solid Films* 261, 322 (1995).
- N. Boltivets, V.P. Drobyazko, and V.K. Mityurev, *Sov. Phys. Semicond.* 2, 867 (1969).
- P. Manca, F. Gaga, and A. Spiga, *Phys. Status Solidi A* 16, 101 (1993).
- A. MacKinnon, *Bornstein New Series, Group III*, Vol. 17, ed. O. Madelung, H. Landolt (Berlin: Springer, 1985), p. 124.
- Y. Ayeb, T. Ouahrani, R. Khenata, A.H. Reshak, D. Rached, A. Bouhemadou, and R. Arrar, *Comput. Mater. Sci.* 50, 651 (2010).
- S.A. Korba, H. Meradji, S. Ghemid, and B. Bouhaf, *Comput. Mater. Sci.* 44, 1265 (2009).
- P.Y. Yu and M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors*, 4th ed. (Berlin: Springer, 1996), p. 251.
- M. Fadel, I.S. Yahia, G.B. Sakr, F. Yakuphanoglu, and S.S. Shenouda, *Opt. Commun.* 285, 3154 (2012).
- H.J. Monkhorst and J.D. Pack, *Phys. Rev. B* 13, 5188 (1976).
- F. Peng, H.Z. Fu, and X.D. Yang, *Phys. B* 403, 2851 (2008).
- M.A. Blanco, E. Francisco, and V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* 158, 57 (2004).
- M.A. Blanco, A.M. Pendás, E. Francisco, J.M. Recio, and R. Franco, *J. Mol. Struct. Theochem.* 368, 245 (1996).
- M. Flórez, J.M. Recio, E. Francisco, M.A. Blanco, and A.M. Pendás, *Phys. Rev. B* 66, 144112 (2002).
- E. Francisco, M.A. Blanco, and G. Sanjurjo, *Phys. Rev. B* 63, 094107 (2001).
- K. Ellmer, *J. Phys. D* 34, 3097 (2001).
- A. Einstein, *Ann. Phys.* 22, 180 (1907).
- P. Debye, *Ann. Phys.* 39, 789 (1912).
- A.T. Petit and P.L. Dulong, *Ann. Chim. Phys.* 10, 395 (1819).