

UNIVERSITÉ ABOU BAKR BEL-KAÏD -TLEMCCEN-

THÈSE

Pour obtenir le grade de **Docteur en Physique**
Spécialité : **Matière condensée et Semi-conducteur**

CALCUL DES PROPRIÉTÉS STRUCTURALES, THERMIQUES ET OPTIQUES DES COMPOSÉS CHALCOPYRITES PAR LA MÉTHODE FP-(L)APW

Présentée par: **OUAHRANI Tarik**

Président du Jury :

Mr **Boumédiène BENYOUCEF** : Professeur à l'Université de Tlemcen

Jury :

Mr **Ghouthi MERAD** : Professeur à l'Université de Tlemcen Examineur

M^{elle} **Houda I. FARAOUN**: Maître de Conférences Classe A à l'Université de Tlemcen Examinatrice

Mr **Hadj BALTACHE** : Professeur à l'Université de Mascara Examineur

Mr **Rabah KHENATA** : Professeur à l'Université de Mascara Rapporteur

Mr **Bouhalouane AMRANI** : Maître de Conférences Classe A à l'Université d'Oran Examineur

Tlemcen, le 20 Janvier 2011



Remerciements

Dans ces quelques lignes, j'exprime toute ma gratitude et ma profonde reconnaissance à mon directeur de thèse le Professeur Rabah KHENATA et mon co-encadreur Dr. Bouhalouane AMRANI, qui m'ont dirigé et encadré durant mon travail ainsi que de m'avoir proposé un sujet aussi passionnant qu'intéressant. Leurs disponibilités permanentes, leurs aides et leurs compétences m'ont été d'un grand secours et soutien.

Je tiens tout d'abord à remercier l'ensemble des membres du jury. J'adresse toute ma reconnaissance à Boumédiène BENYOUCEF, Professeur à l'Université de Tlemcen, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse. Je tiens à exprimer ma gratitude à Ghouti MERAD, Professeur à l'Université de Tlemcen, Houda I. FARAOUN Maître de Conférences Classe A à l'Université de Tlemcen et Hadj BALTACHE Professeur à l'Université de Mascara, pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail et également pour le profond intérêt qu'ils ont exprimés à l'égard de ces recherches.

A tout seigneur, tout honneur. Je tiens aussi à remercier le Professeur Víctor LUAÑA CABAL (Departamento de Química Física y Analítica. Universidad de Oviedo, Spain.) pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire et pour son aide précieuse. Ses conseils dans le domaine de la programmation (Linux, script, L^AT_EX 2_ε, Fortran, Octave) ainsi que dans le domaine scientifique m'ont été d'un grand bénéfice : il m'a appris à écrire un article scientifique de bon niveau et a être objectif et critique sur mon propre travail. Aussi, je remercie le Professeur A. H. RESHAK (Institute of Physical Biology, South Bohemia University, Nove Hradý , Czech Republic) pour ses conseils dans la partie de l'optique non linéaire.

Mes derniers remerciements vont à toutes les personnes qui ont contribué «à distance» au bon déroulement de ce travail. En particulier, mon cher collaborateur Dr. Alberto OTERO-DE-LA-ROZA et mon ami Mouhamed MEBROUKI.



Résumé

Cette thèse porte sur l'élaboration des calculs *ab initio* sur deux genres de composé : les chalcopyrites et les chalcopyrites défectives. L'enjeu de ce travail est de dégager l'effet de génération de seconde harmonique qui subsiste dans nos matériaux. De plus, ce manuscrit présente une double contribution d'une part numérique et théorique. Dans ce contexte, des codes numériques ont été élaborés, grâce à une collaboration Algéro-Espagnole, pour faciliter le calcul des modules élastiques et des grandeurs thermiques des systèmes quadratiques. Une méthode spécifique a été présentée pour caractériser les propriétés optiques non linéaires. Cette méthode, contrairement aux autres méthodes conventionnelles, est basée sur le calcul de la structure de bande. Le calcul des structures de bandes électroniques ont été déterminées dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), effectuées dans l'approximation du gradient généralisé (EV-GGA) corrigée par Engel et Vosko. La confrontation systématique des résultats des calculs des propriétés électroniques aux données expérimentales a permis de démontrer la capacité de cette approche et un très bon accord avec l'expérience est trouvée. Une analyse des propriétés optiques et thermo-élastiques à été présentée et discutée. Cette thèse à abouti sur un nombre considérable de travaux publiés qui viendront renforcer la validité de ces recherches.

Abstract

This thesis focuses on the development of *ab initio* calculations of two kinds of compounds, the chalcopyrite and the defect-chalcopyrite. The aim of this work is to identify the effect of second harmonic generation that remains in our materials. In addition, this manuscript presents a double contribution : numerical and theoretical challenges. In this contest and thanks to an Algerian-Spanish collaboration, several numerical codes have been developed to facilitate the calculation of the elastic and thermal quantities of tetragonal systems. A specific method has been presented to characterize the nonlinear optical properties. This method unlike the conventional one is based on the calculations of the band structure. The calculation of electronic band structures were determined in the framework of functional density theory (DFT) performed in the generalized gradient approximation (EV-GGA) and corrected by Engel and Vosko. Systematic comparison of the results of the electronic properties calculations with experimental data has demonstrated the ability of this approach, a very good agreement with experiment is found. An analysis of optical and thermo-elastic properties has been presented and discussed. This thesis ends with a considerable number of published works that come reinforced the validity of such researches.

Table des matières

1	Introduction générale	1
2	Les chalcopyrites dans l'optique non linéaire et présentation des matériaux étudiés	6
2.1	Les chalcopyrites et l'optique non linéaire	6
2.2	Les structures à environnement tétraédrique	8
2.2.1	Les chalcopyrites de type III-III-V ₂ et III ₂ -V-V	9
2.2.2	Les chalcopyrites effectives (defect chalcopyrites)	10
3	Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)	14
3.1	Formalisme de la mécanique quantique non-relativiste	14
3.1.1	Equation de Schrödinger	14
3.2	Principe de la Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)	16
3.2.1	Échange et corrélation	19
3.2.2	Approximation de la densité locale	23
3.2.3	Approximation du gradient généralisé :	25
3.2.4	La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	27
4	Étude des propriétés structurales et électroniques	33
4.1	Paramètres de convergence	33
4.2	L'optimisation géométrique ou structurale	36
4.3	Calcul de la structure de bande et des densités d'états	39
4.3.1	Zone de brillouin des structures chalcopyrites	39
4.3.2	La densité d'états	41
5	Étude des propriétés Optiques linéaires et non linéaires	50
5.1	La réponse linéaire au champ électrique	50
5.1.1	Le Ga ₂ AsSb et le Ga ₂ PSb	54
5.2	La réponse non linéaire	57
5.2.1	Discussion des résultats	65
6	Étude des propriétés élastiques et thermiques	75
6.1	Calcul des Propriétés Élastiques	75
6.1.1	la méthode de Catti	75
6.1.2	La méthode de Mehl	77
6.2	Propriétés thermiques	83
7	Appendice	96

Table des figures

2.1	Diagramme de substitution cationique avec les structures correspondantes, les nouvelles familles sont signalées en pointillé.	9
2.2	Représentation graphique de la structure chalcopyrite, ainsi que la distortion c/a et la position interne u selon la direction des z	10
2.3	Représentation graphique de la structure chalcopyrite effective, ainsi que la distortion c/a et les positions internes x, y et z selon la direction des axes x, y, z	11
3.1	(a) la forme du trou d'échange. (b) approximation locale de ce trou	20
3.2	Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques : sphères α et β de rayons muffn-tin R_α et R_β , respectivement.	28
4.1	Deuxième étape de l'optimisation géométrique de la phase chalcopyrite.	33
4.2	Variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés SbPGa_2 et SbAsGa_2	34
4.3	Variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés AgGaSe_2 et CdAl_2Se_4	35
4.4	Représentation graphique de la première Zone de Brillouin, (a) Zinc blende, (b) chalcopyrite	38
4.5	Représentation graphique de la première Zone de Brillouin du chalcopyrite defective.	40
4.6	Représentation schématique des niveaux d'énergie et de la symétrie des deux structures Zinc Blende et chalcopyrite	41
4.7	Choix des points de haute symétrie ainsi que les transitions directe de la phase chalcopyrite	42
4.8	Structures de bandes des composés Ga_2AsSb et Ga_2PSb	42
4.9	Structures de bandes des composés CdAl_2Se_4 et AgGaSe_2	45
4.10	Densité d'état partielle des composés Premier panel le Ga_2AsSb et le deuxième panel le Ga_2PSb	46
4.11	Densité d'état partielle des composés Premier panel le CdAl_2Se_4 et le deuxième panel le AgGaSe_2	47
5.1	Partie imaginaire et réelle de la fonction diélectrique du Ga_2PSb	54
5.2	Partie imaginaire et réelle de la fonction diélectrique du Ga_2AsSb	55
5.3	Assignements des transitions interbandes prédites	55
5.4	Indices de réfraction du Ga_2AsSb et du Ga_2PSb	56

5.5	Analyse des points critiques de la fonction diélectrique $\epsilon_2(\omega)$	56
5.6	Calcul de la biréfringence $\Delta n(\omega)$ pour les deux chalcopyrites Ga_2AsSb et Ga_2PSb	57
5.7	Représentation schématique du (a) transition optique linéaire et (b) génération de seconde harmonique.	59
5.8	Schématisation du principe du doublage de fréquence en absorption	59
5.9	Schématisation de la polarisation à fréquence SGH, SFG et DFG.	62
5.10	Organigramme du calcul des propriétés optiques non linéaire	64
5.11	Représentation de la contribution interbande et intrabande du tenseur de la SHG pour le Ga_2PSb	65
5.12	Représentation de la contribution interbande et intrabande du tenseur de la SHG pour le Ga_2AsSb	66
5.13	Représentation graphique de la valeur absolue des contributions inter et intrabande pour la composante $\chi_{312}^{(2)}$	67
5.14	Partie imaginaire de la susceptibilité calculée (a) $\text{Im}\chi_{123}^{(2)}(-2\omega; \omega; \omega)$ et (b) $\text{Im}\chi_{312}^{(2)}(-2\omega; \omega; \omega)$ avec les spectres représentant la contibution intra- $(2\omega)/(\omega)$ et inter- $(2\omega)/(\omega)$ bande. Le tout est multiplié par 10^{-7} , en unités esu, cas du Ga_2PSb	68
5.15	Partie imaginaire de la susceptibilité calculée (a) $\text{Im}\chi_{123}^{(2)}(-2\omega; \omega; \omega)$ et (b) $\text{Im}\chi_{312}^{(2)}(-2\omega; \omega; \omega)$ avec les spectres représentant la contibution intra- $(2\omega)/(\omega)$ et inter- $(2\omega)/(\omega)$ bande. Le tout est multiplié par 10^{-7} , en unités esu, cas du Ga_2AsSb	69
5.18	calcul de la partie imaginaire Totale $\text{Im}\chi_{123}^{(2)}(-2\omega; \omega; \omega)$ (a) calculée (b) pour le GaAs et (c) pour le GaSb. Le tout est multiplié par 10^{-7} , en unités esu.	71
5.19	Partie imaginaire de la susceptibilité $\chi_{123}^{(2)}(-2\omega; \omega; \omega)$ du Ga_2AsSb en comparaison avec celle du (b) GaAs et le (c) GaSb, tirées de la référence [32], avec les spectres représentant la contibution intra- $(2\omega)/(\omega)$ et inter- $(2\omega)/(\omega)$ bande. Le tout est multiplié par 10^{-7} , en unités esu.	72
5.20	Partie imaginaire de la susceptibilité $\chi_{123}^{(2)}(-2\omega; \omega; \omega)$ du Ga_2PSb en comparaison avec celle du (E) GaP et le (F) GaSb, tirées de la référence [32], avec les spectres représentant la contibution intra- $(2\omega)/(\omega)$ et inter- $(2\omega)/(\omega)$ bande. Le tout est multiplié par 10^{-7} , en unités esu.	72
6.1	Variation de la déformation appliquée en fonction de l'énergie fondamentale des chalcopyrites SbAsGa_2 et SbPGa_2 (Méthode de Catti).	76
6.2	Variation de l'énergie fondamentale en fonction de la déformation appliquée du composé AgGaSe_2 (Méthode de Mehl).	78
6.3	Représentation graphique du modèle utilisé pour calculer Θ_D dans (a) cas harmonique, (b) cas quasi harmonique	85
6.4	Schématisation des courbes $E(V)$ obtenues en minimisant l'énergie cellulaire à l'égard du rapport c/a et du paramètre interne u pour chaque valeur de V . Un redressement polynomial du quatrième degré est donné en ligne pleine.	87

Table des figures

6.5	Variation de la dilatation thermique relative ($\frac{V-V_{eq}}{V_{eq}}$), ($\frac{\alpha-\alpha_{eq}}{\alpha_{eq}}$) et ($\frac{c-c_{eq}}{c_{eq}}$) des cristaux SbAsGa ₂ et SbPGa ₂ avec la température..	88
6.6	Variation de la capacité calorifique à volume constant des cristaux SbAsGa ₂ et SbPGa ₂ avec la température..	89
6.7	Variation de la dilatation thermique linéaire des cristaux SbAsGa ₂ et SbPGa ₂ avec la température..	90

Liste des tableaux

2.1	Début de l'utilisation des composés ternaires chalcopyrites en optique non linéaire	7
2.2	Positions de Wyckoff des structures chalcopyrites.	8
2.3	Positions de Wyckoff des structures chalcopyrites effectives.	11
4.1	Choix du rayon muffin-tin R_{mt} correspondant à chaque composés étudiés	35
4.2	Paramètres de convergence correspondant à chaque composé étudié	35
4.3	Propriétés d'équilibre : constante du réseau, a ; rapport c/a ; paramètres internes u, x, y, z ; module de compressibilité B ; et première dérivée du module compressibilité, B' . Nos résultats calculé par la FP-LAPW sont comparés avec les valeurs expérimentales et théoriques existantes dans la littérature.	37
4.4	Distances inter atomique du AgGaSe_2 comparées au résultats existantes dans la littérature	38
4.5	Valeurs des gap énergétique calculés comparés à ceux dans la littérature	40
5.1	Valeurs des constantes statiques de la fonction diélectrique (ϵ), de l'anisotropie ($\delta\epsilon$), des indices de réfraction (n_0) et de la biréfringence ($\Delta n(0)$)	54
5.2	Assignements des transitions inter bandes pour les composés Ga_2AsSb et Ga_2PSb et leurs contributions dans la fonction diélectrique en eV	56
6.1	Déformations de la maille quadratique utilisées pour le calcul des constantes élastiques.	76
6.2	Constantes élastiques, C_{ij} , des chalcopyrites SbAsGa_2 et SbPGa_2 . à partir des quelles nous calculons : le Bulk (G_{VRH}), le module de cisaillement (B_{VRH}) dans l'approximation de Voigt-Reuss-Hill, le facteur de Poisson (σ) et le module de Young (Y) toutes les grandeurs sont en GPa, sauf le coefficient de Poisson,	77
6.3	Contraintes de déformation utilisés pour le calcul des constantes élastiques par la méthode de Mehl (cas du AgGaSe_2)	79
6.4	Constantes élastiques C_{ij} en GPa, du chalcopyrite AgGaSe_2	80
6.5	Calcul des bulk (B_R) et (B_V) dans l'approximation de Voigt-Reuss-Hill, du facteur de Poisson (σ), du module de Young (Y), du rapport (B/G), des facteurs d'anisotropie (α_1, α_2) et de la température de fusion (T_m)	80

Liste des tableaux

6.6	Vitesses du son d'un système quadratique quand le vecteur de polarisation est parallèle à [001] et [100]	81
6.7	Densité moléculaire (ρ) et vitesses de propagation longitudinal et transversale (v_l, v_t) calculées dans la phase chalcopyrite	82
6.8	Températures de Debye Θ_D en K, calculées à partir des constantes élastiques	83
6.9	Sélection des propriétés thermiques à 300 K : coefficient de dilatation thermique ($\alpha, 10^{-5} \text{ K}^{-1}$); contribution vibrationnelle du volume et de la pression (constante de la capacités la chaleur) (C_v and C_p en J/mol K); Bulk isotherme et adiabatique (B et B_S , en GPa) et la température de Debye (Θ_D , K).	88

1 Introduction générale

LORS de la définition du présent projet de recherche, une idée a été retenue : étudier les propriétés structurales et opto-électroniques de composés chalcopyrite. Vu leurs applications essentielles dans l'industrie, c'est à dire comme oscillateur paramétrique optique ou dans les lasers comme composés non linéaires [1,2,3] : une nouvelle problématique nous a donc amené à élargir la réflexion engagée, c'est à dire étudier le mécanisme du phénomène non linéaire de ces matériaux en question. Notre choix s'est porté essentiellement sur deux chalcopyrites : le Ga_2PSb et le Ga_2AsSb . Utilisés comme précurseurs nanocristallins dans le travail de Foos *et al.* [4], ils sont considérés comme de bons matériaux sensibles dans les cellules solaires et photo voltaïques [5,6]. Le AgGaSe_2 et le CdAl_2Se_4 feront partie de notre étude mais seulement comme objet de comparaison.

Contrairement aux composés de structure chalcopyrite, tels que les II-IV-V_2 ou les composés I-III-VI_2 , les deux matériaux Ga_2PSb et Ga_2AsSb considérés dans notre thèse sont essentiellement un alliage de composés III-V , à savoir un cation commun dans le $\text{GaAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ et le $\text{GaP}_x\text{Sb}_{1-x}$ pour $x = 0.5$. Bien que la structure chalcopyrite de telle compositions sont souvent constatées à la plus faible énergie, ces structures peuvent effectivement être stabilisée et atteints un alliage avec un mélange d'échelle atomique par des techniques de croissance hors équilibre. Les composés étudiés dans ce travail ont fait l'objet de nombreux travaux expérimentaux et théoriques. Jen *et al.* [7] ont utilisé des mesures de diffraction d'électrons pour caractériser les couches $x \sim 0.5$ par épitaxie en phase vapeur organométallique. Ces études indiquent que des phases ordonnées sont formés pendant la croissance. En plus du mélange zinc-blende de direction $\{200\}$ et $\{220\}$. Deux phases ordonnées sont observés. La simple phase quadratique AuCu-I consiste en une alternance de type d'orientation $\{100\}$ de couches de GaSb , GaP et de GaAs . Seuls les deux variantes avec la structure quadratique de direction perpendiculaires a l'axe de croissance c sont observées. Au moins deux variantes sont observées pour le chalcopyrite avec une alternance de structures orientés $\{210\}$ de couches GaAs , GaP et GaSb .

L'objectif de cette thèse est d'aboutir à une meilleure compréhension des propriétés optiques linéaires et non linéaires de ces composés chalcopyrites, ainsi que de leurs propriétés élastiques et thermiques. De nombreux calculs théoriques ont été effectués dans les années 1990 et qui traitaient les propriétés structurale, électronique et thermodynamique de ces deux chalcopyrites, en particulier, ceux de Wood et Zunger [8], où ils ont utilisés le modèle de décomposition de l'énergie par amas pour prédire leurs *Bulk* (ou volume) ainsi que le diagramme épitaxiale de phase des alliages $\text{GaP}_x\text{Sb}_{1-x}$ et $\text{GaAs}_x\text{Sb}_{1-x}$. Il ont constaté que des conditions épitaxiales peuvent produire des modifications prononcées sur le *Bulk*. Les transitions ordre-désordre ont été étudiées par

Bogusławski et Baldereschi [9] en utilisant des calculs du pseudo potentiel pour prédire la géométrie et la structure électronique de ces deux composés. Ferreira et Zunger [10] publièrent un article sur la prédiction de leurs diagrammes de phase température-composition. Wei *et al.* [11] utilisèrent une structure super cellule quasi aléatoire et un calcul par les méthodes du pseudo potentiel et du LAPW pour mener une investigation complète sur toutes les phases cristallines probables (CuPt, CuAu-I, chalcopyrite, et la phase aléatoire) des composés $\text{GaP}_x\text{Sb}_{1-x}$ and $\text{GaAs}_x\text{Sb}_{1-x}$. La stabilité de la phase chalcopyrite à été également examinée par Yeh *et al.* [12], en utilisant des modèles des liaisons fortes, et par Bernard *et al.* [13] en utilisant les calculs du premier principe LAPW.

Un autre composé est mis en évidence dans notre travail c'est la phase effective d'un chalcopyrite, comme exemple nous avons étudié les propriétés du CdAl_2Se_4 , certe le rôle du défaut n'est pas accentué dans cette étude mais ce composé présente une certaine importance dans l'optique non linéaire. Ce cristal a été développé par la méthode de transport chimique en phase vapeur dans [14]. Des mesures d'intensité de transmissions ellipsométriques et spectroscopiques ont été utilisées pour caractériser les propriétés optiques des défaut de ce dernier [15]. Théoriquement, Jiang et Lambrecht [16] ont confirmé l'importance des propriétés optiques du CdAl_2Se_4 en étudiant sa structure de bande électronique en utilisant la méthode de l'orbitale linéaire mufin-tin (LMTO).

Ainsi, dans cette thèse, différents niveaux d'approximation sont envisagés selon les phénomènes physiques que nous étudions. Les méthodes *ab initio* nous permettent de décrire le comportement énergétique des matériaux à partir des premiers principes. Il suffit, en effet, de connaître la composition des matériaux pour pouvoir les simuler à partir de la résolution des équations de la mécanique quantique. Parmi les méthodes *ab initio*, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une méthode appropriée à la modélisation des solides, de par la simplification drastique qu'elle apporte à la résolution de l'équation de Schrödinger du système étudié.

A notre connaissance, il existe peu de mesures expérimentales des constantes élastiques pour les cristaux de phase chalcopyrite ; car il est très difficile d'obtenir un échantillon mono cristallin de cette phase à cause de la transition de phase. Les calculs *ab initio* nous ont permis d'accéder aux constantes élastiques. L'évaluation précise des constantes élastiques par le calcul nécessite de prendre en compte la contribution venant de la relaxation des degrés de liberté internes. A l'issue de cette étude, nous avons finalisé en collaboration avec le groupe espagnole d'Oviedo¹ (Espagne) un code permettant d'analyser les constantes élastiques pour un système quadratique. Parallèlement, on a aussi établi un protocole pour le calcul des propriétés thermiques pour de telles structures.

L'optique non linéaire est aujourd'hui, 30 ans après sa découverte et 10 ans après le prix Nobel de son père spirituel, Nicolaas Bloembergen, un domaine toujours aussi vivant. Le champ de ses applications est aussi large que la diversité de ses phénomènes,

¹Une partie de ce travail a également vue le jour grâce à la collaboration avec l'équipe d'Oviedo financée par le Ministerio espagnol de Educación y Ciencia et du ERDF de l'Union européenne (project no. CTQ2006-02976) et appartenant au groupe MALTA (CSD2007-0045 project, MEC Consolider Ingenio 2010 program). AOR est redevable à la MEC espagnol pour une subvention de la FPU.

et ses répercussions sont aussi grandes en recherche fondamentale que dans le monde industriel. Les effets non linéaires sont à la base même du fonctionnement des lasers. La génération d'harmoniques, l'amplification paramétrique, la diffusion Raman stimulée ont étendu le domaine des sources cohérentes de l'infrarouge à l'ultra-violet du vide. La spectroscopie non linéaire a permis des avancées considérables dans des domaines aussi variés que la métrologie ou le diagnostic des flammes. Les absorbants et gains saturables jouent un rôle essentiel dans la génération d'impulsions lasers ultra-courtes, qui permettent aujourd'hui d'effectuer des mesures résolues en temps à l'échelle de la femtoseconde, offrant ainsi de nouvelles perspectives dans des domaines comme la science des matériaux ou la cinétique chimique. La bi stabilité optique laisse entrevoir la possibilité de réaliser des transistors, voire des ordinateurs, entièrement optiques...

Les processus optiques non linéaires sont des manifestations de la propriété de certains matériaux comme est le cas dans les chalcopyrites d'acquérir sous l'effet d'un champ lumineux une polarisation dépendant de façon non linéaire de l'amplitude du champ. Dans la plupart des cas, l'origine physique de cette propriété se situe au niveau microscopique du matériau (nature des atomes ou des molécules le constituant, structure cristalline, etc...), et sa description rigoureuse nécessite le recours à la mécanique quantique. On pourrait alors penser que l'extrême diversité des propriétés microscopiques des milieux se traduit par un inextricable foisonnement de processus optiques non linéaires. Bien heureusement, il n'en est rien. Si l'ordre de grandeur de ces processus varie considérablement d'un matériau à un autre, le nombre d'effets non linéaires élémentaires est en fait relativement restreint.

La description de tels effets est basée sur une extension de la notion de propagation linéaire du champ électromagnétique dans la matière. Elle repose sur l'usage des équations de Maxwell macroscopiques dans lesquelles la polarisation est exprimée au moyen d'un développement en puissances de l'amplitude des champs présents dans le milieu (ou plus exactement des composantes de polarisation de ces champs). De la même façon que les propriétés linéaires du milieu sont décrites au moyen d'une seule quantité, la susceptibilité linéaire, les propriétés non linéaires d'un matériau sont caractérisées par un certain nombre de susceptibilités optiques non linéaires. Selon la structure de celui-ci et la forme du champ électrique le traversant, le matériau pourra donner lieu à un certain nombre d'effets non linéaires. Cette correspondance entre nature des processus et structure des susceptibilités permet ainsi une description globale et universelle des effets optiques non linéaires. Ainsi, pour être schématique, la mécanique quantique fournit le cadre adéquat pour l'estimation quantitative des susceptibilités et l'interprétation physique de la non-linéarité, tandis que l'électromagnétisme classique permet de décrire de façon macroscopique la propagation et l'interaction des ondes entre elles et avec le matériau.

Afin de familiariser le lecteur avec les chalcopyrites, nous présenterons dans le chapitre (2) un succinct historique sur l'optique non linéaire et les principales applications des chalcopyrites dans ce domaine.

Dans le chapitre (3) nous présenterons le cadre théorique dans lequel a été effectué ce travail. Les fondements de la DFT sont exposés, et l'accent est porté sur la partie échange et corrélation de l'énergie, qui conditionne de façon cruciale la qualité des

1 Introduction générale

résultats obtenus.

La deuxième partie résume nos résultats, leurs interprétations ainsi qu'une comparaison avec certains travaux théoriques et expérimentaux disponibles dans la littérature. Cette partie de cette thèse est composée de trois chapitres.

Le chapitre (4) fait le point sur l'étude électro-structurale. Après avoir décrit le protocole de calcul, nous présenterons les résultats de la caractérisation structurale et géométrique, complétés par l'analyse des propriétés électroniques des quatre composés : Ga_2PSb , Ga_2AsSb , AgGaSe_2 et CdAl_2Se_4 [17, 18, 19, 20, 21, 22]

Dans la lignée des chapitres précédents, nous calculons les propriétés optiques dans le chapitre (5), puis afin d'élargir le champ de nos recherches, nous entamons les propriétés non linéaire de seconde harmonique en détail. Ce chapitre a été rédigé en mettant en exergue le lien entre propriétés physiques et le concept lui-même de la Génération de seconde harmonique.

Une étape incontournable de l'évaluation de notre étude est la caractérisation des propriétés thermiques de nos matériaux. C'est donc au chapitre (6) que va être abordée l'étude des constantes élastiques via les méthodes de Mehl et de Catti, et enfin la caractérisation de quelques propriétés thermique.

Nous verrons en conclusion que ce travail ouvre des perspectives intéressantes, notamment sur le problème de l'étude des propriétés thermiques avec le modèle de Debye et la validité (ou non) de ce dernier pour les cristaux, qui se comportent anormalement en fonction de la température.

Bibliographie

- [1] J. L. Shay and J. H. Wernik, *Ternary Chalcopyrite Semiconductors : Growth, Electronic Properties and applications* (Pergamon Press, Oxford 1974)
- [2] A. H. Reshak, *PMC-Physics B* **1**, (2008) 12.
- [3] *Advances in Condensed Matter Physics* ; Ed. By Ali Hussain Reshak, Signpost – Kerala, India (2009). ISBN : 978-81-308-0336-4.
- [4] E.E. Foos, R.J. Jouet , R.L. Wells, A.L. Rheingold , L.M. Liable- Sands, *J. Organomet. Chem.* **582**, (1999) 45-52.
- [5] S. Wagner, J.L. Shy, P. Migliorato, nd H. M. Kasper, *Appl. Phys. Lett.* **25**, (1974) 434.
- [6] L. L. Kazmerski and Y. J. Jund, *J. Vac. Sci. Technol.* **14**, (1977) 769.
- [7] H.R. Jen, M.J. Cherng, G.B. Stringfellow, *Appl Phys Lett* **48**, (1986) 1603.
- [8] D. M. Wood and A. Zunger, *Phys. Rev. Lett.* **61**, (1988) 1501.
- [9] P. Bogusławski, A. Baldereschiv, *Phys. Rev. B* **31**, (1989) 8055.
- [10] S.-H. Wei, L. G. Ferreira and A.Zunger, *Phys. Rev. B* **41**, (1990) 8240.
- [11] S.-H. Wei, L. G. Ferreira, J. E. Bernard and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **42**, (1990) 9622.
- [12] C.-Y. Yeh , A.-B. Chen, A. Sher, *Phys. Rev. B* **43**, (1991) 9138.
- [13] J. E. Bernard, L. G. Ferreira , S.-H. Wei and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **38**, (1988) 6338.
- [14] G. Krauß, V. Krämer, A. Eifler, V. Reide and S. Wenger, *Cryst. Res. Technol.* **32**, (1997) 223-227.
- [15] J.-D. Hecht, A. Eifler, V. Riede, M. Schubert, G. Krauß and V. Krämer, *Phys. Rev. B* **57** , (1998) 7037.
- [16] X. Jiang and W.R. L. Lambrecht, *Phys. Rev. B* **69**, (2004) 035201.
- [17] **T. Ouahrani**, H. A. Reshak, A. Otero-de-la-Roza, M. Mebrouki, V. Luaña, R. Khenata and B. Amrani, *Eur. Phys. J. B* **72**, (2009) 361–366.
- [18] **T. Ouahrani**, A. Otero-de-la-Roza, R. Khenata, V. Luaña and B. Amrani, *Comput. Mater. Sci.* **47**, (2010) 655–659
- [19] A.H. Reshak, **T. Ouahrani**, R. Khenata, A. Otero-de-la-Roza, V. Luaña, H. Baltache, *Comput. Mater. Sci.* (2010) (doi :10.1016/j.commatsci.2010.10.026),
- [20] **T. Ouahrani**, A. Otero-de-la-Roza, A. H. Reshak, R. Khenata, H. I. Faraoun, B. Amrani, V. Luaña, M. Mebrouki *Physica B : Condensed Matter* **405**, (2010) 3658–3664
- [21] **T. Ouahrani**, H. A. Reshak, R. Khenata, B. Amrani, M. Mebrouki, A. Otero-de-la-Roza and V. Luaña, *J. Solid State Chem.* **183**, (2010) 46–51 ; *Physical Inorganic Chemistry* **41**, Issue 15 , Pages - (April 13, 2010).
- [22] **T. Ouahrani**, A. H. Reshak, R. Khenata, H. Baltache, B. Amrani, and A. Bouhemadou, *Phys. Status Solidi B*, (2010) DOI 10.1002/pssb.200945463

2 Les chalcopyrites dans l'optique non linéaire et présentation des matériaux étudiés

Ce chapitre se voulait être un aperçu historique des premières manifestations de l'optique non-linéaire dans les chalcopyrites et ainsi présenter leurs structures. Nous ne sommes pas satisfaits de son état. En effet, nous n'avons jamais rencontré de description détaillée de la genèse de cette matière, et de plus, nous n'avons pu nous procurer certains articles fréquemment cités. Les citations associées sont, dans ce cas, recopiées de manière mécanique.

2.1 Les chalcopyrites et l'optique non linéaire

Ce paragraphe mis à part, tout ce chapitre montre qu'une voie purement théorique mène naturellement à l'optique non-linéaire. Évidemment, la valeur de cette étude serait bien mince si l'on ne disposait d'aucun moyen expérimental qui atteindrait ce régime. Ceci n'est pas le cas, depuis l'invention du laser. La première émission laser, au moyen d'un cristal de rubis, est due à Théodore Maiman, en 1960. Très vite, l'amélioration des procédés permit d'obtenir des lasers variés (en taille, en matériau, etc.) et des applications industrielles (le perçage dès 1965, le code barre en 1974, etc.).

Au début de 1969, la première interaction non linéaire mettant en jeu un cristal à structure chalcopyrite était réalisée par Goryunova et ses collaborateurs [7]. Ils ont observé la génération de second harmonique par réflexion sur plusieurs composés ternaires. Mais les rayonnements du laser à rubis utilisé et de son harmonique étant très fortement absorbés par les semiconducteurs qu'ils étudièrent. Les résultats de leurs mesures ne donnèrent donc pas de renseignements utiles dans les plages de transparence. Ce ne fut qu'après la démonstration expérimentale des possibilités de réaliser des interactions paramétriques à l'accord de phase que l'intérêt envers cette famille fut réellement éveillé. La possibilité de réaliser un accord de phase sur ces cristaux fut démontrée presque simultanément au cours de l'année 1970-1971 dans trois laboratoires sur trois cristaux différents : AgGaS_2 [8] à Bagneux (France), ZnGeP_2 [9] à Holmdel (U.S.A.) et CdGeAs_2 [10] à l'Université de Stanford (U.S.A.).

Au cours de l'année 1971-1972, Boyd et ses collaborateurs [11, 12, 13, 14] menèrent une étude approfondie des propriétés linéaires et non linéaires optiques de plus de dix cristaux à structure chalcopyrite. Ces travaux aboutirent à une bonne connaissance des plages d'accord de phase¹ des principaux composés de la famille. La première théo-

¹Pour comprendre l'accord de phase par biréfringence, prenons l'exemple du cristal non-linéaire

TAB. 2.1: Début de l'utilisation des composés ternaires chalcopyrites en optique non linéaire

Année	Evolution
1969	Première génération de second harmonique en réflexion
1970-1971	Première génération de second harmonique à accord de phase.
1971-1972	Mesure des $\chi^{(2)}$ de 10 cristaux, élaboration de la théorie des $\chi^{(1)}$ et $\chi^{(2)}$.
1972-1973	$\chi^{(2)}$ Mélange de fréquence accordable et Haute efficacité de conversion
	$\chi^{(3)}$ Théorie élaborée
	$\chi^{(3)}$ Mesure à l'accord de phase de la génération de troisième harmonique

rie des constantes diélectriques linéaires et des susceptibilités du deuxième ordre des composés ternaires était proposée par Chemla [15, 16], ainsi qu'une explication de la formule générale des chalcopyrites II-IV-V₂ [16].

Enfin, au cours de 1972, des mélanges de fréquences discrètes et continûment accordables sur des plages étendues de fréquences on été réalisés. La conversion paramétrique la plus élevée jamais observée dans l'infrarouge moyen a été obtenue sur un cristal à structure chalcopyrite [17]. Une théorie des processus du deuxième ordre qui explique les caractéristiques particulières des composé I-III-VI₂, faisant intervenir un métal noble a été proposé par Levine [18]. Des calculs précis des susceptibilités du deuxième ordre des composés II-IV-V₂ basés sur les orbitales moléculaires des liaisons diatomiques et l'évaluation des valeurs moyennes des multipôles dans l'états de base ont été élaborés par Scholl et Tang [19].

A titre d'exemple intéressons nous aux caractéristiques et applications du biséléiure de gallium et d'argent AgGaSe₂. Ce cristal est, peut être, le plus intéressant de tous les composés connus en ce qui concerne les mélanges de fréquences dans l'infrarouge moyen. Ces pertes résiduelles sont très faibles et la plage de transparence est très étendue [20]. Le coefficient non linéaire de ce dernier a été mesuré relativement à celui de l'arséniure de gallium, mais aussi de manière absolue par mesure directe dans l'efficacité de conversion de la génération d'harmonique du rayonnement d'un *laser* à gaz carbonique à excitation transverse. Pour les détails de l'étude expérimentale voir référence [21].

Depuis quelques années, pourtant, des percées scientifiques majeures ont permis de relancer le principe relativement ancien d'une technologie susceptible de passer outre

AgGaTe₂. Ce cristal possède deux indices optiques selon la polarisation de la lumière : un indice ordinaire $n_o(\omega)$ pour une certaine polarisation O de la lumière, et un indice extraordinaire $n_e(\theta, \omega)$ pour la polarisation E perpendiculaire. L'indice ordinaire ne dépend pas de la direction de propagation θ des ondes lumineuses, exactement comme dans un cristal isotrope. L'indice extraordinaire, lui, en dépend. Dans ce cristal, si l'onde pompe est polarisée E et se propage avec un certain angle θ , elle peut être convertie efficacement en une onde signal et une onde complémentaire toutes deux polarisées O . On note ce processus de la manière suivante : $E(\omega_p) \rightarrow O(\omega_s) + O(\omega_c)$. La relation d'accord de phase est donc possible et s'écrit dans ce cas :

$$n_e(\omega_p, \theta) \cdot \omega_p = n_o(\omega_s) \cdot \omega_s + n_o(\omega_c) \cdot \omega_c$$

TAB. 2.2: Positions de Wyckoff des structures chalcopyrites.

($\bar{1}\bar{4}2d$)	x	y	z
Sb	0	0	0
P	0	0	$1/4c$
Ga	u	$1/4a$	$1/8c$

ces difficultés et de répondre au besoin croissant en sources laser largement modulables : les « oscillateurs paramétriques optiques » (OPO). La lumière qui en est issue présente en effet toutes les caractéristiques de la lumière laser, avec l'avantage notable que l'on peut ajuster les fréquences émises à volonté, et en atteindre d'autres inaccessibles avec les diodes. Les propriétés optiques des OPO en font des outils remarquables pour la détection des polluants atmosphériques et autres gaz à effet de serre. Comme tous les éléments chimiques, en effet, ces derniers absorbent la lumière à des longueurs d'onde précises. L'oxyde d'azote absorbe par exemple à 4.453 micromètres, et le radical hydroxyle absorbe à 0.282 micromètre. Jusqu'alors, il était extrêmement difficile, voir impossible, de fabriquer un laser capable d'émettre exactement à ces longueurs d'onde. Un OPO rend possible cette gageure. Les chalcopyrites sont de très bon candidat pour l'utilisation dans de tel OPO, mais avant, d'entamer l'étude des propriétés de l'optique non linéaire, il est primordiale de présenter la structure des composés étudiés, ainsi en pourra avoir une idée précise sur eux.

2.2 Les structures à environnement tétraédrique

Les composés de structure de type chalcopyrite ($I-II-VI_2$) et ($I-IV-V_2$) font toujours l'objet de nombreux travaux. Ils constituent une extension naturelle des composés de structure Zinc Blende ($II-VI$) et ($III-V$) dont ils découlent cristallographiquement. Ces matériaux de structure à empilement tétraédrique peuvent être considérés comme des dérivés polycationiques d'un composé monoatomique de la quatrième colonne du tableau périodique de Mandeleïev. La substitution cationique des composés ($II-VI$) et ($III-V$) donne lieu à des familles de composés qui possèdent de nouveau une même structure tétraédrique : la structure chalcopyrite. Cette relation peut être représentée par un diagramme de substitution cationique (Fig.2.1).

En outre de ces deux familles ($I-II-VI_2$) et ($I-IV-V_2$) [1], il existe d'autres familles récemment étudiées par plusieurs chercheurs. Citons juste quelques exemples : les alliages ternaires ordonnés $II-IV$ dits chalcopyrites de type ($III-III-V_2$) théoriquement et expérimentalement analysés par Zunger et ses co-auteurs [22,23]. Ainsi que les alliages ternaires ordonnés $III-V$ només chalcopyrites de type (III_2-V-V) et ($VI_2-II-II$) étudiés aussi par Zunger [22] et Teng *et al.* [24].

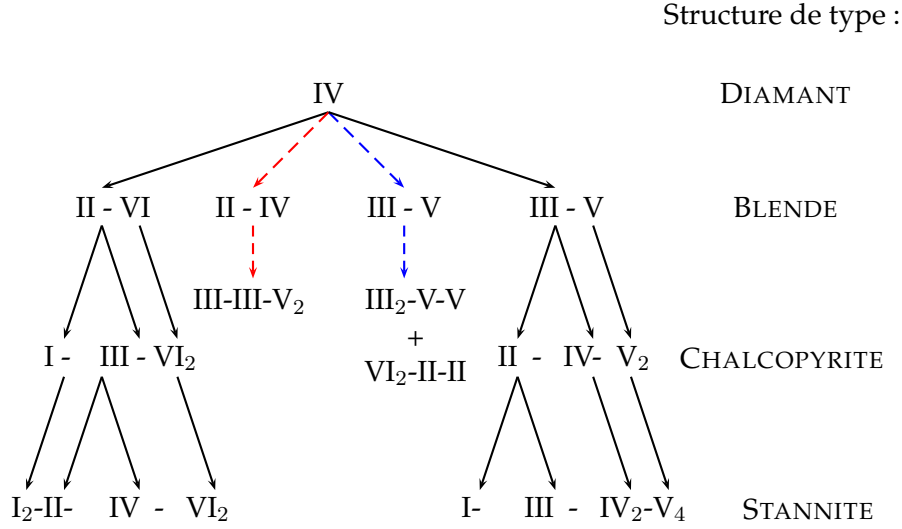


FIG. 2.1: Diagramme de substitution cationique avec les structures correspondantes, les nouvelles familles sont signalées en pointillé.

2.2.1 Les chalcopyrites de type III-III-V₂ et III₂-V-V

Généralement, un composé ternaire ABX_2 ou $A_2^{III}X^VY^V$, composé de mélange entre deux structures Zinc-Blende introduit un changement de groupe de symétrie du (F-43m) au ($\bar{I}42d$) caractrisant ainsi une structure quadratique chalcopyrite pour ces types de cristaux, le paramètre de maille c devrait être le double du paramètre a , or les chalcopyrites présentent, de par l'alternance des cations, des modifications structurales qui sont : un déplacement anionique u et une compression quadratique c/a . Le paramètre u n'influe que sur les distances entre premier voisin (d_{AX} et d_{BX}). De plus, en raison des différences de rayon entre les deux cations, le réseau est distordu avec une hauteur de cellule unie légèrement inférieure au double de la base. Le cristal entier se trouve comprimé le long de l'axe cristallographique c . Cette compression quadratique est caractrisée par τ , tel que :

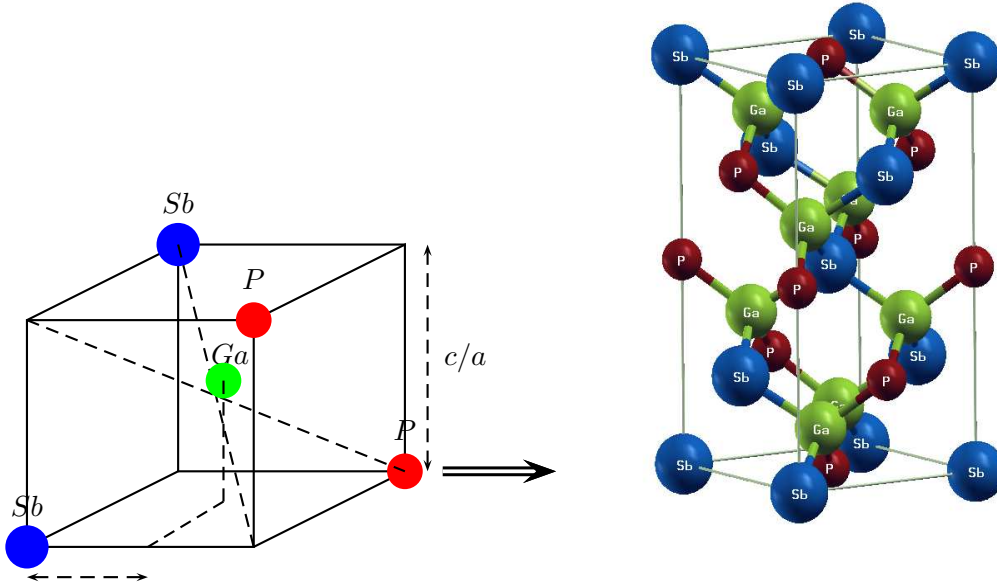
$$u = \frac{1}{4} + \frac{d_{AX}^2 - d_{BX}^2}{a^2} \quad (2.1)$$

$$\tau = 2 - \frac{c}{a} \leq 0 \quad (2.2)$$

Pour un chalcopyrite idéal, c'est à dire $c = 2a$, on a $\tau = 0$ et $u = 1/4$. L'écart par rapport à l'idéalité est due à la différence de la longueur de la liaison atomique entre l'A-X et la B-X, ce qui revient à dire qu'il existe une différence entre les polyèdres AX_4 et BX_4 . Les deux atomes A et B sont coordonnés par un tétraèdre d'atomes X . Les deux distances les plus importantes d_{AX} et d_{BX} sont liées à la longueur de cellule et l'atome X par sa position interne libre par la relation :

$$d_{AX} = \sqrt{a^2u^2 + \frac{4a^2 + c^2}{64}} \quad \text{et} \quad d_{BX} = \sqrt{a^2(u - 1/2)^2 + \frac{4a^2 + c^2}{64}} \quad (2.3)$$

FIG. 2.2: Représentation graphique de la structure chalcopyrite, ainsi que la distortion c/a et la position interne u selon la direction des z .



Ce type de chalcopyrite occupe les positions de Wyckoff données dans le tableau (2.3). La figure (2.2) représente une structure chalcopyrite type (III₂-V-V), la représentation de la distortion selon l'axe des z , ainsi que la position interne u .

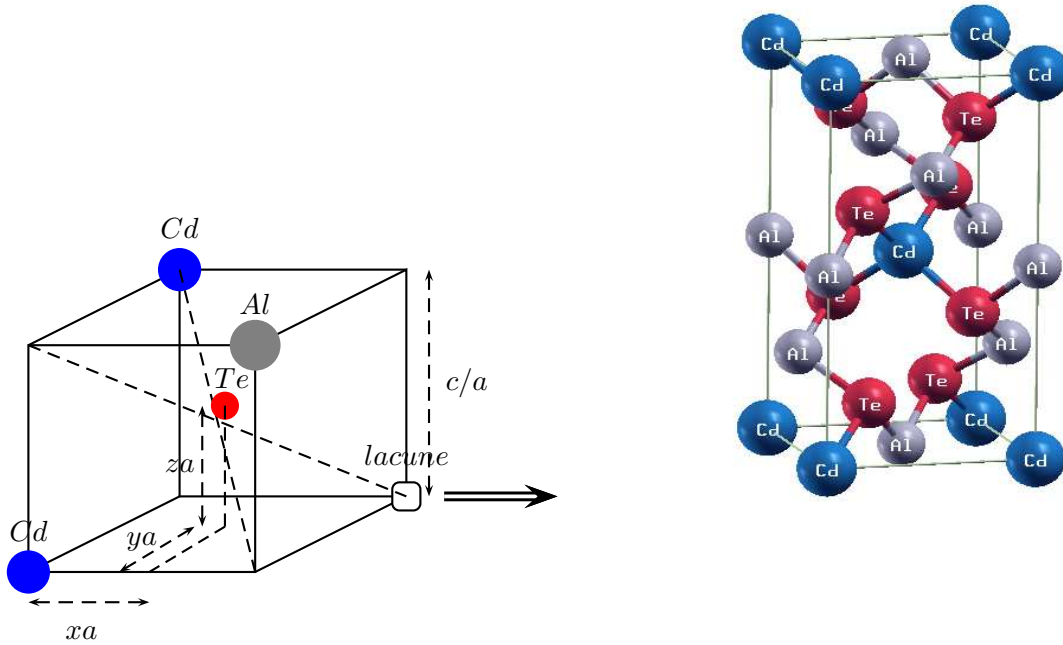
2.2.2 Les chalcopyrites effectives (defect chalcopyrites)

Les semi-conducteurs de type II-III₂-VI₄ ont été synthétisés pour la première fois en 1950 par Hahn [25]. Ces composés se forment dans le système des solutions solides $A^2C^{VI}-B_2^{III}C_3^{VI}$, lorsque le rapport des deux composés binaires est de un. On peut classer ces composés comme des dérivés des composés binaires $A^{II}B^{VI}$ avec des atomes de substitution dont les valences sont deux et trois. La structure peut en effet être déduite par substitution successive dans la structure ZnS blende. En doublant la structure sphalérite et en remplaçant deux atomes A^{II} par A^I et A^{III} , on obtient la structure chalcopyrite. A partir de cette cellule, 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 [26]. Selon Hahn, la structure tholougallate, 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 $CdAl_2Se_4$. Les lacunes des tétraèdres, qui sont relativement petites, sont déformées pour les sélénures. L'existence de $I\bar{4} (D_{2d}^{11})$ (par rapport à $I\bar{4}2m$) avec ordre, s'explique par une distribution plus régulière des électrons entre différents plans du réseau, donnant ainsi un caractère plus proche de celui du ZnS blende. Cette structure se caractérise par ces trois positions libres internes x, y et z (voire figure (2.3)).

TAB. 2.3: Positions de Wyckoff des structures chalcopyrites effectives.

$I\bar{4}(S_4^2)$	x	y	z
Cd	0	0	0
Al1	0	0	1/2a
Al2	0	1/2a	1/4a
□	1/2a	1/2a	0
Te	xa	ya	zc

FIG. 2.3: Représentation graphique de la structure chalcopyrite effective, ainsi que la distortion c/a et les positions internes x, y et z selon la direction des axes x, y, z .



Bibliographie

- [1] J. L. and J. H. Wernik, *Ternary Chalcopyrite Semiconductors : Growth, Electronic Properties and applications* (Pergamon Press, Oxford, 1974).
- [2] J. E. Jaffe and A. Zunger, *Phys Rev. B.* **29** (1984) 1882-1906.
- [3] S.-H. Wei, L. G. Ferreira, J. E. Bernard and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **42** (1990) 9622-9649.
- [4] D. Teng , J. Shen, K. E. Newman and B.-L. Gu, *J. Phys. Chem. Solids* **30** (1991) 1109-1128.
- [5] V. H. Hahn and W. Klinlgler, *Z. Anorg. Chem.* **263** (1950) 177.
- [6] I Berger and D. Prochuchan, *Ternary diamon like semiconductors* édité par Soviet Physics Semiconductors, Consultants Bureau -New York- London (1969) p 80.
- [7] N. A. Goryunova, S. M. Ryvkin, I. M. Fishman, G. P. Shpen'kov, and I. D. Yaroshetskyii, *Soviet. Phys. semiconductors* **2** (1969) 1271-1274.
- [8] D. S. Chemla, P. J. Kupecek, D. S. Robertson and H. C. Smith, *Optics Communic.*, **3** (1971) 29-31.
- [9] G. D. Boyd, E. Buehler and F. G. Strorz, *Appl. Phys. Letters.* **18** (1971) 301-304.
- [10] R. L. Byer, H. Kildal and R.S. Feigelson, *Appl. Phys. Letters.* **19** (1971) 237-240.
- [11] G. D. Boyd, E. Buehler and W. B. Gandrud, *Appl. Phys. Letters.* **19** (1971) 446-448.
- [12] G. D. Boyd, H. Kasper and J. H. Mcfee, *I.E.E.E. J. Q.E.* **7** (1971) 563-573.
- [13] G. D. Boyd, E. Buehler, F. G. Strorz and J. H. Wernick, *I.E.E.E. J. Q.E.* **8** (1972) 419-426.
- [14] G. D. Boyd, H. Kasper and J. H. Mcfee and F. G. Strorz, *I.E.E.E. J. Q.E.* **8** (1972) 900-908.
- [15] D. S. Chemla *Phys. Rev. Lettrs.* **26** (1971) 1441-1444.
- [16] D. S. Chemla *Ann. Telecommunic* **27** (1972) 311-498.
- [17] H. Kildal and J. C. Mikkelsen, *Optics. Communic.* **10** (1974) 306-309.
- [18] B. F. Levine, *Phys. Rev.* **7B** (1973) 2591-2600.
- [19] F. W. Scholl and C. L. Tang, *Phys. Rev.* **8B** (1973) 4607-4611.
- [20] H. Kildal and J.C. Mikkelsen, *Optics. Communic.* **9** (1973) 315-318.
- [21] R. L. Byer, M. M. Choy, R. L. Herbst, D.S. Chemla and R.S. Feigelson, *Appl. Phys. Letters.* **24** (1974) 65-68.
- [22] J. E. Jaffe and A. Zunger, *Phys Rev. B.* **29** (1984) 1882-1906.

- [23] S.-H. Wei, L. G. Ferreira, J. E. Bernard and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **42** (1990) 9622-9649.
- [24] D. Teng , J. Shen, K. E. Newman and B.-L. Gu, *J. Phys. Chem. Solids* **30** (1991) 1109-1128.
- [25] V. H. Hahn and W. Klingler, *Z. Anorg. Chem.* **263** (1950) 177.
- [26] I Berger and D. Prochuchan, *Ternary diamon like semiconductors* édité par Soviet Physics Semiconductors, Consultants Bureau -New York- London (1969) p 80.

3 Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)

3.1 Formalisme de la mécanique quantique non-relativiste

3.1.1 Equation de Schrödinger

Lorsqu'on veut étudier la matière, on peut, en principe, calculer toutes les propriétés d'un ensemble d'atomes à partir des lois de la mécanique quantique. Considérons un système matériel constitué par N électrons positionnés en $\{\vec{r}_i\}$, et M noyaux atomiques positionnés en $\{\vec{R}_j\}$. En mécanique quantique non-relativiste toute l'information est contenue dans la fonction d'onde, dont l'évolution est régie par l'équation de Schrödinger dite d'épendante du temps,

$$\hat{\mathcal{H}}\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_j\}) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_j\}) \quad (3.1)$$

où \mathcal{H} est l'hamiltonien du système.

Lorsque la partie potentielle de l'hamiltonien ne dépend pas du temps, on peut ramener cette équation à un problème aux valeurs propres, l'équation indépendante du temps.

$$(T + U + V + W)\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_j\}) = E\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_j\}) \quad (3.2)$$

où l'on définit les termes comme suit :

◇ Energie cinétique :

$$T = T_e + T_n \equiv \sum_i^N -\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m_e} + \sum_k^M -\frac{\hbar^2 \nabla_k^2}{2m_k} \quad (3.3)$$

◇ Interaction coulombienne :

$$U = \sum_{i<j} U(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (3.4)$$

◇ Energie potentielle à un corps :

$$V = \sum_i^N v(\vec{r}_i) \quad (3.5)$$

◇ Pour un atome :

$$V = \sum_i^N v(\vec{r}_i) = - \sum_i^N \frac{Ze^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}|} \quad (3.6)$$

où \vec{R} est le vecteur-position du noyau et Z la charge nucléaire.

◇ Pour une molécule ou un solide :

$$V = \sum_i^N v(\vec{r}_i) = - \sum_{ik} \frac{Z_k e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|} \quad (3.7)$$

où les $\{\vec{R}_k\}$ sont les vecteur-positions des noyaux et Z_k leur charge nucléaire.

◇ Energie potentielle d'interactions inter-noyaux :

$$W = \sum_{i < j} W(\vec{R}_i, \vec{R}_j) = \sum_{i < j} \frac{Z_i Z_j e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (3.8)$$

Il existe des solutions analytiques de cette équation pour quelques systèmes très simples et des solutions numériques exactes pour un nombre extrêmement réduit d'atomes et de molécules. Cependant, dans la plupart des cas, le recours à un certain nombre d'approximations s'avère absolument indispensable. C'est pourquoi les nombreuses approches visant obtenir des informations utiles sur tous ces systèmes sont en continu développement.

Minimisation de l'énergie

On cherche à résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps pour les énergies les plus basses, c'est à dire le fondamental. On peut montrer dans ce cas que résoudre ce problème aux valeurs propres est complètement équivalent à minimiser une fonctionnelle d'énergie sur un espace fonctionnelle approprié. On voit bien que les seules différences formelles notables entre un solide et une molécule sont d'une part l'arrangement spatial des noyaux, et d'autre part les conditions aux limites. Il faut noter que la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps est particulièrement ardue voire impossible dès lors que le nombre de corps est supérieur ou égal à deux. Il faut donc chercher une approximation supplémentaire. Par chance, la masse des noyaux et des électrons va nous permettre de justifier une approximation très utile, l'approximation dite de **Born-Oppenheimer**.

La description précédente comporte un grand nombre de degrés de liberté, et la résolution de l'équation (3.1) exige des moyens encore inexistantes aujourd'hui. On peut les réduire en s'intéressant, dans un premier temps, à l'état fondamental du système, à partir duquel de nombreuses informations sont déjà accessibles. Celui-ci est obtenu en résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps (3.1) : où E est l'énergie de l'état fondamental, décrit par Ψ .

D'autre part, les problèmes auxquels nous nous intéressons ici ne font pas intervenir les degrés de liberté internes des noyaux. En outre, ces derniers s'étendent sur une échelle de plusieurs ordres de grandeur plus petite que celle des électrons et concentrent

l'essentiel de la masse, ce qui les rend beaucoup plus lents que les électrons. Par conséquent, il est possible de les considérer comme ponctuels et de les traiter de manière classique : c'est l'approximation de Born-Oppenheimer, qui réduit de manière significative le nombre de variables nécessaires pour décrire la fonction Ψ . En outre, tous les termes de l'hamiltonien impliquant les noyaux sont éliminés. Les électrons sont alors supposés suivre de manière quasi-instantanée les mouvements de ces derniers. Cette approximation ne suffit cependant pas elle à seule à permettre la résolution de l'équation de Schrödinger, à cause de la complexité des interactions électron-électron. C'est pourquoi elle est très souvent couplée à l'approximation de Hartree [1], qui considère les électrons comme indépendants, chacun d'eux évoluant dans le champ créé par tous les autres. À chaque électron correspond une orbitale et la fonction d'onde totale s'écrit comme un produit de fonctions d'onde à une particule, orthogonales entre elles :

$$\Psi(\{\vec{r}_i\}) = \psi_1(\vec{r}_1) \cdots \psi_{N_e}(\vec{r}_{N_e}) \quad (3.9)$$

En exprimant Ψ à l'aide d'un déterminant de Slater [2], l'approximation de Hartree-Fock tient compte plus finement des interactions. Toute une catégorie de méthodes, dites d'interaction de configurations (CI, Configuration Interaction), s'est construite sur cette base. Elles expriment la fonction Ψ à l'aide d'une combinaison linéaire de déterminants, faisant apparaître les effets de corrélation entre électrons, absents dans l'approximation de Hartree-Fock. Leur objectif est d'aboutir à une solution numérique exacte de l'équation de Schrödinger. Malheureusement, le nombre de configurations augmente très rapidement avec le nombre d'électrons mis en jeu, ce qui limite la portée de ces calculs à de tous petits systèmes. Ces limitations ont été contournées en partie par la Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT), où c'est à partir de la densité électronique, et non des fonctions d'onde, que l'équation de Schrödinger est résolue. En contrepartie, l'accès aux termes d'échange et corrélation est perdu. Seule une réintroduction explicite permet de les prendre en compte, et la qualité de cette prise en compte constitue même la pierre d'angle sur laquelle les succès de la DFT sont bâtis.

3.2 Principe de la Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)

Nous ne rappellerons ici que très succinctement les principes de la DFT, le lecteur désireux d'approfondir la théorie et la mise en pratique de la DFT pourra lire les textes généraux très pédagogiques des références [3, 4].

La DFT s'est donnée pour but de déterminer, à laide de la seule connaissance de la densité électronique, les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre fixé d'électrons, en interaction coulombienne avec des noyaux ponctuels. Elle repose sur deux théorèmes fondamentaux, démontrés par Hohenberg et Kohn [5] :

On peut résumer la démarche de la mécanique quantique en comprenant qu'à partir de la connaissance du potentiel V on détermine la fonction d'onde par résolution de

l'équation de Schrödinger, laquelle nous permet ensuite par intégration de calculer les valeurs moyennes de n'importe quelle observable.

$$V(\vec{r}) \longrightarrow \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \longrightarrow \langle \text{obseables} \rangle \quad (3.10)$$

On peut notamment calculer la densité de particules.

$$\rho(\vec{r}) = N \int d^3\vec{r}_2 \dots \int d^3\vec{r}_N \psi^*(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \quad (3.11)$$

Quand bien même, la fonction d'onde contiendrait à la totalité de l'information sur le système, sa détermination est particulièrement problématique et ce pour plusieurs raisons. La plus importante est que la fonction d'onde est une fonction à $6(N + M)$ variables (en tenant compte des variables de spins). Le calcul numérique sur de tels objets est particulièrement couteux en temps de calcul et en précision. le théorème de Hohenberg-Kohn (1964) va nous assurer que pour l'état fondamental ψ_0 , la relation entre la densité du fondamental ρ_0 et le potentiel est bijective, c'est à dire que l'on a en plus :

$$\rho_0(\vec{r}) \longrightarrow \psi_0(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \longrightarrow V(\vec{r}) \quad (3.12)$$

On va pouvoir ainsi travailler sur un objet physico-mathématique à trois variables seulement, ce qui simplifie énormément le problème.

- ◇ L'énergie de l'état fondamental est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(r)$,
- ◇ Pour un potentiel V et un nombre d'électrons N_e donnés, le minimum de l'énergie totale du système correspond à la densité exacte de l'état fondamental (principe variationnel).

Tout le problème consiste à déterminer cette fonctionnelle.

Peu de temps après la formulation des lois de la mécanique quantique, Thomas et Fermi avaient déjà essayé d'exprimer l'énergie totale en fonction de la densité ρ [6, 7]. Le point faible de cette démarche résidait cependant dans l'expression de l'énergie cinétique en l'absence d'orbitales, et ne lui permettait pas d'atteindre une précision satisfaisante. Après une quarantaine d'années d'efforts, c'est finalement l'approche de Kohn et Sham [8] qui s'est imposée, car le seul terme qu'elle laisse indéterminé est le plus petit de l'énergie totale : le terme d'échange-corrélation [9]. Elle comporte deux étapes :

- ◇ les orbitales sont réintroduites afin de traiter le terme d'énergie cinétique T_e de manière exacte,
- ◇ le système étudié est redéfini par rapport à un système d'électrons sans interaction et de même densité $\rho(r)$, de façon à faire apparaître les termes d'interaction comme des « corrections » aux autres termes.

Si le spin des électrons n'est pas considéré, la densité s'écrit comme une somme sur les N_{occ} états occupés

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_{occ}} f_i |\psi_i(\vec{r})|^2, \quad \text{avec} \quad \sum_{i=1}^{N_{occ}} f_i = 1 \quad (3.13)$$

3 Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)

où f_i , qui peut être fractionnaire [10], est le nombre d'occupation de l'orbitale i . Pour traiter les systèmes polarisés en spin, il suffit de séparer la sommation de l'équation (3.13) en deux parties, l'occupation de chaque orbitale étant désormais fixée à 1 [11] :

$$\rho(\vec{r}) = \rho_{\uparrow}(\vec{r}) + \rho_{\downarrow}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_e^{\uparrow}} |\psi_i^{\uparrow}(\vec{r})|^2 + \sum_{i=1}^{N_e^{\downarrow}} |\psi_i^{\downarrow}(\vec{r})|^2 \quad (3.14)$$

où ρ_{\uparrow} et ρ_{\downarrow} désignent respectivement les densités associées aux états de spin up (\uparrow) et down (\downarrow), avec $N_e^{\uparrow} + N_e^{\downarrow} = N_e$.

Dans le cas où la position des N_a noyaux est fixée, l'énergie totale du système peut alors s'exprimer de la manière suivante :

$$\begin{aligned} E_{tot}^{KS} &= \underbrace{\sum_i \left\langle \psi_i \left| -\frac{\nabla_i^2}{2} \right| \psi_i \right\rangle}_{T_e^0} + \underbrace{\frac{1}{2} \int dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|}}_{E_H} \\ &\quad - \underbrace{\int dr \rho(r) \sum_{I=1}^{N_a} \frac{Z_I}{|r-R_I|} - \sum_{I<J} \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|}}_{E_{ext}} + E_{xc}[\rho] \end{aligned} \quad (3.15)$$

où T_e^0 est l'énergie cinétique du système d'électrons sans interaction, E_H désigne le terme de Hartree, E_{ext} inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux, et où le terme d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho]$ comprend la déviation de l'énergie cinétique et les corrections au terme de Hartree, toutes deux dues aux corrélations entre électrons. Les termes Z_I et Z_J désignent la charge des noyaux.

Déterminer l'état fondamental du système revient alors à résoudre, de manière auto-cohérente, un ensemble d'équations aux valeurs propres appelées équations de Kohn-Sham [12, 13] :

$$\begin{aligned} F_{HK} &= T + V + T_0 - T_0 \\ &= T_0 + V + \underbrace{(T - T_0)}_{V_c} \\ &= T_0 + V + V_c + V_H - V_H \\ &= T_0 + V_H + V_c + \underbrace{V - V_H}_{V_x} \\ &= T_0 + V_H + \underbrace{V_c - V_x}_{V_{xc}} \end{aligned}$$

$$E_{tot}^{KS} = \left[\underbrace{-\frac{\nabla^2}{2} + V_H(r) + V_{ext}(r) + V_{xc}(r)}_{\mathcal{H}^{KS}} \right] |\psi_i\rangle = \epsilon_i |\psi_i\rangle, i = 1, \dots, N_e \quad (3.16)$$

avec

$$V_H(r) = \frac{\delta E_H}{\delta \rho(r)} = \int dr' \frac{\rho(r')}{|r-r'|} \quad (3.17)$$

et

$$V_{ext}(r) = \frac{\delta E_{ext}}{\delta \rho(r)} = - \sum_{I=1}^{N_a} \frac{Z_I}{|r - R_I|} \quad (3.18)$$

et également

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(r)} \quad (3.19)$$

Dans les équations (3.16), ϵ_i représente l'énergie propre associée à l'orbitale ψ_i . Lorsque le spin est pris en compte, l'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho]$ devient $E_{xc}[\rho \uparrow, \rho \downarrow]$, et pour chaque valeur $\sigma \in \{\uparrow, \downarrow\}$ du spin, le potentiel correspondant s'écrit :

$$V_{xc}^\sigma(r) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho_\sigma(r)} \quad (3.20)$$

Les équations de Kohn-Sham doivent être résolues en respectant des contraintes d'orthonormalisation des fonctions d'onde :

$$\int dr \psi_i^*(r) \psi_j(r) = \delta_{ij} \quad (3.21)$$

La somme des trois termes $V_H + V_{ext} + V_{xc}$ constitue un potentiel effectif V_{eff} qu'on peut qualifier de local, car il ne dépend que de r . Il est toutefois important de noter qu'il n'en dépend pas moins de la densité dans tous les autres points de l'espace et que sa détermination est loin d'être une opération triviale.

Le problème connu sous le nom de *self-interaction*, qui résulte de l'utilisation de fonctions d'onde indépendantes, est aussi un point important à mentionner. Du fait que la densité amalgame tous les électrons, le terme de Hartree de l'énergie (éq. (3.15)) contient des termes en trop : *tout se passe comme si chaque électron était en interaction coulombienne avec lui-même*, en plus des autres. Ce problème peut être circonvenu dans de très nombreux cas [14], mais pas de manière satisfaisante pour les atomes et les molécules [15].

À ce stade, tous les termes de l'énergie, et leur potentiel associé, peuvent être évalués, excepté le terme d'échange-corrélation, sur lequel nous allons maintenant porter notre attention.

3.2.1 Échange et corrélation

Position du problème

Le principe de Pauli est illustré par un espace (dont la forme reste à définir, mais qu'on peut considérer comme sphérique) entourant l'électron dans la distribution des spins parallèles qualifié de trou de Fermi, c'est une sphère de densité électronique con

stante équivalente à la charge d'un électron. De cet espace vide autour de l'électron, une charge équivalente à $(\pm\frac{1}{2})$ est exclue. Ce trou accompagne l'électron lors de son déplacement et rend compte de l'échange (c.à.d que deux électrons de même spin ne peuvent pas se rapprocher indéfiniment), ceci influe sur l'énergie par une petite quantité appelée énergie d'échange E_x . Un trou de corrélation doit être imaginé pour les électrons de spin opposé car les mouvements des électrons sont corrélés par des interactions coulombiennes. Une manière d'illustrer notre propos est de considérer qu'un électron en interaction avec le reste du système peut être représenté comme accompagné d'un trou d'échange et de corrélation. Ce trou, de par sa forme, a pour particularité d'exclure la présence d'électrons de même spin dans la région définie par l'électron et également de définir la position la plus probable d'un électron de spin différent au voisinage de l'électron. Le trou d'échange et de corrélation peut être subdivisé en trou de Fermi, pour l'échange et trou de Coulomb, pour la corrélation. Dans le cas d'une approche locale, la forme du trou sera sphérique dans notre vue de l'esprit. La densité électronique, puis-

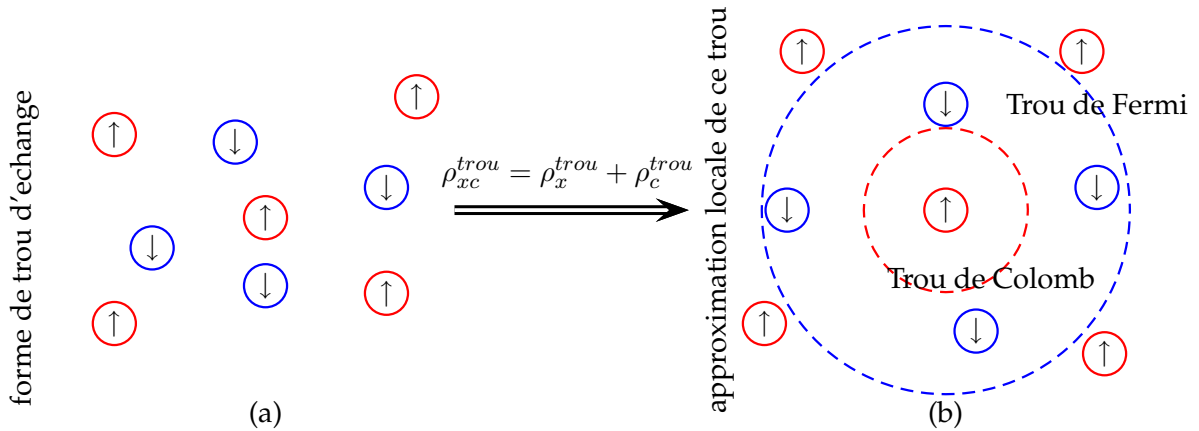


FIG. 3.1: (a) la forme du trou d'échange. (b) approximation locale de ce trou

qu'elle est définie à partir d'un point de vue de type *particules indépendantes*, ne suffit pas pour étudier en détail les effets d'échange-corrélation. Pour cela, il faut également s'intéresser à la densité de paires, qui peut être vue comme la probabilité de trouver deux électrons en interaction dans deux éléments de volume donnés. On peut la définir de la manière suivante :

$$\rho_2(r, r') = \rho(r)\rho(r')(1 + f(r, r')) \quad (3.22)$$

La fonction f est appelée facteur de corrélation et traduit le fait que les électrons interagissent. Le cas $f(r, r') = 0$ correspond à l'absence d'interaction et conduit à l'apparition du problème de *self-interaction*, puisque ρ_2 se somme alors à N_e^2 au lieu de $N_e(N_e - 1)$ (qui correspond au nombre d'interactions entre électrons possibles).

Dans le cas général, les effets dus aux interactions entre électrons sont de trois sortes. L'effet d'échange, encore appelé corrélation de Fermi, résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale Ψ . Il correspond au fait que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit, et se manifeste au niveau de la

densité de paires par la relation $\rho_2(r, r') = 0$. Cet effet est directement relié au principe de Pauli et ne fait absolument pas intervenir la charge de l'électron. Il est à noter qu'il n'a pas lieu pour des électrons de spin opposé. L'approximation de Hartree-Fock le prend en compte de manière naturelle, à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant Ψ .

La corrélation de Coulomb est due à la charge de l'électron. Elle est reliée à la répulsion des électrons en $\frac{1}{|r-r'|}$. Contrairement à l'effet d'échange, elle est indépendante du spin. L'approximation de Hartree-Fock néglige cet effet de corrélation. Pour être correctement pris en compte, ce dernier nécessite l'utilisation d'un grand nombre de déterminants de Slater pour décrire la fonction Ψ . Le troisième effet provient du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de la correction de *self-interaction*, qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons.

De par sa définition même, l'approche de Kohn-Sham impose au terme d'échange-corrélation de prendre en charge, en plus de tout cela, la correction du terme d'énergie cinétique. En effet, même si la densité du système fictif considéré est la même que celle du système réel, l'énergie cinétique déterminée est différente de l'énergie cinétique réelle, à cause de l'indépendance artificielle des fonctions d'onde.

Afin d'inclure avec précision les effets d'échange-corrélation dans l'énergie totale et le potentiel effectif, la DFT s'est dotée d'un outil très pratique : le trou d'échange-corrélation. Il sert à traduire la diminution de densité électronique dans tout l'espace entraînée par la présence d'un électron en un point particulier. Il est défini par l'expression :

$$h_{xc}(r, r') = \frac{\rho_2(r, r')}{\rho(r)} - \rho(r') \quad (3.23)$$

où le premier terme représente la probabilité conditionnelle (notée $P(r'|r)$ dans la suite) de trouver un électron en r' sachant qu'il y en a déjà un en r . Puisqu'il traduit une diminution de la densité électronique, le trou d'échange-corrélation est habituellement négatif.

Par définition, le trou d'échange-corrélation vérifie la relation suivante :

$$\int dr' h_{xc}(r, r') = -1 \quad (3.24)$$

puisque'il est censé corriger le problème de self-interaction ; la distribution de charge du trou contient en effet exactement un électron. Cette règle montre par ailleurs que plus le trou est profond, et plus il est localisé [16]. Tout se passe en fait comme si un électron « creusait un fossé » autour de lui afin d'empêcher les autres d'approcher.

Pour déterminer de quelle manière l'énergie d'échange-corrélation est reliée à ce trou,

il faut revenir à la définition de l'énergie d'interaction électrostatique :

$$E_{el} = \frac{1}{2} \int dr dr' \frac{\rho_2(r, r')}{|r - r'|} \quad (3.25)$$

soit en fonction de h_{xc} :

$$E_{el} = \frac{1}{2} \int dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} + \frac{1}{2} \int dr dr' \frac{\rho(r)h_{xc}(r, r')}{|r - r'|} \quad (3.26)$$

On reconnaît dans le premier terme l'énergie de Hartree. Le deuxième terme, qui correspond exactement à l'énergie d'échange-corrélation, peut être vu comme l'interaction de chaque électron avec la distribution de charge de son trou d'échange-corrélation, et prend en compte tous les effets énumérés précédemment. L'intérêt du trou d'échange-corrélation apparaît dès lors évident : mieux on connaîtra ses caractéristiques, et plus les modèles développés s'approcheront de la réalité.

L'approche conventionnelle consiste à traiter séparément l'échange et la corrélation. À cet effet, h_{xc} est divisé en deux contributions :

$$h_{xc}(r, r') = h_x^{\sigma_1=\sigma_2}(r, r') + h_c^{\sigma_1, \sigma_2}(r, r') \quad (3.27)$$

h_x désigne la partie échange, h_c la partie corrélation et les σ_i correspondent aux spins considérés. La raison d'être de cette séparation est purement pratique : le premier terme, h_x , peut être obtenu dans l'approximation de Hartree-Fock. De plus, de par son origine (l'antisymétrie de Ψ), ce terme est prédominant, et par la définition même de la probabilité conditionnelle $P(r'|r)$, on a :

$$\int dr' h_x(r, r') = -1 \quad (3.28)$$

ce qui signifie que la correction à la *self-interaction* est apportée par le trou d'échange. On peut aussi ajouter que la distribution de charge qui lui est associée possède a priori une symétrie relativement basse, puisque sa forme dépend de la densité électronique. Le trou de corrélation h_c possède des caractéristiques différentes. À cause des équations (3.24, 3.28), il vérifie nécessairement :

$$\int dr' h_c(r, r') = 0 \quad (3.29)$$

Par conséquent, et contrairement à h_x qui est toujours négatif, h_c va changer de signe lorsqu'on va s'éloigner des électrons. Il va être négatif aux abords des électrons, puisque l'interaction coulombienne présente un caractère répulsif, mais va changer de signe, une ou plusieurs fois, à partir d'une certaine distance, afin d'assurer la nullité de l'intégrale. Il est important de noter que ni le trou d'échange, ni le trou de corrélation n'ont

une signification physique. Seul le trou d'échange-corrélation total correspond à un concept physique [17].

Dans l'approche de Kohn-Sham, la correction d'énergie cinétique doit être intégrée au trou d'échange-corrélation. Cette opération est accomplie en « connectant » le système d'électrons sans interaction avec le système réel. Dans ce but, l'interaction coulombienne est paramétrée :

$$V_H^\lambda = \int dr \rho(r') \frac{\lambda}{|r - r'|} \quad (3.30)$$

et l'on fait varier progressivement le paramètre d'interaction λ de 0 jusqu'à 1. Pour chaque valeur de λ , l'hamiltonien du système est adapté de manière à ce que la densité électronique demeure égale à celle du système réel, afin de rendre celle-ci indépendante de λ . Ainsi les deux systèmes extrêmes sont-ils connectés par un continuum purement artificiel de systèmes dans lesquels les électrons interagissent partiellement : c'est la connexion *adiabatique*. On peut ensuite se servir de cette connexion pour déterminer l'énergie d'échange-corrélation :

$$\begin{aligned} E_{xc}^{\lambda=1} - E_{xc}^{\lambda=0} &= \int_0^1 dE_{xc}^\lambda \\ &= \int_0^1 d\lambda \int dr' \frac{\rho(r) h_{xc}^\lambda(r, r')}{|r - r'|} \\ &= \frac{1}{2} \int dr' \frac{\rho(r) h_{xc}^-(r, r')}{|r - r'|} \end{aligned} \quad (3.31)$$

avec

$$h_{xc}^-(r, r') = \int_0^1 d\lambda h_{xc}^\lambda(r, r') \quad (3.32)$$

Tout ceci nous donne un schéma de principe pour déterminer les termes d'échange-corrélation, puisque la connaissance de h_{xc}^- nous mène directement à l'énergie, puis au potentiel d'échange-corrélation. La détermination ab initio du trou d'échange-corrélation n'est malheureusement possible que dans des cas triviaux. Le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation doit donc reposer sur un certain nombre d'approximations [9]. En pratique, on pourra se servir de la sommation de l'équation (3.28) pour contrôler la qualité de l'approximation utilisée pour l'échange. Le terme de corrélation semble a priori beaucoup plus complexe à traiter, à cause de sa topologie à six dimensions (trois coordonnées par électron). Néanmoins, en tenant compte de la symétrie sphérique de l'interaction coulombienne, une bonne approximation du trou de corrélation pourra se contenter, dans un premier temps, de reproduire les propriétés de la moyenne sphérique de ce trou, déjà moins complexe.

3.2.2 Approximation de la densité locale

Il nous faut à présent donner une forme algébrique à E_{xc} qui permette de prendre en compte de façon satisfaisante les corrélations entre les mouvements des différents

électrons. La première approximation qui a été envisagée va dans la continuité de la démarche de Kohn et Sham (**KS**), qui consiste à définir une référence pour laquelle nous disposons d'une expression aussi précise que possible de la fonctionnelle en question. L'idée est l'approximation de la densité locale (LDA, Local Density Approximation, ou LSDA, Local Spin-Density Approximation) est l'approximation sur laquelle reposent pratiquement toutes les approches actuellement employées. Elle est basée sur le fait que, dans le cas d'un gaz d'électrons homogène, l'énergie d'échange-corrélation exacte par particule peut être déterminée à l'aide de calculs Monte-Carlo quantiques variationnels (VQMC, Variational Quantum Monte-Carlo) [18]. C'est une approximation assez radicale, car elle consiste à utiliser directement ce résultat en tant que densité d'énergie dans le cas général, ce qui revient à négliger les effets des variations de la densité. En d'autres termes, elle repose sur l'hypothèse que les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de $\rho(r)$. L'énergie d'échange-corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA} = \int dr \rho(r) \epsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] \quad (3.33)$$

où $\epsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}]$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons uniforme, qui a été paramétrisée pour différentes valeurs de la densité électronique [19,20]. Les valeurs ϵ_{xc} ont été paramétrées à partir des calculs Monte-Carlo quantique pour un gaz d'électrons homogène en interaction. L'application d'une telle approximation à un système non-uniforme se traduit par la considération que localement la densité électronique se comporte comme dans le cas uniforme. Une telle approximation n'est justifiée que dans le cas où la densité varie lentement. Cette condition n'est pas satisfaite en pratique, cependant la LDA est étonnamment efficace et donne de très bons résultats.

Schéma de paramétrisation de la LSDA

Dans la LSDA, l'énergie d'échange et de corrélation est composée de deux termes ; la densité d'énergie d'échange et la densité d'énergie de corrélation. L'énergie d'échange peut être connue exactement car elle découle du principe d'exclusion Pauli, mais l'énergie de corrélation ne peut être obtenue que par la paramétrisation de résultats des calculs de type Monte-Carlo [18] ou dynamique moléculaire. Pour l'énergie de corrélation, plusieurs paramétrisations ont été proposées depuis le début des années 70. Les plus anciens sont celles de Dirac [21], Wigner [22], Von Barth et Hedin [23,24], S. H. Vosko et collaborateurs [25]. Ainsi les plus élaborées sont celles de J. P. Perdew et A. Zunger [14], et de J. P. Perdew et Y. Wang [20]. Dans cette dernière, qui est la plus couramment utilisée aujourd'hui, l'énergie de corrélation est obtenue par interpolation analytique sur une base de données d'énergie de corrélation du gaz uniforme d'électrons issues de calculs de type Monte Carlo quantique effectués par D. M. Ceperley et B. J. Alder [18].

On peut faire la description d'un schéma de paramétrisation en suivant le formalisme développé par Von Barth et Hedin [23, 24], qui ont fourni un des premiers schémas pour l'énergie, où la formulation de l'énergie d'échange est celle pour un gaz de spin

polarisé :

$$E_{xc} = -3 \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \left[\rho_{\uparrow}^{3/4} + \rho_{\downarrow}^{3/4} \right] \quad (3.34)$$

On pourrait s'attendre à ce qu'une telle approximation, qui ne repose pas sur des critères physiques, ne donne des résultats corrects que dans des cas assez particuliers, où la densité ρ varie peu. L'expérience a montré qu'au contraire, elle permet d'obtenir dans de très nombreux cas une précision équivalente, voire meilleure, que l'approximation de Hartree-Fock. mais, cette observation doit néanmoins être tempérée en plusieurs domaines. La LDA donne, par exemple, une très mauvaise estimation du gap des isolants et des semi-conducteurs (environ 100% d'erreur), ce qui n'est pas très surprenant, car cette grandeur ne relève que partiellement de l'état fondamental. Plus gênant est le fait qu'elle ne permet pas de corriger le problème de self-interaction. Il a été également noté que :

- les énergies de cohésion des solides sont systématiquement surestimés, et l'erreur augmente au fur et à mesure que la taille et/ou la dimensionnalité du système diminuent,
- les distances de liaison à l'équilibre sont toujours sous-estimées, souvent faiblement, mais l'erreur peut atteindre 10% dans les petits systèmes.

Si l'on rentre un peu plus dans le détail, on s'aperçoit que pour les atomes, la LDA sous-estime d'environ 10% le terme d'échange et surestime d'à peu près 100% le terme de corrélation. Cette erreur de 100% a été attribuée au fait que, contrairement au gaz uniforme où il intervient pour moitié, le terme de corrélation dans les systèmes finis est beaucoup plus faible pour les électrons de même spin que pour des électrons de spin opposé.

Puisque, mis à part la mésestimation du gap, toutes ces insuffisances concernent des propriétés de l'état fondamental, il est tout à fait possible, en principe, d'améliorer la qualité des résultats sans perdre les avantages que procure la DFT.

3.2.3 Approximation du gradient généralisé :

La GGA

La manière la plus "naturelle" d'améliorer la LDA est d'introduire des termes en gradients $\nabla\rho(r)$ dans l'expression de l'énergie d'échange et de corrélation à fin d'améliorer la vision locale de la densité. Ce type d'expansion donnant ce qu'on appelle la GEA (Gradient Expansion Approximation). Dans ce cas, la LDA peut être considérée comme le premier terme dans le développement de Taylor de l'énergie d'échange et de corrélation en terme de la densité électronique $\rho(r)$, Cette approximation aurait dû améliorer les résultats obtenus par la LDA. En réalité, la mise en œuvre de cette approximation a aboutit à des résultats désastreux, souvent moins bons que la LDA elle-même ! La raison en est que ce développement a fait perdre toute signification physique au trou d'échange-corrélation : les règles de somme n'étaient plus vérifiées et le trou d'échange

pouvait devenir positif [26].

$$E_{xc}^{GEA}(\rho) = \int \rho(r) \epsilon_{xc}[\rho(r)] dr + \int B_{xc}[\rho(r)] |\nabla \rho(r)|^2 dr + \dots \quad (3.35)$$

Ces problèmes ont été contournés, d'une part en mettant à zéro tous les termes issus de la GEA qui ne permettaient pas au trou d'échange de rester partout négatif, et d'autre part en imposant aux trous d'échange et de corrélation le respect des règles de sommation exposées précédemment. Les fonctionnelles qui en ont résulté ont été appelées approximations de gradient généralisé (GGA, Generalized Gradient Approximations). Ceci a permis d'introduire une correction non locale et donner une combinaison entre les termes locaux et un gradient¹.

$$E_{xc}^{GGA}(\rho) = \int f[\rho(r), \nabla \rho(r)] d^3 r \quad (3.36)$$

où encore

$$E_{xc}^{GGA}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) = \int f[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r), \nabla \rho_{\uparrow}(r), \nabla \rho_{\downarrow}(r)] d^3 r \quad (3.37)$$

Pour la convenance, nous donnons seulement la partie d'échange (qui représente la plus grande partie de l'énergie d'échange et de corrélation) des fonctionnelles. Nous écrivons d'abord la fonction d'énergie d'échange de la GGA sous la forme suivante :

$$E_{xc}^{GGA}(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int \rho^{4/3} F[s(r)] d^3 r \quad (3.38)$$

où $F(s)$ est le facteur de perfectionnement avec $s = \frac{|\nabla \rho|}{2\rho(3\pi^2\rho)^{1/3}}$

Dans le cas de la LDA $F(s) = 1$, qui est la fonctionnelle exacte pour le gaz homogène d'électrons. Le développement de la GGA a fait introduire le terme du facteur de perfectionnement qui est différent de 1. Perdew et Wang [20] ont exprimé analytiquement le facteur $F(s)$ de la partie d'échange donné comme suite :

$$F^{PW91}(s) = \frac{1 + 0.19645s \arcsin h(7.7956s) + (0.2743 - 0.1508e^{-100s^2})s^2}{1 + 0.19645s \arcsin h(7.7956s) + 0.004s^4} \quad (3.39)$$

Ensuite Perdew, Burke, et Ernzerhof (PBE) [27] ont développé une nouvelle forme analytique du facteur $F(s)$ de la partie d'échange plus simplifiée donnée comme suite :

$$F^{PBE}(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \frac{2}{\kappa}s^2} \quad (3.40)$$

¹L'approche LDA se fondait sur le modèle du gaz d'électrons et supposait donc une densité électronique uniforme. Cependant les systèmes atomiques ou moléculaires sont le plus souvent très différents d'un gaz d'électrons homogène et, de manière plus générale, on peut considérer que tous les systèmes réels sont inhomogènes c'est-à-dire que la densité électronique possède une variation spatiale. Les méthodes dites GGA, parfois aussi appelées méthodes non locales, ont été développées de manière à prendre en compte cette variation de la densité en exprimant les énergies d'échanges et de corrélation en fonction de la densité mais également de son gradient (c'est-à-dire sa dérivée première).

3.2 Principe de la Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)

avec $\kappa = 0.804$ et $\vartheta = 0.21951$, et plus récemment Z. Wu et R.E. Cohen (WC) [28] ont proposé une forme du facteur $F(s)$ comme celle donnée par GGA-PBE et sans modifiant la fonction de l'énergie d'échange :

$$F^{WC}(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \frac{x}{\kappa}} \quad (3.41)$$

où $\kappa = 0.804$, $x = \frac{10}{80}s^2 + (\vartheta - \frac{10}{80})s^2e^{-s^2} + \ln(1 + cs^4)$, $\vartheta = 0.21951$ et $c = 0.0079325$.

Comme nous l'avons déjà évoqué, les corrections du terme de corrélation sont beaucoup plus complexes à formuler que celles au terme d'échange. De plus, même si leur influence sur les propriétés structurales et électroniques des systèmes étudiés est beaucoup moins significative que celle de l'échange, il n'en demeure pas moins que leur prise en compte se révèle absolument indispensable à l'obtention de résultats quantitativement satisfaisants.

La EVGGA

La lacune majeure dans les deux approximations (GGA et LDA) est l'estimation de la valeur du gap énergétique, qui est essentiellement due au terme de corrélation qui est jugé trop simple, et pour corriger cette lacune, Engel et Vosko ont montré [29], que la GGA ne s'améliore pas sur l'expansion du second ordre du gradient généralisé due la plupart du temps à l'annulation des erreurs locales, d'où la correction apportée au terme de corrélation, on mixons le second ordre du gradient généralisé avec le terme exacte de corrélation de Hartree-Fock. Cette nouvelle forme dite :(EVGGA) [29] s'avère meilleur pour le calcul du gap, mais malheureusement elle demeure pauvre si on s'intéresse aux calculs de l'énergie fondamentale en fonction des paramètres structurales.

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

Méthode des ondes planes augmentées (APW)

À la recherche d'une base qui emploie des fonctions autres que les ondes planes, Slater a stipulé que la solution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant est une onde plane, tandis que pour un potentiel sphérique c'est une fonction radiale. Cela fait introduire l'approximation de *Muffin tin* pour décrire le potentiel cristallin. Selon cette approximation le système se divise en deux régions, illustré sur la figure (3.2). La première région décrit les sphères centrées sur les sites atomiques dans lesquels les solutions radiales de l'équation de Schrödinger sont employées. La seconde décrit la région interstitielle restante avec l'expansion de base d'ondes planes.

Les deux régions sphériques et interstitielles sont définies par les fonctions d'ondes φ_I et φ_S :

$$\begin{cases} \varphi_S(r) = \sum_{lm} A_{lm} u_l^\alpha(r, E_l) \mathcal{Y}_{lm} \\ \varphi_I(r) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+\vec{k})r} \end{cases} \quad (3.42)$$

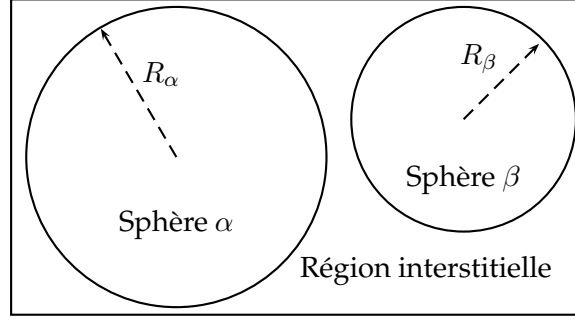


FIG. 3.2: Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques : sphères α et β de rayons muffin-tin R_α et R_β , respectivement.

Où Ω est le volume de la cellule, C_G et A_{lm} sont des coefficients d'expansion, r est la position en coordonnées polaires à l'intérieur de la sphère, \vec{k} est le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin irréductible (IBZ), G vecteur de l'espace réciproque, et u_l est la solution numérique de la partie radiale de l'équation de Schrödinger avec l'énergie E_l :

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r u_l(r) = 0 \quad (3.43)$$

Avec V est la composante sphérique du potentiel. Cette équation définit la fonction radiale orthogonale à n'importe quel état propre du même Hamiltonien qui disparaît à la frontière des sphères. Le chevauchement de ces dernières est construit à partir de :

$$(E_2 - E_1) r u_1 u_2 = u_2 \frac{d^2 u_1}{dr^2} - u_1 \frac{d^2 u_2}{dr^2} \quad (3.44)$$

avec u_1 et u_2 sont les solutions radiales aux différentes énergies E_1 et E_2 respectivement. Slater introduit une modification à ce choix particulier présentant les ondes planes comme solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel constant. Cette approximation du potentiel, appelée l'approximation muffin-tin (MT). Il est toujours nécessaire que les représentations définies dans les expressions (3.49) soient continues sur les limites des sphères. Ainsi, les A_{lm} doivent être définis en termes des C_G et complètement déterminé par les coefficients d'ondes planes.

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega} u_l(R_\alpha)} \sum_G C_G J_l(|k+g|R_\alpha) \mathcal{Y}_{lm}^*(k+g) \quad (3.45)$$

Les orbitales $\psi_i(r)$ de **KS** sont exprimés comme combinaison linéaire d'onde APW $\varphi(r)$. À l'intérieur de la sphère de MT, l'orbitale de **KS** peut être exactement décrite seulement si E dans les fonctions de base de APW est égal à l'énergie propre E_i . Par conséquent, l'ensemble des différentes énergie-dépendantes des fonctions de base de APW doit être trouvé pour chaque valeur propres. Cela mène à un problème non linéaire de valeur propre qui est exigé en programmation. On doit donc changer l'énergie d'essai pour trouver numériquement les zéros du déterminant $|H - ES|$, un pro-

cédé compliqué par la présence d'asymptotes. Cela était le principal inconvénient de la APW qui fonctionne au mieux pour les systèmes simples avec seulement peu de valeurs propres.

Méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW)

En 1975, Andersen [31] a proposé la méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW), dans laquelle les fonctions de base et leurs dérivées sont continues par adaptation à la fonction radiale et sa dérivée, avec la fixation du paramètre E_l . Ce choix résout les problèmes rencontrés dans la méthode APW. Car le problème était que les $u_l^\alpha(r', E)$ doivent être construits à l'énergie propre $E = \varepsilon_n^k$ de l'état propre recherché. Il serait utile de récupérer u_l^α parmi les quantités connues. C'est exactement ce que la méthode d'onde plane linéarisée augmentée permet de faire. En effet si on a calculé le u_l^α pour une certaine énergie E_i alors on peut faire un développement de Taylor [31] :

$$u_l(\varepsilon_k^n, r) = u_l(E_i, r) + (\varepsilon_k^n - E_i) \frac{\partial u_l(r, E)}{\partial E} \Big|_{E_i} + \mathcal{O}[(\varepsilon_k^n - E_i)^2] \quad (3.46)$$

$$\dot{u}_l(\varepsilon_k^n, r) = \dot{u}_l(E_i, r) + (\varepsilon_k^n - E_i) \ddot{u}_l(E_i, r) + \mathcal{O}[(\varepsilon_k^n - E_i)^2] \quad (3.47)$$

Substituer les deux premiers termes du développement et les remplacer dans la APW pour l'énergie E_0 fixe, donne définition à LAPW. Mais il reste à déterminer la différence d'énergie $(\varepsilon_k^n - E_i)$ et le coefficient B_{lm} qu'on va introduire :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} [A_{lm} u_l(r, E_i) + B_{lm} \dot{u}_l(r, E_i)] \mathcal{Y}_{lm} & \text{pour } r \in S \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+\vec{k})r} & \text{pour } r \in I \end{cases} \quad (3.48)$$

Les coefficients A_{lm} et B_{lm} sont déterminés de telle sorte à satisfaire aux conditions de continuité entre les zones (S) et (I).

La définition finale de LAPW est la suivante :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} [A_{lm} u_l(r) + B_{lm} \dot{u}_l(r)] \mathcal{Y}_{lm} & \text{pour } r \in S \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+\vec{k})r} & \text{pour } r \in I \end{cases} \quad (3.49)$$

On constate bien vite que si le paramètre E_l est égal à la valeur ε_k^n nous nous trouvons dans la méthode des ondes planes augmentées. La condition d'orthogonalité des fonctions augmentées $[A_{lm} u_l(r)]$ et $[B_{lm} \dot{u}_l(r)]$ aux états du coeur est satisfaite uniquement si ces états du coeur ont le même paramètre d'énergie, donc la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) est très liée au choix de E_i . Ainsi, la synthèse des fonctions de base LAPW consiste à :

1. La détermination des fonctions radiales et leurs dérivées,
2. La détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm} qui satisfont les conditions aux limites.

Cette dernière permet la détermination des moments angulaires de coupure (*cutoff*) l_{max} , et le (*cutoff*) des ondes planes utilisées G_{max} . La méthode LAPW fournit une base suffisamment flexible pour décrire correctement les fonctions propres avec énergies propres près de l'énergie de linéarisation, qui peut être gardé fixe. Ce schéma nous permettra d'obtenir toutes les énergies propres à travers une seule diagonalisation contrairement à APW.

La méthode FP-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 $(E - E_l)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E - E_l)^4$. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans un grand intervalle 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 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 FP-LAPW.

Bibliographie

- [1] D.R. HARTREE. "The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field". *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **24**, (1928) 89–110.
- [2] J.C. Slater. « A simplification of the Hartree-Fock method ». *Phys. Rev.* **81**, (1951) 385–390.
- [3] S. Cottenier, DFT and the family of (L)APW-methods : a step-by-step introduction, K.U. Leuven (<http://www.wien2k.at/reg-user/textbooks>), (2002).
- [4] X. Rocquefelte, Université de Nantes, Thèse (2001).
- [5] P. H. OHENBERG, W. KOHN. "Inhomogeneous Electron Gas". *Phys. Rev.* **136**, (1964) B864–B870.
- [6] W. KOHN, L.J. SHAM. "Self-consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects". *Phys. Rev.* **140**, (1965) A1133–A1138.
- [7] L.H. TOMAS. "The Calculations of Atomic Fields", *Proc. Camb. Phil. Soc.* **23**, (1927) 542.
- [8] E. FERMI. "Un Metodo Statistico per la Determinazione di Alcune Proprieta dell'Atomo". *Rend. Accad. Lincei* **6**, (1927) 602.
- [9] R.O. JONES, O. GUNNARSSON. "The density functional formalism, its applications and prospects", *Rev. Mod. Phys.* **61**, (1989) 689–746.
- [10] J.C. SLATER, J.B. MANN, T.M. WILSON, J.H. WOOD. "Nonintegral Occupation Numbers in Transition Atoms in Crystals". *Phys. Rev.*, **184**, (1969) 672–694.
- [11] D.J. SINGH. *Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method*. Kluwer Academic Publishers, Boston (USA), (1994).
- [12] W. Kohn et L.J. Sham. « Self-Consistent Equation including exchange and correlation effects », *Phys. Rev.* **140**, (1965) 1133–1140.
- [13] L.J. Sham et W. Kohn. « One-particle properties of an inhomogeneous interacting electron gas ». *Phys. Rev.* **145**, (1966) 561–567.
- [14] J.P. PERDEW, A. ZUNGER. "Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems". *Phys. Rev. B* **45**, (1981) 5048–5079.
- [15] A.D. BECKE. "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behaviour". *Phys. Rev. A* **38**, (1988) 3098–3100.
- [16] K. BURKE, J.P. PERDEW, M. LEVY. "Improving energies by using exact electron densities". *Phys. Rev. A*, **53**, (1996) R2915–R2917.
- [17] M.C. HOLTHAUSEN W. KOCH. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. WILEY-VCH, Weinheim (Allemagne), (2000).

Bibliographie

- [18] D.M. C EPERLEY, B.J. A LDER. "Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method". *Phys. Rev. Lett.*, **45**, (1980) 566–569.
- [19] S.J. VOSKO, L. W ILK, M. N USAIR. "Accurate Spin-Dependent Electron Liquid Correlation Energies for Local Spin Density Calculations : A Critical Analysis". *Can. J. Phys.* **58**, (1980) 1200–1211.
- [20] J.P. P ERDEW, Y. WANG. "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy". *Phys. Rev. B* **45**, (1992) 13244–13249.
- [21] J.C. Slater, *Quantum Theory of Matter*, 2nd edition. McGraw-Hill. (1964).
- [22] E. Wigner, *Phys. Rev.* **46**, (1934) 1002.
- [23] L. Hedin, et B. I. Lundqvist, *J. Phys. C : Solid St. Phys.* **4**, (1971) 2064.
- [24] U. Von Barth et L. Hedin, *J Phys. C* **5**, (1972) 1629.
- [25] S.H. Vosko, et L. Wilk, *Phys. Rev. B* **22**, (1980) 3812.
- [26] J.P. P ERDEW. "Accurate density functional for the energy : Real-space cutoff of the gradient expansion for the exchange hole". *Phys. Rev. Lett.* **55**, (1985) 1665–1668.
- [27] J. P. Perdew, K. Burke, et M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, (1996) 18.
- [28] Z. Wu and R. E. Cohen, *Phys. Rev. B* **73**, (2006) 235116.
- [29] E. Engel, S.H. Vosko, *Phys. Rev. B* **47**, (1993) 13164.
- [30] O.K. Anderson, *Phys. Rev. B* **12**, (1975) 3060.
- [31] S. Cottenier, *Density Functional Theory and the Family of (L)APW-methods : a step-by-step introduction*, (2004).

4 Étude des propriétés structurales et électroniques

4.1 Paramètres de convergence

L'EXACTITUDE des calculs auto-cohérents dépendent normalement de la résolution de l'ensemble de base ψ_k , de l'échantillonnage des points spéciaux \vec{k} dans la zone de Brillouin. Donc, il est impératif de tester la convergence des paramètres numériques de la méthode FP-LAPW implémentée dans le code WIEN2K [1] ainsi que dans le code RUNWIEN [2]. Dans cette méthode, il existe deux paramètres essentiels qui doivent être raffinés afin de décrire parfaitement les systèmes étudiés. Le premier paramètre est le produit entre le rayon muffin tin moyen R_{mt} et le vecteur K_{max} ($R_{mt} \times K_{max}$, noté RK_{max}). Ce produit représente le plus grand vecteur des \vec{K}_n dans l'extension des ondes planes décrivant la région interstitielle.

$$\varphi_I^{k_n} = \sum_{K_n} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} c_{K_n} e^{K_n \cdot r} \quad (4.1)$$

avec $K_n = G_n + k$

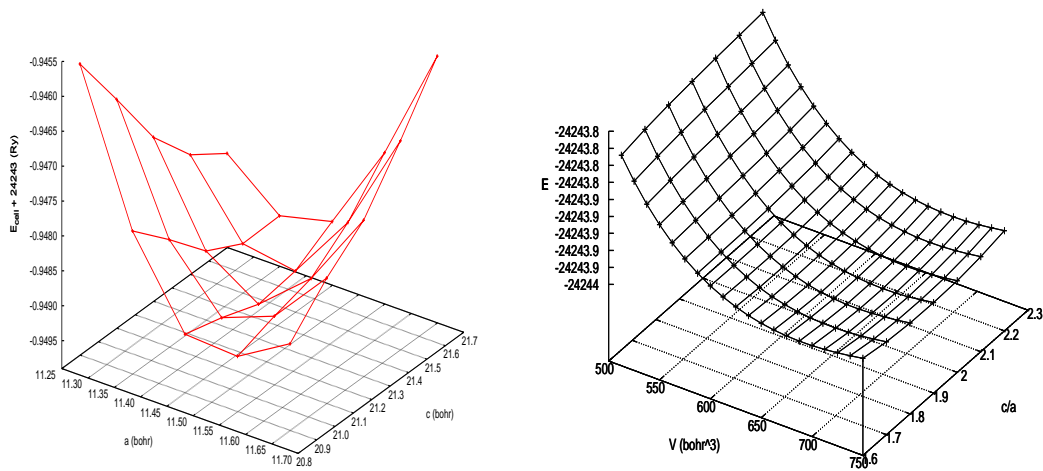


FIG. 4.1: Deuxième étape de l'optimisation géométrique de la phase chalcopyrite.

4 Étude des propriétés structurales et électroniques

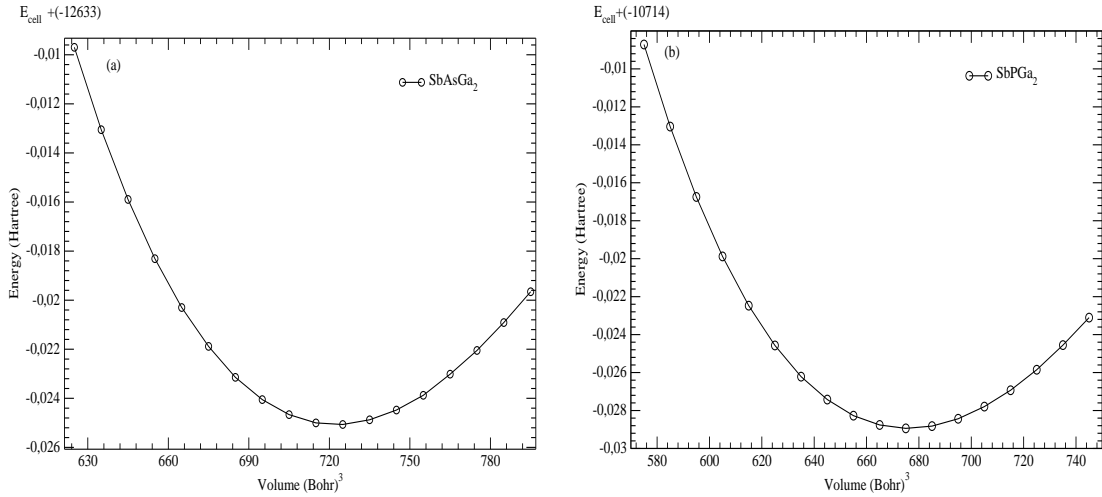
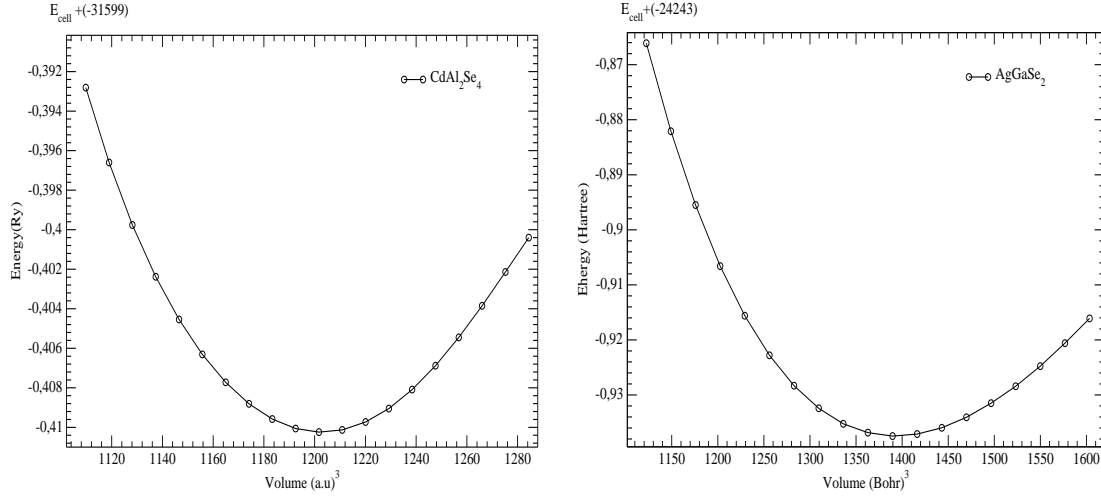


FIG. 4.2: Variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés SbPGa_2 et SbAsGa_2 .

Où G_n sont des vecteurs du réseau réciproque et \vec{k} est un vecteur d'onde défini dans la première zone de Brillouin. Les solutions aux équations de Kohn-Sham sont développées dans cet ensemble combiné de la base à la FP-LAPW selon la méthode variationnelle linéaire.

Le choix particulier des rayons muffin-tin R_{mt} est effectué de telle façon que la région interstitielle entre les différentes sphères soit la plus petite possible afin d'assurer une convergence rapide. En effet, des petites valeurs de ces rayons impliquent une région interstitielle plus grande et comme cette région est traitée par des ondes planes, le temps de calcul sera plus important. Ces valeurs dépendent de la particularité de l'étude ainsi que de la nature atomique et la structure du système étudié. Le deuxième paramètre est le nombre de points spéciaux \vec{k} utilisés pour l'intégration dans la zone de Brillouin. Cette intégration consiste en l'évaluation de la somme sur les états occupés en utilisant les opérations de symétrie pour réduire le nombre d'intégrale nécessaire au calcul des quantités physiques qui nous intéressent (densité électronique, énergie totale,...). Les équations de Kohn-Sham sont résolues dans l'espace réciproque en prélevant des points spéciaux \vec{k} discrets dans la zone de Brillouin. Le choix des points \vec{k} doit être désigné soigneusement pour obtenir une bonne représentation de la fonction d'onde.

Nous avons procédé à une multitude de tests de convergence sur une large gamme de systèmes afin de déterminer l'importance du paramètre $R_{mt} \times K_{max}$ et le nombre des points spéciaux \vec{k} dans les méthodes FP-LAPW. Dans cette étude, les rayons muffin-tin sont choisis de telle sorte qu'il n'y aura aucun recouvrement des sphères muffin-tin. Le tableau (4.1) donne les différents R_{mt} utilisés dans nos calculs. Le choix de la grille des points spéciaux \vec{k} dans la zone de Brillouin irréductible, le $R_{MT}K_{max}$, le l_{max} ainsi que


 FIG. 4.3: Variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés AgGaSe_2 et CdAl_2Se_4 .

Composés	R_{mt} (a.u)							
	Ga	Se	P	Sb	Cd	Al	Ag	As
AgGaSe_2	2.01	2.15	-	-	-	-	2.37	-
Ga_2PSb	2.00	-	2.10	2.45	-	-	-	-
Ga_2AsSb	2.00	-	-	2.45	-	-	-	2.22
CdAl_2Se_4	-	2.20	-	-	2.44	2.11	-	-

 TAB. 4.1: Choix du rayon muffin-tin R_{mt} correspondant à chaque composés étudiés

le G_{max} , choisis pour nos calculs sont donnés dans le tableau (4.2).

Composés	Paramètres					
	$R_{mt} \times K_{max}$	G_{max}	grille de \vec{k}	\vec{k} IBZ	l_{max}	
AgGaSe_2	9	14	$10 \times 10 \times 5$	40	6	
Ga_2PSb	9	12	$10 \times 10 \times 10$	102	6	
Ga_2AsSb	9	12	$10 \times 10 \times 10$	102	6	
CdAl_2Se_4	9	14	$10 \times 10 \times 10$	144	10	

TAB. 4.2: Paramètres de convergence correspondant à chaque composé étudié

Nous tenons à préciser que le nombre de point spéciaux dans la première zone de Brillouin (\vec{k} IBZ), est cruciale-ment dépendant du nombre des matrices de symétrie, de ce fait, nous remarquons sur le tableau (4.2), que (\vec{k} IBZ) change du chalcopyrite au defect-chalcopyrite car : le premier à 8 opérations de symétrie tandis que le deuxième ne possède que 4 opérations de symétrie.

4.2 L'optimisation géométrique ou structurale

L'optimisation de la géométrie est un processus en deux étapes. Premièrement, l'optimisation de la géométrie interne du réseau par la méthode de Hellmann-Feynman [3] (soit u pour la phase chalcopyrite soit x , y et z pour la phase defect-chalcopyrite), est basée sur la procédure `mini` qui fait partie de la norme des codes WIEN2K ou RUNWIEN. Dans le cadre d'une tâche `mini`, WIEN2K détermine les forces agissant sur les atomes au sein de la cellule unitaire et déplaçant en conséquence ces atomes. Le processus est répété jusqu'à ce que la force moyenne descende en dessous d'un certain seuil, typiquement fixée à 2 mRyd/bohr, où la variation d'énergie est négligeable. Deuxièmement, l'énergie du cristal est calculée pour une grille de valeurs : de volume V et du facteur c/a , chaque point de la grille impliquant la minimisation par rapport à la géométrie interne des cellules. Cinq à sept valeurs de c/a sont typiquement utilisées pour chaque volume et le tout est ajusté via un polynôme pour déterminer le meilleur facteur c/a (voir figure (4.1)). Le résultat final de ce processus est un ensemble de valeurs de l'énergie d'équilibre *versus* le volume cellulaire : $E(V) = \min_{c/a,u} E(V, c/a, u)$. La géométrie de l'équilibre, le module de compressibilité et l'équation d'état sont alors obtenus en fournissant les courbes $E(V)$ au code GIBBS [4], qui met en œuvre une analyse des propriétés thermodynamiques basées sur le modèle quasi-harmonique de Debye ou par une extrapolation de l'énergie obtenue E_{tot} par l'équation d'état de Murnaghan [5] donnée par la formule suivante :

$$E(V) = E_0(V) + \frac{BV}{B'} \left[\frac{1}{B' - 1} \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} + 1 \right] \quad (4.2)$$

avec E : énergie totale, E_0 : énergie de l'état fondamental, B : module de compression, B' : dérivée première du module de compression, V : volume de la maille et V_0 : volume initial de la maille.

Les valeurs des paramètres de maille, le facteur c/a , les positions internes après relaxation u , x , y et z , B ainsi que B' sont regroupés et comparés aux valeurs théoriques et expérimentales existantes dans la littérature dans le tableau (4.3).

Le AgGaSe₂ :

Les distances inter atomiques Ga-Se présenter dans le tableau (4.4) présentent un bon accord en comparaison avec ceux des rayons covalents obtenus à partir d'une analyse statistique de plus de 228.000 liaisons atomiques expérimentales pris à partir de la base de données structural de Cambridge [11] : Ga 1.22(3), Se 1.20(4), and Ag 1.45(5) Å. Toutefois, le volume cellulaire prédit par notre calcul (voir tableau (4.3)) est quelque 6% plus grand que celui de l'expérience recueilli dans la Ref. [12] et, en conséquence, notre valeur pour le module de compressibilité est sous-estimée d'environ 17%. En outre, en comparaison aux propriétés théoriques rapportées par Chen *et al.* [13] et Chahed *et al.* [14], il est intéressant de constater que nos calculs par la fonctionnelle GGA-PBE sont plus proches de façon inattendue des résultats de la LDA ainsi que de ceux de la

TAB. 4.3: Propriétés d'équilibre : constante du réseau, a ; rapport c/a ; paramètres internes u, x, y, z ; module de compressibilité B ; et première dérivée du module de compressibilité, B' . Nos résultats calculé par la FP-LAPW sont comparés avec les valeurs expérimentales et théoriques existantes dans la littérature.

	a (Å)	c/a	u	B (GPa)	B'	x	y	z
SbPGa₂								
Nos calculs ^{1,2} (GGA-PBE)	5.8690	1.9818	0.2872	58.988	4.726	–	–	–
Theo Ref. [15]	5.787	1.988	–	62.97	–	–	–	–
SbAsGa₂								
Nos calculs ^{3,2} (GGA-PBE)	5.9923	1.9901	0.2738	52.475	4.582	–	–	–
Theo Ref. [17]	5.892	–	0.229	63.20	6.30	–	–	–
Theo Ref. [18]	5.884	1.996	–	61.98	–	–	–	–
AgGaSe₂								
Nos calculs ⁴ (GGA-PBE)	6.0579	1.8644	0.2788	53.07	4.0076	–	–	–
Expr Ref. [12]	5.985	1.822	0.272	63.8	4.00	–	–	–
Theo Ref. [13]	6.0529	1.852	0.2794	50.7	5.02	–	–	–
Theo Ref. [14]	5.838	1.888	0.275	64.621	4.7017	–	–	–
CdAl₂Se₄								
Nos calculs ⁵ (GGA-WC)	5.7474	1.8713	–	59.854	4.2444	0.2742	0.2620	0.1388
Expr Ref. [25]	5.7606	1.86	–	–	–	0.2686	0.267	0.1366
Expr Ref. [26]	5.740	1.84	–	–	–	0.272	0.261	0.138
Theo Ref. [21] LDA	5.67	1.86	–	40.1	5.395	0.276	0.259	0.140
Theo Ref. [21] GGA91	5.86	1.86	–	31.479	5.143	0.270	0.269	0.137

¹ [6].² [7].³ [8].⁴ [9].⁵ [10].

TAB. 4.4: Distances inter atomique du AgGaSe_2 comparées au résultats existantes dans la littérature

	Nos calculs	Ref. [12]	Ref. [13]	Ref. [14]
$d(\text{Ag,Se})$ (Å)	2.6720	2.598	2.667	2.570
$d(\text{Ga,Se})$ (Å)	2.4663	2.441	2.457	2.399

Ref. [12] experimental, Ref. [13] LDA, Ref. [14] GGA91.

GGA91. Dans tous les cas, les trois résultats théoriques et expérimentaux sont en accord au sein d'une erreur raisonnable.

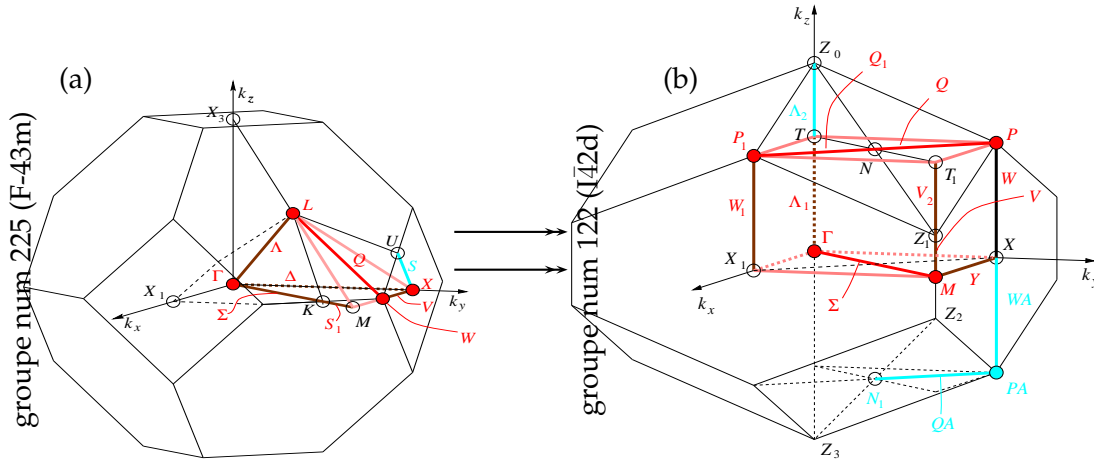


FIG. 4.4: Représentation graphique de la première Zone de Brillouin, (a) Zinc blende, (b) chalcopyrite

Le Ga_2AsSb et le Ga_2PSb :

Le tableau (4.3) résume les paramètres structurale de la géométrie d'équilibre, de son module de compressibilité B et sa première dérivée B' , calculée pour les chalcopyrites SbPGa_2 et le SbAsGa_2 . Les deux cristaux sont prédits plutôt assez proches de deux fois la structure idéale Zinc blende $c/a \approx 2$ et $u \approx 1/4$. Toutefois, il existe une petite différence entre les volumes des cellules de ces deux composés : 100.16 (P) et 107.05 Å³ par molécule (As). L'analyse des distances inter atomiques révèle que la séparation entre les deux atomes Sb–Ga est assez similaire (2.666 vs. 2.675 Å), et les différences sont la conséquence naturelle de la distance P–Ga (2.414 Å) étant inférieur à la distance As–Ga (2.511 Å). Nos résultats ont donc une cohérence interne. D'autre part, les géométries prédites par nos calculs FP-LAPW sont raisonnablement proches des valeurs prédites par les calculs tight binding de la réf. [15] et ainsi de ceux de la méthode dite *statistical cluster energy decomposition* de la référence [16]. Les deux composés ont également

un module de compressibilité B assez similaires. Notre calcul prévoit pour ce module une valeur de 52.5 GPa pour le SbAsGa_2 , sensiblement plus petite que les valeurs de 63.2 GPa prédite dans la réf. [18] et de 62.0 GPa donnée par la réf. [15].

Le CdAl_2Se_4 (voire (2.2.2)) :

Aussi, le tableau (4.3) affiche les valeurs des propriétés structurales du composé CdAl_2Se_4 obtenues et comparer aux résultats expérimentaux et théoriques précédents. Nos calculs fait avec la GGA-WC montrent un bon accord avec la disposition des résultats expérimentaux de Krauß *et al.* [19,20] et du calcul théorique [21] précédent utilisant soit la PBE96-GGA ou la LDA. Nous remarquons que notre module de compressibilité et sa dérivée de premier ordre sont surestimés en comparaison à ceux calculés par la GGA- PBE et la LDA. Nous tenons à mentionner qu'il n'existe pas dans la littérature de données expérimentales du module B de ce composé.

4.3 Calcul de la structure de bande et des densités d'états

4.3.1 Zone de brillouin des structures chalcopyrites

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. Cette modélisation conduit à parler de bandes d'énergie ou de structure de bandes.

Le plus simple rapprochement de la structure de la bande d'énergie pour un composé ternaire chalcopyrite est obtenu par intégration de la structure de bande du zinc blende binaire analogue dans la zone de Brillouin du chalcopyrite (voir figure (4.4)). Le volume de la maille élémentaire du réseau d'un chalcopyrite est quatre fois plus grand que celle du zinc blende, tandis que la zone de Brillouin est quatre fois plus petite. Quelques exemples typiques de correspondance entre les points de haute symétrie entre les zones de Brillouin sont données par :

$$\begin{aligned} \Gamma(0,0,0); X\left(0,0,\frac{2\pi}{a}\right); W\left(0,\frac{2\pi}{a},\frac{\pi}{a}\right); W\left(\frac{2\pi}{a},0,\frac{\pi}{a}\right) &\rightarrow \Gamma(0,0,0), \\ L\left(\frac{\pi}{a},\frac{-\pi}{a},\frac{-\pi}{a}\right); \Sigma\left(\frac{\pi}{a},\frac{\pi}{a},0\right) &\rightarrow N\left(\frac{\pi}{a},\frac{\pi}{a},0\right), \\ X\left(0,\frac{2\pi}{a},0\right); X\left(\frac{2\pi}{a},0,0\right); \Delta\left(0,0,\frac{\pi}{a}\right) &\rightarrow T\left(0,0,\frac{\pi}{a}\right). \end{aligned}$$

Les structures de bandes électroniques calculés le long des lignes de symétrie¹ de la zone de Brillouin sont présentés par les figures (4.8) et (4.9). On remarque que pour

¹La structure de bande pour le chalcopyrite déficiente est tracée via les points de haute symétrie proposés par la base de donnée de Bilbao (voire figure (4.5))

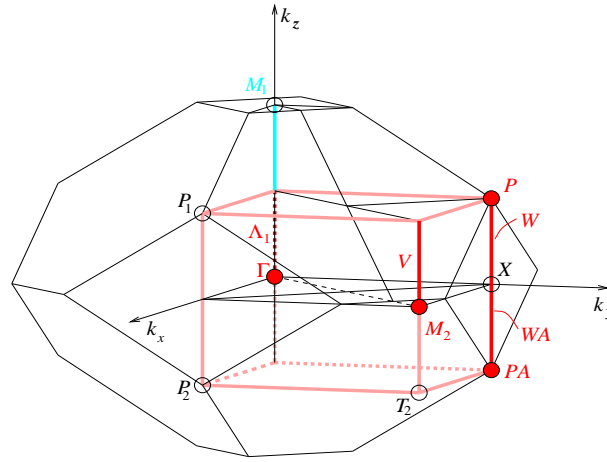


FIG. 4.5: Représentation graphique de la première Zone de Brillouin du chalcopyrite defective.

nos composés étudiés que les maximums de leurs bande de valence (VBM) est situé au point Γ_v , et le minimum la bande de conduction (CBM) est situé au point Γ_c , ce qui entraîne à dire qu'il appartienne aux semi-conducteurs à gap² directe, évaluant ainsi leur E_g calculé par l'approche de la EV-GGA par 0.83, 0.52, 0.9 et 2.927 eV pour le Ga_2PSb , le Ga_2AsSb , le AgGaSe_2 et le CdAl_2Se_4 , respectivement. Tous nos gap sont en bon accord avec les valeurs théoriques précédentes (voir tableau (4.5)); mais inférieure aux valeurs expérimentales. Ce désaccord peut être expliqué par la déficience connue de la DFT pour les semi-conducteurs et les isolants et qui consiste en la sous-estimation du gap.

La figure (4.7) donne les appellations des points de haute symétrie ainsi que les transitions permises dans la structure chalcopyrite.

TAB. 4.5: Valeurs des gap énergétique calculés comparés à ceux dans la littérature

E_g (eV)	Ga_2PSb	Ga_2AsSb	AgGaSe_2	CdAl_2Se_4
Ce travail	0.83 [6]	0.52 [8]	0.9 [9]	2.927 [10]
Expérience	1.2 ^a	0.78 ^b	1.76 ^c	3.07 ^d , 3.02 ^e (à 10K)
Autres résultats théoriques	0.84 ¹	0.57 ¹	0.7 ²	2.13 ³

¹ Ref. [24] : Tight binding, ^a Ref [22]

² Ref. [27] : FP-LAPW (LDA), ^b Ref [23], ^c Ref [26]

³ Ref. [28] : FP-LAPW (LDA).^d Ref [24], ^e Ref [25]

²la valeur de la largeur de la bande interdite est dite le gap

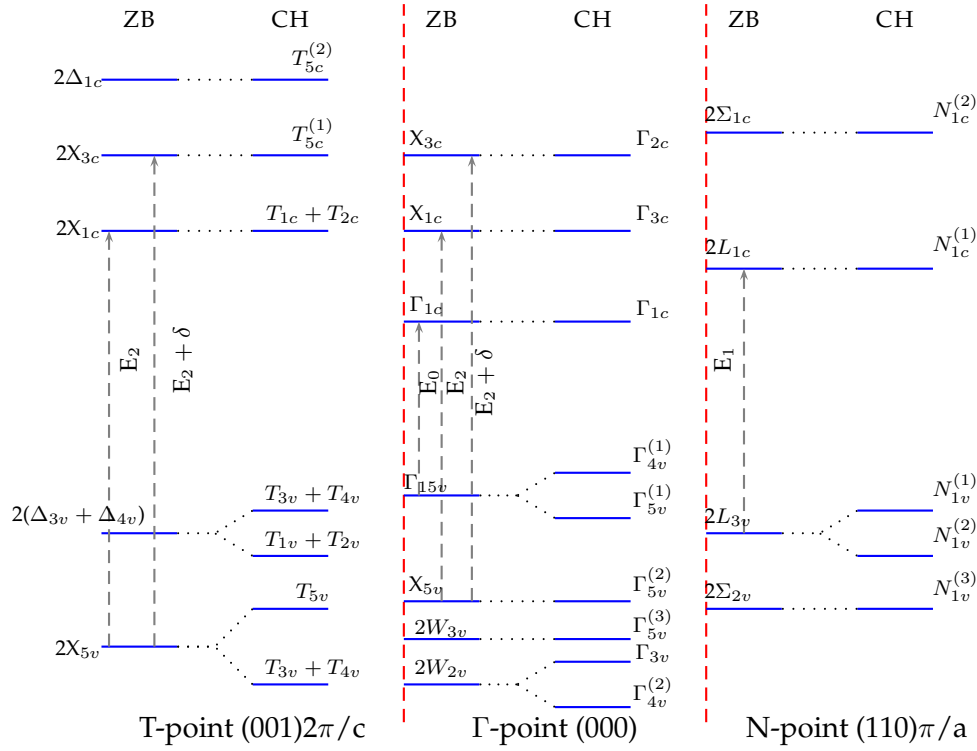


FIG. 4.6: Représentation schématique des niveaux d'énergie et de la symétrie des deux structures Zinc Blende et chalcopyrite

4.3.2 La densité d'états

Dans la méthode des ondes planes linéairement augmentées (LAPW), la densité d'état total peut être décomposée en deux parties : la partie interstitielle ($N_I(\varepsilon)$) et la partie des harmoniques sphériques ($N_{MT}(\varepsilon)$). Si on part de l'équation maîtresse de la densité totale :

$$N(\varepsilon) = \sum_{i\vec{k}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{i\vec{k}}) \quad (4.3)$$

L'expression de la densité partielle est obtenue à partir de l'Eq. (4.3) par insertion de l'identité ($1 = \langle \psi_{i\vec{k}} | \psi_{i\vec{k}} \rangle$). En divisant cette intégrale en deux : une sur le domaine (MT) (harmonique sphérique) et une autre sur le domaine Interstitielle. Notamment à l'intérieur de la sphère MT l'équation des orbitales Kohn-Sham peut être élargie de la manière suivante :

$$| \psi_{i\vec{k}} \rangle = \sum_{lm} \phi_{lm}^{\alpha i\vec{k}}(r) Y_{lm}(\vec{r}) \quad (4.4)$$

l'équation (4.3) devient :

4 Étude des propriétés structurales et électroniques

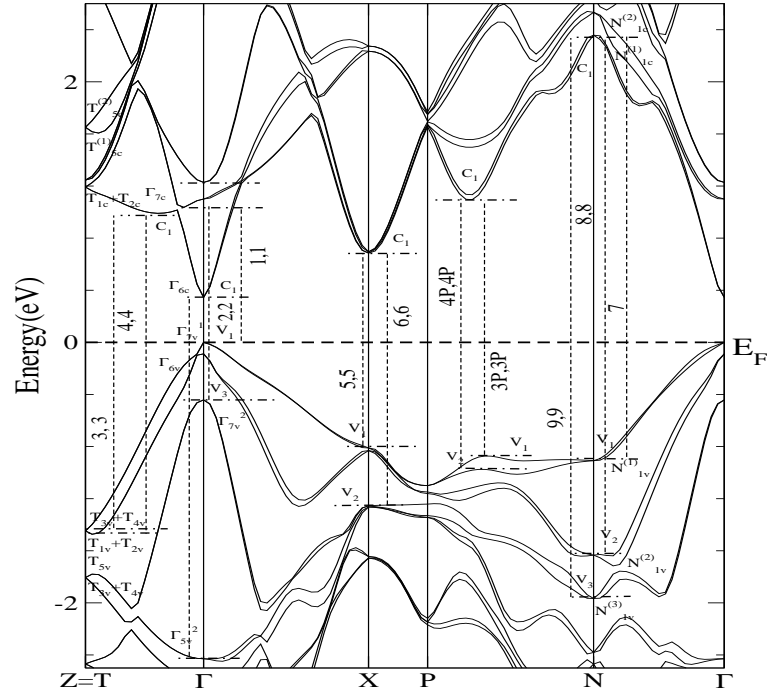


FIG. 4.7: Choix des points de haute symétrie ainsi que les transitions directe de la phase chalcopyrite

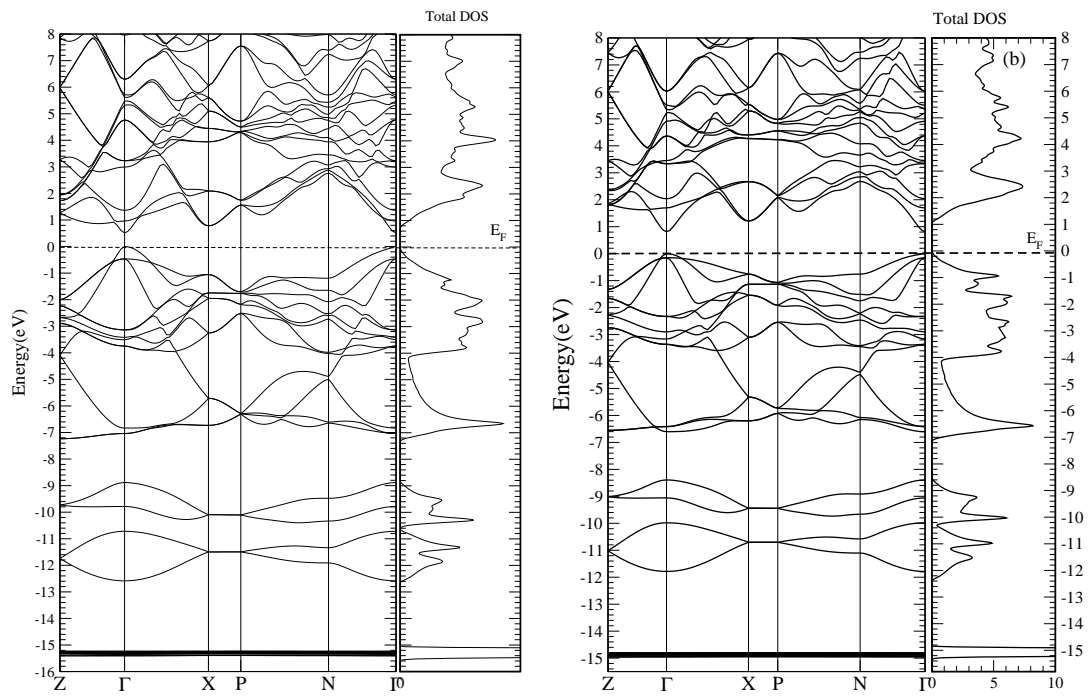


FIG. 4.8: Structures de bandes des composés Ga_2AsSb et Ga_2PSb

$$\begin{aligned}
 N(\varepsilon) &= \sum_{i\vec{k}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{i\vec{k}}) \langle \psi_{i\vec{k}} | \psi_{i\vec{k}} \rangle = \sum_{i\vec{k}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{i\vec{k}}) (\langle \psi_{i\vec{k}} | \psi_{i\vec{k}} \rangle_{MT} + \langle \psi_{i\vec{k}} | \psi_{i\vec{k}} \rangle_I) \\
 &= N_{MT}(\varepsilon) + N_I(\varepsilon)
 \end{aligned} \tag{4.5}$$

En utilisant l'expansion (4.4) la partie MT de l'équation (4.5) est exprimée en tant que :

$$N_{MT}(\varepsilon) = \sum_{i\vec{k}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{i\vec{k}}) \sum_{\alpha} \sum_{lm} \int_0^{R_{\alpha}} |\phi_{lm}^{\alpha i\vec{k}}(r)|^2 r^2 dr = \sum_{\alpha} \sum_{lm} N_{MT}^{\alpha lm}(\varepsilon) \tag{4.6}$$

où $N_{MT}^{\alpha lm}(\varepsilon) = \sum_{i\vec{k}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{i\vec{k}}) C_{lm}^{\alpha i\vec{k}}$ et $C_{lm}^{\alpha i\vec{k}} = \int_0^{R_{\alpha}} |\phi_{lm}^{\alpha i\vec{k}}(r)|^2 r^2 dr$ est dite «la bande des caractères» avec R_{α} est le rayon MT. $N_{MT}(\varepsilon)$ est ainsi appelée le nombre d'état disponible par unité d'énergie dans une cellule unité à l'énergie ε relative à la sphère MT présentant des harmoniques sphériques de nombre quantique azimutal (l). De la même façon, $N_I(\varepsilon)$ est la densité d'état dans la région interstitielle où les ondes sont de nature plane et ne font pas intervenir le nombre quantique azimutal.

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 donné 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.

La région de la bande de valence de nos composés Ga_2PSb et Ga_2AsSb , est divisée en trois ensembles que nous appellerons bandes faible, moyen, et haute énergie. Les densités d'états partielles représentées sur la figure (4.10), montre bien que la région de la bande de valence de nos chalcopyrite est divisée en trois ensembles. Nous avons analysé la contribution des anions et cations à chaque série de bandes en décomposant la densité totale des états (Total Dos) (voir figure (4.8)) en contributions d'orbitales s -, p -, et d -. De toute évidence, pour le Ga_2PSb et le Ga_2AsSb , la bande de valence entre -15.35 à -14.42 eV, a son origine des orbitales Ga- d . L'énergie intermédiaire dans la gamme de -12 à -8.75 eV est issue des orbitales s des atomes Sb/P/As/Ga. Proche du gap on peut encore remarquer qu'elle est divisée en deux sous-bandes. La sous-bande d'énergie de -6.87 à -1.56 eV est une constitution du caractère p des atomes Ga, As, P et Sb, et de -3.95 à 0.0 eV est formée de mixture d'états de caractère p - d du Sb, $s/p/d$ du P-As et s/p de l'atome Ga.

Pour obtenir une compréhension plus approfondie de la structure électronique du AgGaSe_2 , nous avons analysé la contribution de chaque caractère atomique sur une série de bandes de la décomposition de la densité totale (figure (4.11)). La faible concentration des énergies dans de bandes de valence entre -15.46 à -14.90 eV contribue de manière significative dans l'état $3d$ de l'atome Ga. Les sous-bande intermédiaires entre

4 Étude des propriétés structurales et électroniques

−13.56 et −12.1 eV, sont originaire des orbitales s des atomes Se et Ga. La région près de l'énergie de Fermi peut être subdivisée en deux sous-bandes. La sous-bande de plus basse énergies entre −7.23 jusqu'à −5.11 eV est originaire des orbitales $4s$ de l'atome Ga. La deuxième sous-bande à partir de −4.45 jusqu'au niveau de Fermi (E_F) se constitue de caractère $4d$ du cation Ag, et faiblement hybridé avec les états $4p$ des anions Se. Ainsi qu'une forte hybridation entre le d de l'atome Ga et le p de celui du Ag, tandis que les deux états d -Ga et p -Ag montrent une très faible hybridation avec l'état p de l'atome Se.

En ce qui concerne le chalcopyrite défective CdAl_2Se_4 (figure (4.11)), l'ensemble des états énergétiques de bandes de valence entre (-12.72 et -11.24) eV proviennent des orbitales s de l'atome Se avec une faible contribution de l'orbitale d de celui du Cd (de -7.75 à -7.40) eV. Les énergies intermédiaires sont tirées des orbitales du semi-core Cd- d . La partie supérieure de bandes de valence peut être subdivisée en deux sous-bandes. La sous-bande entre -5.5 à -3.2 eV est formée des bandes de s -Al et p -Se. La deuxième sous-bande de -3.2 eV à l'énergie de Fermi (E_F) est un groupe de caractère p de l'atome Se avec une petite contribution du p -Al, d -Cd, et de l'orbitale s -Cd.

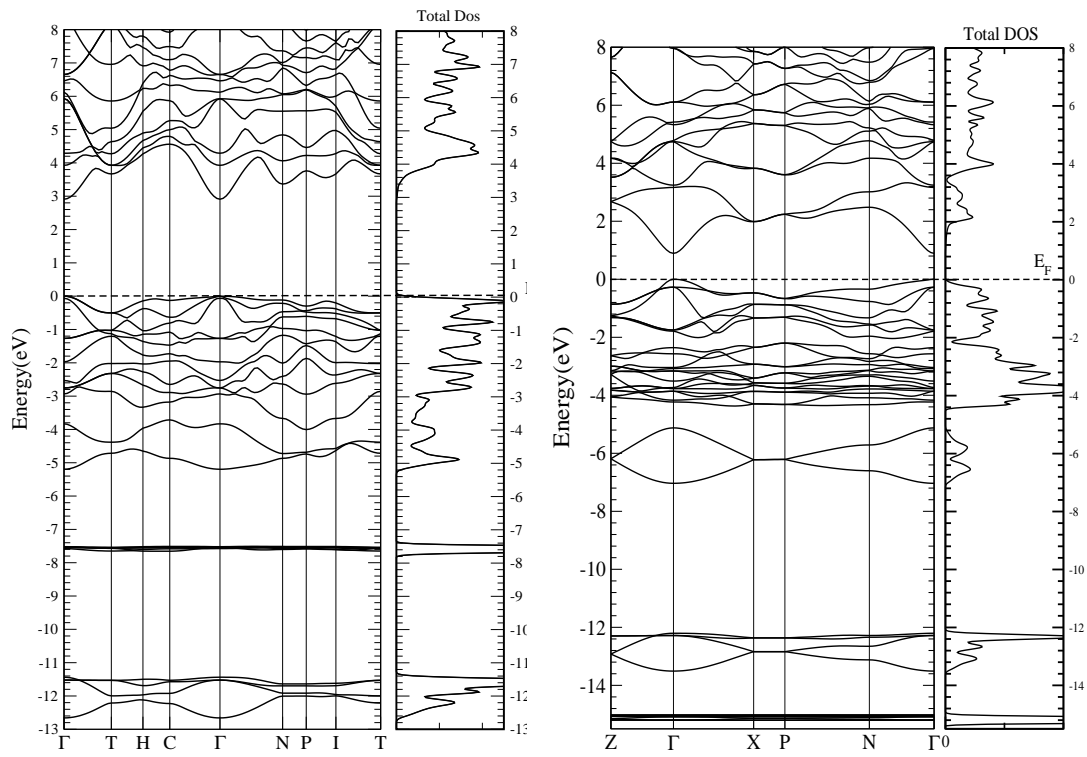


FIG. 4.9: Structures de bandes des composés CdAl₂Se₄ et AgGaSe₂

4 Étude des propriétés structurales et électroniques

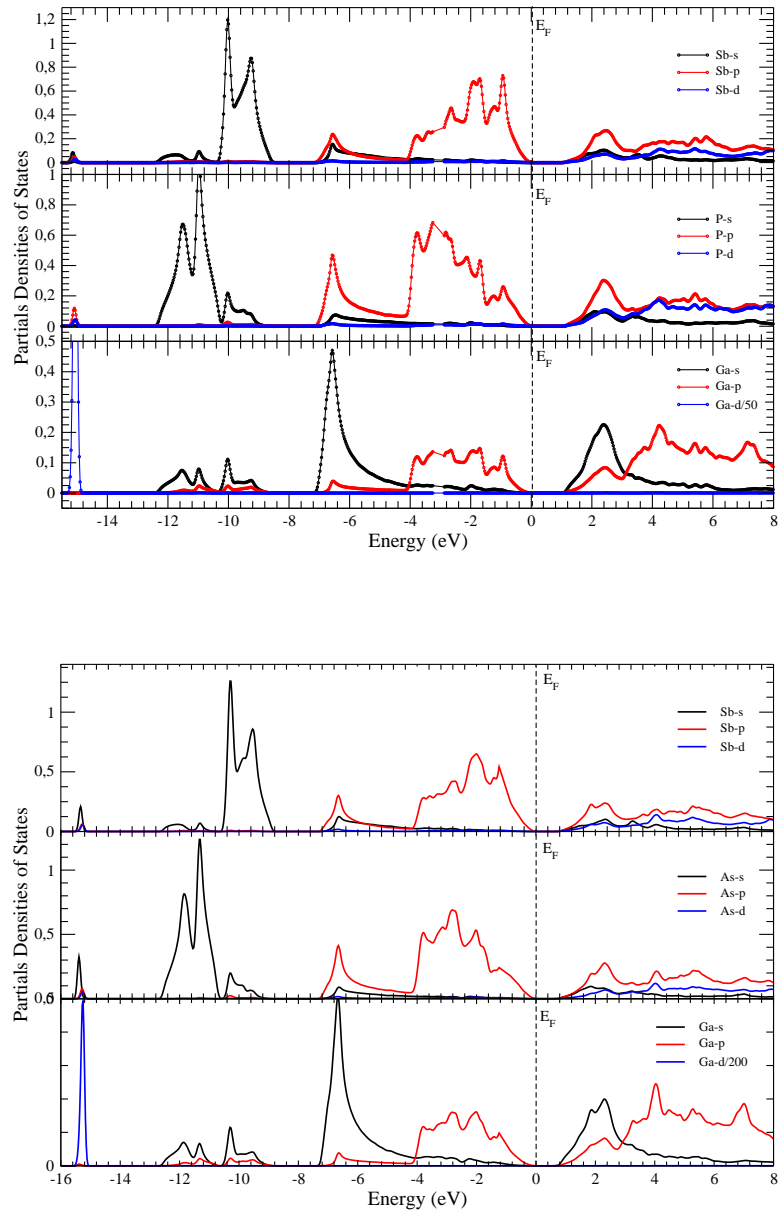


FIG. 4.10: Densité d'état partielle des composés Premier panel le Ga_2AsSb et le deuxième panel le Ga_2PSb

4.3 Calcul de la structure de bande et des densités d'états

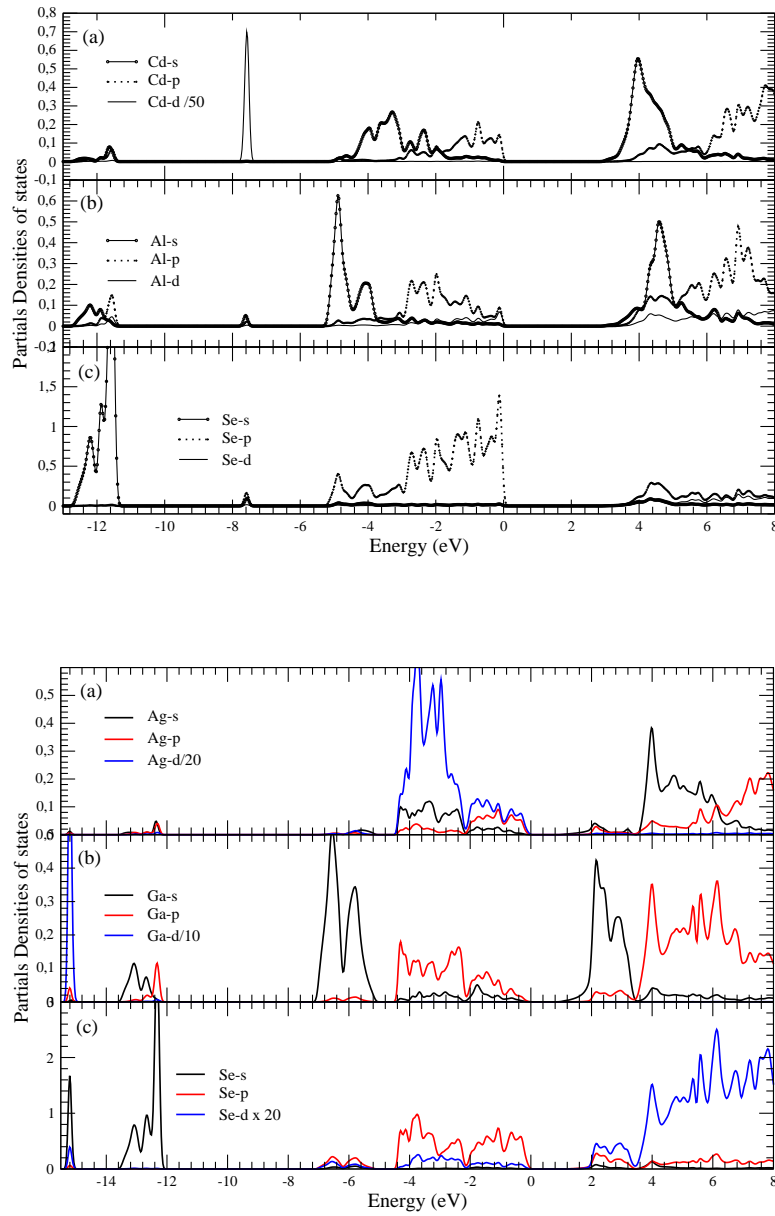


FIG. 4.11: Densité d'état partielle des composés Premier panel le CdAl₂Se₄ et le deuxième panel le AgGaSe₂

Bibliographie

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Vienna, Austria, (2001). (ISBN 3-9501031-1-2).
- [2] A. Otero-de-la Roza, V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* **108**, (2009) 800–812.
- [3] H. Hanspeter, *Chem Phys Lett* **62**, (1979) 95.
- [4] M. A. Blanco, E. Francisco and V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* **158**, (2004) 57.
- [5] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **30**, (1947) 244 ; J.R. Macdonald and D.R. Powell, *J. Res. Nat. Bur. Stand. A* **75**, (1971) 441.
- [6] **T. Ouahrani**, H. A. Reshak, A. Otero-de-la-Roza, M. Mebrouki, V. Luaña, R. Khenata and B. Amrani, *Eur. Phys. J. B* **72**, (2009) 361–366.
- [7] **T. Ouahrani**, A. Otero-de-la-Roza, R. Khenata, V. Luaña and B. Amrani, *Comput. Mater. Sci.* **47**, (2010) 655–659
- [8] A.H. Reshak, **T. Ouahrani**, R. Khenata, A. Otero-de-la-Roza, V. Luaña, H. Baltache, *Comput. Mater. Sci.* (2010) (doi :10.1016/j.commatsci.2010.10.026)
- [9] **T. Ouahrani**, A. Otero-de-la-Roza, A. H. Reshak, R. Khenata, H. I. Faraoun, B. Amrani, V. Luaña, M. Mebrouki *Physica B : Condensed Matter* **405**, (2010) 3658–3664
- [10] **T. Ouahrani**, H. A. Reshak, R. Khenata, B. Amrani, M. Mebrouki, A. Otero-de-la-Roza and V. Luaña, *J. Solid State Chem.* **183**, (2010) 46–51 ; *Physical Inorganic Chemistry* **41**, Issue 15 , Pages - (April 13, 2010).
- [11] B. Cordero, V. Gómez, A. E. Platero-Prats, M. Revés, J. Echeverría, E. Cremades, F. Barragán, and S. Álvarez, *Dalton Trans.* (2008) 2832.
- [12] J. L. Shay and J. H. Wernik, Ternary Chalcopyrite Semiconductors : Growth, Electronic Properties and applications, Pergamon Press, Oxford, (1974).
- [13] S. Chen, X. G. Gong and S.-H. Wei, *Phys. Rev.* **B 75**, (2007) 205209.
- [14] A. Chahed, O. Benhelal, S. Laksari, B. Abbar, B. Bouhafs, and N. Amrane, *Physica B* **367**, (2005) 142.
- [15] C.-Y. Yeh, A.-B. Chen, A. Sher, *Phys. Rev. B* **43**, (1991) 9138–9151.
- [16] S.-H. Wei, F. L. G., J. E. Bernard, A. Zunger, *Phys. Rev. B* **42**, (1990) 9622–9649 .
- [17] S.-H. Wei, L. G. Ferreira, A. Zunger, *Phys. Rev. B* **41**, (1990) 8240–8269.
- [18] C.-Y. Yeh, A.-B. Chen, A. Sher, *Phys. Rev. B* **43**, (1991) 9138–9151.
- [19] G. Krauß, V. Kramer, A. Eifler, V. Reide, S. Wenger, *Cryst. Res. Technol.* **32**, (1997) 223.

- [20] L. Garbato, F. Ledda, R. Rucci, *Prog. Cryst. Growth Charact.* **15**, (1987) 1–41.
- [21] M. Fuentes-Cabrera, O.F. Sankey, *J. Phys. Condens. Matter* **13**, (2001) 1669.
- [22] G.B. Stringfellow, *J. Electron. Mater.* **10**, (1981) 919.
- [23] R.M. Cohen, M.J. Cherng, R.E. Benner, G.B. Stringfellow, *J Appl Phys* **57**, (1985) 4817.
- [24] X. Jiang, W.R.L. Lambrecht, *Phys. Rev. B* **69** (2004) 035201.
- [25] A.N. Georgobiani, S.I. Radautsan, I.M. Tiginyanu, *Sov. Phys. Semicond.* **19**, (1985) 121.
- [26] S. Meenakshi, V. Vijyakumar, B.K. Godwal, A. Eifler, I. Orgzall, S. Tkachev, H.D. Hochheimer, *J. Phys. Chem. Solids* **67**, (2006) 1660.
- [27] A. H. Reshak, *Physica B.* **369**, (2005) 243–253.
- [28] S. Hufner, R. Claessen, F. Reinert, Th. Straub, V.N. Strocov, P. Steiner, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **100**, (1999) 191. R. Ahuja, S. Auluck, B. Johansson, M.A. Khan, *Phys. Rev. B* **50**, (1994) 2128.

5 Étude des propriétés Optiques linéaires et non linéaires

IL est d'un grand intérêt de connaître les différentes manières dont la lumière interagit avec la matière dans la physique de l'état solide, par exemple l'absorption, la transmission, la réflexion, la diffusion et l'émission. L'étude des propriétés optiques des solides s'est avérée être un puissant outil dans notre compréhension des propriétés électroniques des matériaux. Dans des structures particulières, la dépendance énergétique des propriétés mentionnées ci-dessus à la structure de bande est très grande. Une information cruciale sur les valeurs propres et les fonctions propres est nécessaire pour calculer la fréquence/énergie dépendante des propriétés optiques.

5.1 La réponse linéaire au champ électrique

Sous l'action d'un champ électrique, un milieu diélectrique va être polarisé, c'est-à-dire que les barycentres des charges positives et négatives vont être décalés. Ce décalage induit un moment dipolaire¹, \vec{P} . Dans le cas d'un solide, on peut définir la polarisation macroscopique en un point r , $\vec{P}(r)$ comme étant la densité de moment dipolaire : $\vec{P}(r) = \frac{1}{V}\vec{p}$, avec \vec{p} le moment dipolaire d'un volume unitaire et V le volume unitaire centré sur r . Cette formule n'est vraie que si le volume unitaire est petit par rapport à l'échelle de variation du moment d'un volume unitaire.

Dans le cas d'un diélectrique linéaire, homogène et non magnétique, \vec{P} est relié au champ électrique \vec{E} par l'équation : $\vec{P} = \varepsilon_0 \tilde{\chi} \cdot \vec{E}$, ε_0 étant la permittivité du vide et $\tilde{\chi}$ le tenseur de la susceptibilité électrique. χ représente donc la capacité du diélectrique à être polarisé par un champ électrique.

L'induction électrique dans le solide, \vec{D} , est donnée par la relation suivante : $\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \varepsilon_0(1 + \chi)\vec{E} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \vec{E}$, où $\varepsilon_r = 1 + \chi$ est la permittivité électrique (ou constante diélectrique) relative. ε_r relie le champ total au sein du solide au champ extérieur appli-

¹Lorsque le champ électromagnétique associé à l'onde se propage à travers un milieu matériel, il en résulte une interaction avec les atomes de ce milieu, en particulier avec les électrons de valence faiblement liés aux atomes. Ceux-ci sont déplacés par rapport à leur position d'équilibre sous l'effet de ce champ, et oscillent d'une part sous l'effet de la force induite par le champ, et d'autre part sous l'effet d'une force de rappel induite par le potentiel attractif exercé par le noyau. Si le champ électromagnétique est faible, les électrons sont soumis à un potentiel symétrique du type : $V(r) = Ar^2$, où A est une constante caractéristique du matériau et r représente le déplacement de l'électron par rapport à sa position d'équilibre. Dans ce cas, l'énergie de l'onde incidente qui interagit avec le milieu sera réémise sous la forme d'une onde de fréquence ω identique. En d'autres termes, la polarisation \vec{P} reste proportionnelle au champ \vec{E} .

qué et à la polarisation. De même que χ , il dépend de la facilité du solide à être polarisé. Même si rigoureusement, $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$, nous utiliserons la notation habituelle en omettant par la suite l'indice r , et le terme constante diélectrique sera employé pour signifier constante diélectrique relative.

Dans le cas d'un champ statique, ϵ est une grandeur réelle, alors que dans le cas d'un champ dynamique, $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ est une fonction complexe de la fréquence du champ électrique (voir plus bas). Ajoutons que ceci n'est strictement valable que pour les composés isotropes (cas des verres par exemple). Dans le cas d'un composé anisotrope (cas d'un cristal de symétrie autre que cubique), la susceptibilité est un tenseur de rang deux², dont le nombre de composantes indépendantes est relié à la symétrie du crystal.

Lorsque le rayonnement électromagnétique tombe sur des cristaux, il interagit avec les électrons du cristal. Nous supposons que le cristal est libre d'imperfections, par simplification nous choisissons la *gauge de Coulomb*. L'hamiltonien total y compris le potentiel vecteur \vec{A} du champ électromagnétique est donné par

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} (\vec{P} + e\vec{A})^2 + V(r) \quad (5.1)$$

où $\vec{P} + e\vec{A}$ est la nouvelle quantité de mouvement et $V(r)$ est le potentiel périodique du cristal. L'opérateur de perturbation du premier ordre décrivant l'interaction entre le rayonnement et les électrons est le terme linéaire dépendant du temps.

$$\mathcal{H}_0 = \frac{e}{m} (\vec{A} \cdot \vec{P}) \quad (5.2)$$

Pour toute onde plane, le vecteur potentiel peut être écrit comme

$$A = A_0 \hat{e} \exp [i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)] + cc \quad (5.3)$$

où cc est le conjugué complexe et \hat{e} le vecteur unitaire de la polarisation dans la direction du champ électrique. Ici, seul le premier terme est considéré, car il donne lieu à l'absorption et le second terme (émission) est négligé. La probabilité de transition d'un électron passant d'un état occupé de la bande de valence $E_v(\vec{k}_v)$ vers un état vide de la bande de conduction $E_c(\vec{k}_c)$ est alors [1] :

$$w(\omega, t, \vec{k}_v, \vec{k}_c) = \frac{e^2}{m^2} \left| \int_0^t dt' \int_V d\vec{r} \psi_c(\vec{k}_c, \vec{r}, t) \vec{A} \cdot \vec{p} \psi_v(\vec{k}_v, \vec{r}, t) \right|^2 \quad (5.4)$$

tel que ψ_v et ψ_c sont des fonctions propres de type Bloch correspondants à E_v et E_c , respectivement. On peut écrire [1]

$$\psi_v(\vec{k}_v, \vec{r}, t) = \exp [-i^{-1} E_v(\vec{k}_v) t] \exp (i\vec{k}_v \cdot \vec{r}) \cdot u_v(\vec{k}_v, \vec{r}) \quad (5.5)$$

et par conséquence de la même manière pour ψ_c .

$$\psi_c(\vec{k}_c, \vec{r}, t) = \exp [-i^{-1} E_c(\vec{k}_c) t] \exp (i\vec{k}_c \cdot \vec{r}) \cdot u_c(\vec{k}_c, \vec{r}) \quad (5.6)$$

²Si le matériau n'est pas isotrope, la permittivité est un tenseur de rang 2 c'est-à-dire une matrice $[\epsilon]$. Dans ce cas le champ de vecteur \vec{D} n'est pas colinéaire à \vec{E}

5 Étude des propriétés Optiques linéaires et non linéaires

Les termes u_v et u_c contiennent la périodicité du réseau. À partir des équations (5.3), (5.4), (5.5) (5.6) et en utilisant

$$\vec{E} = -\frac{\delta \vec{A}}{\delta t} \quad (5.7)$$

nous obtenons

$$w(\omega, t, \vec{k}_v, \vec{k}_c) = \frac{e^2 E_0^2}{m^2 \omega^2} \left| \int_0^t dt' \exp [i^{-1}(E_c - E_v - \omega)t'] \cdot \vec{e} \cdot \vec{M}_{cv} \right|^2 \quad (5.8)$$

avec l'élément de matrice [1]

$$\vec{e} \cdot \vec{M}_{cv} = \int_V d\vec{r} \exp [-i(\vec{k}_c - \vec{k})\vec{r}] u^* \vec{e} \cdot \vec{\nabla} \exp (i\vec{k}_v \vec{r}) u_v \quad (5.9)$$

Ici l'élément de matrice va disparaître à moins que $\vec{k}_c - \vec{k} = \vec{k}_v + \vec{k}_n$ ou \vec{k}_n est le vecteur réciproque du réseau. Comme $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ est très faible par rapport aux dimensions linéaires de la zone de Brillouin il peut être négligé. On obtient ainsi la règle de la première sélection en disant que seules les transitions verticales sans changement du vecteur d'onde sont autorisées. Elles sont dénommées comme des transitions directes. En intégrant l'équation (5.8) sur t' on obtient la probabilité de transition par unité de temps [1]

$$W_{cv} = \frac{e^2 E_0^2}{2\pi^2 m^2 \omega^2} \int d\vec{k} \left| \vec{e} \cdot \vec{M}_{cv} \right|^2 \delta(E_c - E_v - \omega) \quad (5.10)$$

La fonction δ contient la seconde règle de sélection. La probabilité de transition est différente de zéro que si la différence d'énergie entre les états finaux et initiaux est égale à l'énergie des photons. Nous pouvons maintenant obtenir les diverses constantes optiques comme : La fréquence de la conductivité optique, donnée par

$$\sigma(\omega) = 2W_{cv} \frac{\omega}{E_0^2} \quad (5.11)$$

La partie imaginaire de la fonction diélectrique :

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{4e^2}{\pi^2 m^2 \omega^2} \int d\vec{k} \left| \vec{e} \cdot \vec{M}_{cv} \right|^2 \delta(E_c - E_v - \omega) \quad (5.12)$$

$$= \frac{4e^2}{\pi^2 m^2 \omega^2} \int_c \frac{\left| \vec{e} \cdot \vec{M}_{cv} \right|^2}{\left| \vec{\nabla}_k (E_c - E_v) \right|_{E_c - E_v = \omega}} \quad (5.13)$$

De $\epsilon_2(\omega)$ la partie réelle de la fonction diélectrique peut être calculée en utilisant la relation de Kramers-Kronig [2] :

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega'}{(\omega')^2 - \omega^2} \epsilon_2(\omega') d\omega' \quad (5.14)$$

Ainsi que l'indice de réfraction

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)} + \epsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad (5.15)$$

Remarques importantes

1. Afin d'obtenir un meilleur spectre optique de la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$, un maillage³ dense de nombre de points $k = 20000$ est uniformément réparti dans toute la zone de Brillouin. Par conséquent, l'intégration de la zone de Brillouin a été réalisée avec 1470 k -points spéciaux dans la partie irréductible de la zone de Brillouin ,
2. Lors de l'utilisation de la transformation Kramers-Kronig dans le calcul de la fonction diélectrique des semi-conducteurs, il est souvent nécessaire de prendre en compte la différence entre la partie absorbante et la partie dissipative (diffusion) de $\epsilon(\omega)$. Pour cela, nous devons utiliser un *Élargissement Lorentzien* (en anglais *broadening*) du spectre calculé qui est représenté par une intégrale dans le calcul de l'équation (5.14) (voir Ref [3]), l'élargissement est en effet essentiel afin d'obtenir des résultats comparables à l'expérience. Faute de quoi, son omission peut conduire à des pics parasites aux basses énergies, par exemple, dans le calcul de la réflectivité ou du signal Kerr. Pour plus de détails voir référence [3]. Donc pour remédier à ce problème nous avons pris dans tous nos calculs, le broadening égal à 0.005 eV,
3. la correction du scissor (l'opérateur ciseau) est donnée par [4]

$$\mathbf{P}_{ij} = \mathbf{P}_{ij}^{EVGGA} [1 + (\delta_{ic} - \delta_{je}) \Delta / E_{ij}^{EVGGA}] \quad (5.16)$$

où Δ est le décalage (shift) constant de l'énergie pour tous les états de conduction, et est choisi pour porter la valeur du gap vers la valeur expérimentale du cristal correspondant. Le Kronecker δ_{ic} assume les valeurs de i seulement lorsque l'état énergétique de i appartient à la bande de conduction.

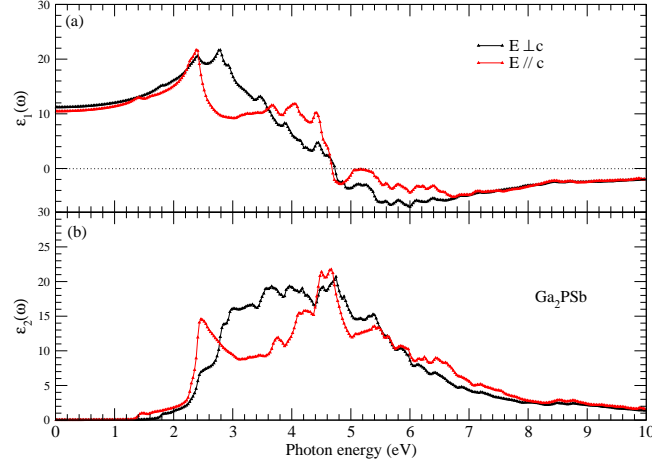
Étant donné que notre étude principale est de prédire et d'étudier la possibilité de trouver des composés souhaitables à l'utilisation à des applications à base d'optique non linéaire, il est primordial d'étudier l'anisotropie de la fonction diélectrique et la biréfringence reliée à la condition d'accord de phase dans nos matériaux. Les valeurs de l'anisotropie uni axiale $\delta\epsilon = (\epsilon_0^\perp - \epsilon_0^\parallel) / \epsilon_0^{tot}$ [5] calculées pour nos composés sont données dans le tableau (5.1). ϵ_0^\perp et ϵ_0^\parallel étant respectivement les valeurs statiques de la fonction diélectrique perpendiculaire et parallèle à l'axe des c .

Les milieux uniaxes ont deux indices de réfraction principale : on les appelle indices ordinaires et extraordinaires. Ils sont en général notés respectivement ($n_o = n_0^\perp$) et ($n_e = n_0^\parallel$). Cette différence $\Delta n = n_e - n_o$ est alors appelée biréfringence (ou biréfringence absolue) du milieu. Pour la plupart des milieux, elle vaut en valeur absolue quelques pourcents.

On distingue deux cas selon le signe de la biréfringence :

- $\Delta n > 0$: le milieu est dit uniaxe positif,
- $\Delta n < 0$: le milieu est dit uniaxe négatif.

³échantillonnage le plus fin possible de la zone de Brillouin


 FIG. 5.1: Partie imaginaire et réelle de la fonction diélectrique du Ga₂PSb.

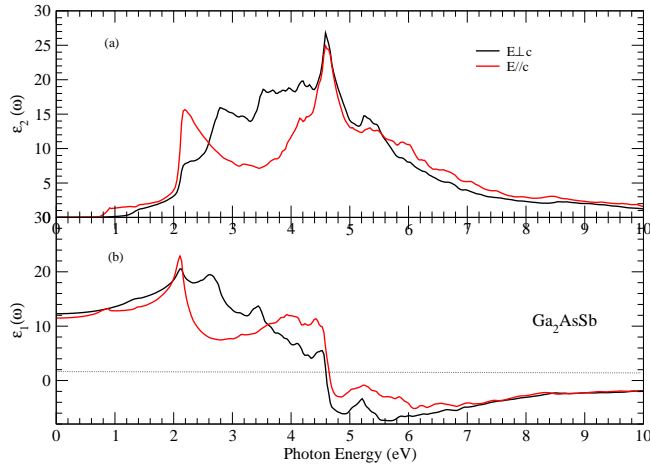
 TAB. 5.1: Valeurs des constantes statiques de la fonction diélectrique (ϵ), de l'anisotropie ($\delta\epsilon$), des indices de réfraction (n_0) et de la biréfringence ($\Delta n(0)$).

	ϵ_0^\perp	ϵ_0^\parallel	$\delta\epsilon$	n_0^\perp	n_0^\parallel	$\Delta n(0)$
Ga ₂ AsSb [8]	12.29	11.50	-0.068	3.40	3.50	-0.1
Ga ₂ PSb [6]	10.463	11.207	-0.069	3.234	3.347	-0.113
AgGaSe ₂ [11, 16]	6.442	6.13	-0.049	2.538	2.475	-0.063
CdAl ₂ Se ₄ [10]	5.575	5.496	+0.0142	2.362	2.344	+0.018

5.1.1 Le Ga₂AsSb et le Ga₂PSb

Les figures (5.1) et (5.2) reportent l'évolution de la partie imaginaire et réelle de $\epsilon(\omega)$, dans la gamme d'énergie [0-10] eV. Comme on peut le constater, les spectres optiques $\epsilon_1(\omega)$ et $\epsilon_2(\omega)$ des deux composés Ga₂PSb et Ga₂AsSb, montrent une considérable anisotropie⁴ entre les composantes extraordinaire et ordinaire. Notre analyse des $\epsilon_2(\omega)$ montre que leurs seuils d'absorption (premier point critique) de la fonction diélectrique se produisent aux énergies 1.2 et 0.78 eV pour le Ga₂PSb et le Ga₂AsSb, respectivement. Ces points représentent le fractionnement $\Gamma_v - \Gamma_c$ qui donne le seuil des transitions directe optique entre le plus haut de la bande de valence vers l'état le plus faible de la bande de conduction. Ceci est connu sous le nom de seuil d'absorption fondamentale. L'origine de ces sommets est attribué à des transitions inter bandes formées par le transfert des électrons entre les états p occupés ou liants des atomes Sb, As, et P vers les états inoccupés ou anti-liants s de l'atome Ga. Au-delà de ces points, nous pouvons remarquer une augmentation rapide des points critiques formant la courbe. Cela est dû au fait que le nombre de points critiques contribuant à $\epsilon_2(\omega)$ augmente brusquement.

⁴L'anisotropie électrique du milieu rend les cristaux transparents (uniaxes et biaxes) optiquement anisotropes. Cette anisotropie est mise à profit pour caractériser leurs propriétés cristallines et optiques.

FIG. 5.2: Partie imaginaire et réelle de la fonction diélectrique du Ga₂AsSb.


Notez que nous avons négligé les contributions des phonons dans la fonction diélectrique.

Sur les figures (5.4), nous donnons le calcul des composantes ordinaire et extraordinaires de l'indice de réfraction. Les spectres font apparaître un comportement anisotrope entre les deux composantes. Pour le Ga₂AsSb l'indice de réfraction atteint une valeur maximale d'environ 4.92 à 2.12 eV, et 4.58 à 2.13 eV pour $n_{\parallel}(\omega)$ et $n_{\perp}(\omega)$, respectivement. En outre, pour le Ga₂PSb l'indice de réfraction atteint une valeur maximale d'environ 4.78 à 2.62 eV, et 4.81 à 2.78 eV pour $n_{\parallel}(\omega)$ et $n_{\perp}(\omega)$, respectivement.

La Figure (5.6) montre la biréfringence Δn dans une région énergétique de largeur égale à 10 eV. La biréfringence est importante dans la région de la non absorption ; à savoir au-dessous du gap $\sim E_g$. La présence d'une absorption rend l'utilisation du cristal non linéaire dans les OPO ou dans l'appareil du doubleur de fréquence très difficile, voire impossible⁵. Cependant, une telle

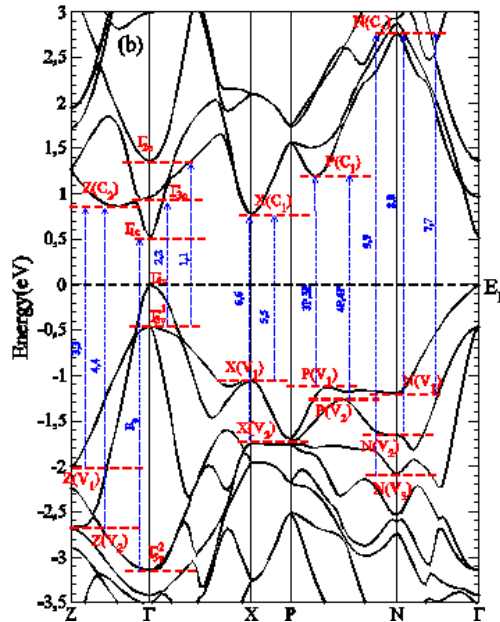
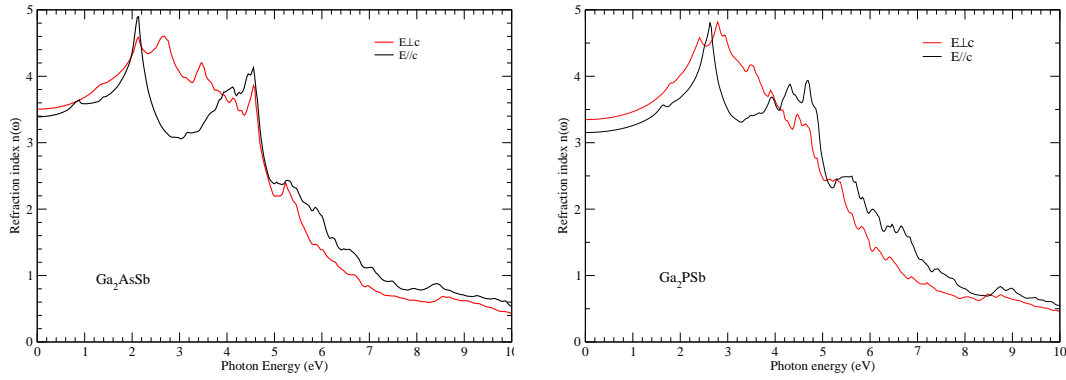


FIG. 5.3: Assignements des transitions interbandes prédites .

⁵Si on est dans le cas absorption c'est l'effet résonant linéaire qui l'emporte, tandis qu'on veut le cas hors


 FIG. 5.4: Indices de réfraction du Ga_2AsSb et du Ga_2PSb .

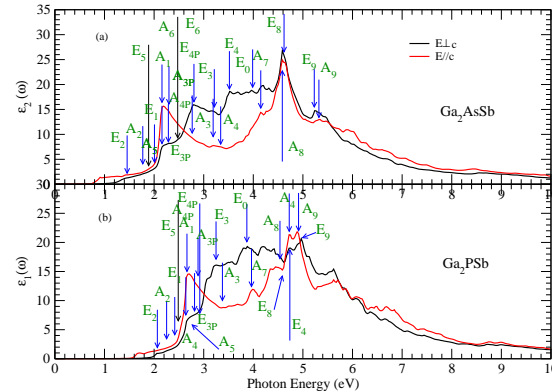
courbe est une illustration pour montrer les aspects généraux de la différence de la fonction diélectrique pour de différentes polarisations. On peut toutefois noter que la forme générale des courbes pour le Ga_2AsSb et Ga_2PSb sont assez similaires. Ceci, est due à la similitude dans leurs structures de bande.

Appellations des transitions $A_i(\parallel), E_i(\perp)$	Les contributions majeurs en (eV)	
	SbPGa ₂	SbAsGa ₂
1,1 : $A_1(E_1) : (\Gamma_{5v}^1 \rightarrow \Gamma_{2c})$	2.582 (2.639)	2.200 (2.180)
2,2 : $A_2(E_2) : (\Gamma_{5v}^1 \rightarrow \Gamma_{3c})$	2.207 (2.05)	1.667 (1.430)
3,3 : $A_3(E_3) : (Z(V_1) \rightarrow Z(C_2))$	3.485 (3.24)	3.161 (3.225)
4,4 : $A_4(E_4) : (Z(V_2) \rightarrow Z(C_2))$	4.781 (4.783)	3.198 (3.518)
3P,3P : $A_{3P}(E_{3P}) : (P(V_1) \rightarrow P(C_1))$	2.767 (2.810)	2.483 (2.273)
4P,4P : $A_{4P}(E_{4P}) : (P(V_2) \rightarrow P(C_1))$	2.900 (2.900)	2.779 (2.719)
5,5 : $A_5(E_5) : (X(V_1) \rightarrow X(C_1))$	2.354 (2.380)	2.163 (2.185)
6,6 : $A_6(E_6) : (X(V_2) \rightarrow X(C_1))$	2.690 (2.005)	2.436 (2.436)
7,7 : $A_7 : (N(V_1) \rightarrow N(C_1))$	3.902	4.196
8,8 : $A_8(E_8) : (N(V_2) \rightarrow N(C_1))$	4.573 (4.602)	4.590 (4.560)
9,9 : $A_9(E_9) : (X(V_3) \rightarrow N(C_1))$	4.812 (4.980)	5.156 (5.110)
$E_0 : (\Gamma_{5v}^2 \rightarrow \Gamma_{1c})$	(3.546)	(3.986)

 TAB. 5.2: Assignements des transitions inter bandes pour les composés Ga_2AsSb et Ga_2PSb et leurs contributions

Tradition exige : une petite analyse des pics d'absorption et des points critiques contribuant à la fonction diélectrique dite points de singularité de Van Hove. Une connaissance précise de ces points est indispensable pour de nombreuses applications. En conséquence, la structure de la fonction diélectrique a été analysée en se

résonance pour avoir l'effet non linéaire.


 FIG. 5.5: Analyse des points critiques de la fonction diélectrique $\epsilon_2(\omega)$.

basant sur les transitions liées à la structure de bande électronique représentée sur la figure (5.3) et aux points de haute symétrie X , P , Z , N et Γ , résumées dans le tableau (5.2) et représentées sur la figure (5.5).

Pour nos deux composés, on peut prévoir des valeurs assez précises de la biréfringence à fréquence zéro donnée dans le tableau (5.1). Malheureusement, à notre connaissance il n'existe pas encore de valeurs expérimentales avec lesquelles on peut comparer. Par conséquent, nos calculs de la biréfringence devraient être considérés seulement comme une estimation qualitative. Néanmoins, il est gratifiant de voir que même une telle estimation présente les tendances correctes pour que la dépendance de la biréfringence peut être utilisée pour les enquêtes préliminaires de la condition d'accord de phase⁶.

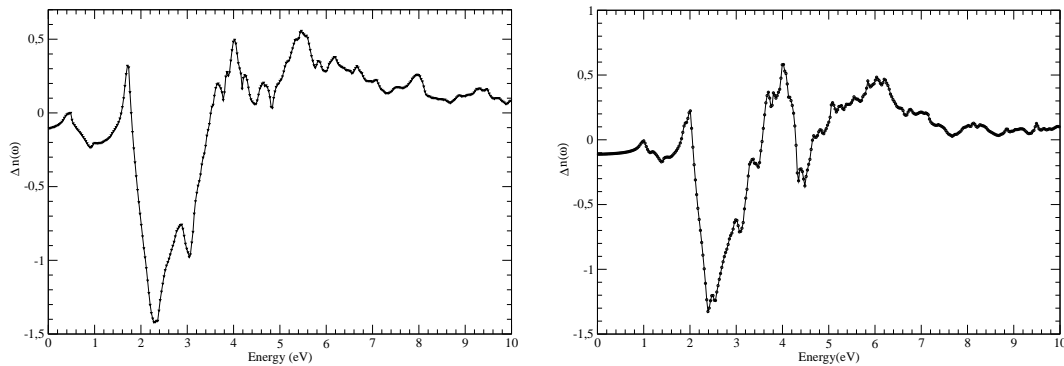


FIG. 5.6: Calcul de la biréfringence $\Delta n(\omega)$ pour les deux chalcopyrites Ga_2AsSb et Ga_2PSb .

5.2 La réponse non linéaire

L'optique non linéaire présente une très grande diversité, qu'il est illusoire de vouloir la décrire en quelques pages. Toutefois on a été contraint de nous suffire de ce qui est décrit ci-dessus.

Bien que certains de ses aspects aient été connus depuis très longtemps, l'optique non linéaire doit véritablement son existence à l'apparition des sources lumineuses cohérentes et à haute densité d'énergie. Les lasers ont ainsi permis de mettre en évidence une grande variété de phénomènes provenant d'une interaction non linéaire

⁶Il faut bien préciser qu'une biréfringence suffisante permet l'accord de phase angulaire. Cela rend les chalcopyrites attrayants pour des applications pratiques en conversion de fréquences, en particulier dans l'infrarouge. Ils sont utilisés à la fois pour doubler la fréquence du laser CO_2 et dans ce qu'on appelle des oscillateurs paramétriques optiques (OPO) et ces dispositifs connexes. Pour une discussion plus approfondie de ces aspects pratiques de l'optique non linéaire, nous renvoyons le lecteur à la référence [13]

entre matière et rayonnement. Nous nous limitons dans cette thèse au couplage d'ondes lumineuses dans un matériau où la polarisation diélectrique P est, dans l'approximation dipolaire électrique, un développement⁷ en puissances du champ électrique E du rayonnement :

$$P = \chi^{(1)}E + \chi^{(2)}E^2 + \chi^{(3)}E^3 \dots \quad (5.17)$$

D'autres phénomènes optiques non linéaires sont envisagés dans ce sujet, notamment par le Pr. Cardona [12]. Une vue plus complète de l'optique non linéaire ainsi qu'une bibliographie plus détaillée pourront être trouvées dans le livre de Bloembergen [13] et dans des articles de revue [14, 15, 16].

Un des problèmes les plus importants est de déterminer l'origine des susceptibilités des différents ordres qui apparaissent dans (5.17) et de relier les non-linéarités optiques aux diverses propriétés physiques et chimiques d'un matériau ou d'une famille de matériau. Ceci a suscité une intense activité, aussi bien expérimentale que théorique, et de nombreux modèles ont été proposés. Les semiconducteurs présentant un grand intérêt pour ce genre d'études, cristallisent dans de diverses structures. Les anisotropies optiques sont donc réduites par rapport à celles d'autres composés et les tenseurs $\chi^{(1)}, \chi^{(2)} \dots$ ont des formes simplifiées. Les propriétés physiques et chimiques des semiconducteurs ont, par ailleurs, été étudiées en détail et sont, si ce n'est les mieux, tout au moins parmi les plus connues. Il existe plusieurs méthodes et modèles pour étudier cette non linéarité que l'on peut répartir en trois catégories :

- Modèles basés sur le formalisme des bandes d'Aspnes [17],
- Modèles Moléculaires [18],
- Modèles simplifiés issus de la théorie diélectrique de Phillips [19] et Van Vechten [20].

Dans cette thèse nous avons choisi le modèle d'Aspnes [17] qui est le plus adapté pour nos calculs de la structure de bandes avec la méthode FP-LAPW.

Origine du phénomène non linéaire

Quand la lumière se propage dans les matériaux « linéaires » usuels, elle excite les électrons du milieu qui, vibrant à la même fréquence que l'excitation, réémettent ensuite de la lumière à une fréquence optique identique. Mais certains cristaux affichent un autre comportement. Ils sont constitués de molécules asymétriques dont les atomes affichent des densités électroniques très différentes. Citons ainsi les cristaux de niobate de lithium et d'arséniure de gallium. Lorsqu'un électron d'un tel milieu est excité par une onde électromagnétique, il a tendance à se déplacer de préférence dans la direction des atomes de plus haute densité électronique. Son mouvement est distordu. L'électron

⁷Lorsque le champ électrique de l'onde électromagnétique atteint des valeurs proches de l'attraction coulombienne entre le noyau et les électrons (109 V/m), le dipôle oscille alors de façon anharmonique. L'anharmonicité du mouvement de vibration des électrons autour de leur position d'équilibre qui est à l'origine de la non linéarité optique. Dans ce cas, le déplacement des électrons peut être tel que ceux-ci sont soumis au potentiel attractif exercé par les atomes voisins. Il en résulte un potentiel asymétrique présentant des puissances impaires du déplacement de l'électron.

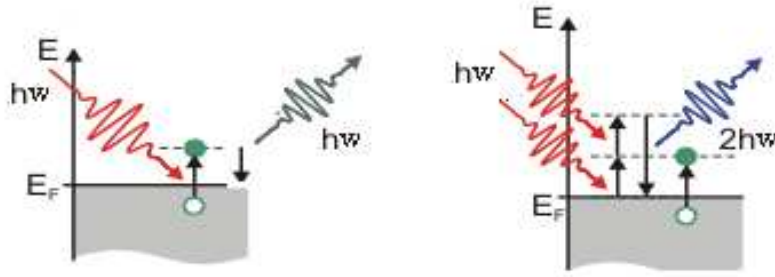


FIG. 5.7: Représentation schématique du (a) transition optique linéaire et (b) génération de seconde harmonique.

réémet donc des fréquences optiques différentes de celle de son excitation. Ces cristaux peuvent ainsi provoquer la scission de l'onde incidente en deux autres, de fréquences différentes. Ils ne réagissent pas de façon simple aux excitations optiques. Leur réponse est dite « non linéaire ».

Quand ils sont éclairés, les matériaux non linéaires donnent ainsi naissance à deux ondes distinctes dites « ondes filles » (voir figures (5.7) et (5.8)). La conservation de l'énergie est la seule contrainte aux combinaisons de fréquences possibles : tous les couples de longueurs d'ondes sont *a priori* susceptibles d'être générés, du moment que l'énergie est conservée. Avec ce système optique, les fréquences émises dépendent du choix de la partie non absorbative d'énergie inférieur à la valeur du gap.

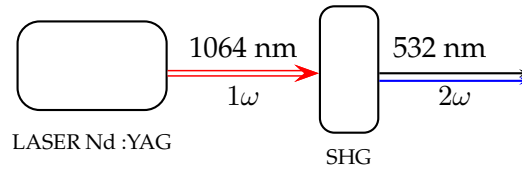


FIG. 5.8: Schématisation du principe du doublage de fréquence en absorption

Pour bien comprendre ce principe, revenons à l'équation maîtresse (5.17). Puisque $\vec{P} = \epsilon_0 \tilde{\chi} \cdot \vec{E}$, alors on a :

$$\vec{P} = \epsilon_0 \left[\underbrace{\tilde{\chi}^{(1)} \cdot \vec{E}}_{\text{linéaire}} + \underbrace{\tilde{\chi}^{(2)} \cdot \vec{E} \cdot \vec{E} + \tilde{\chi}^{(3)} \cdot \vec{E} \cdot \vec{E} \cdot \vec{E} \dots}_{\text{non linéaire}} \right] \quad (5.18)$$

$$\vec{P} = \vec{P}^L + \vec{P}^{NL}. \quad (5.19)$$

Nous nous intéressons dans cette thèse à l'étude de la susceptibilité d'ordre 2 : $P^{(2)} = \epsilon_0 \tilde{\chi}^{(2)} \cdot \vec{E} \cdot \vec{E}$, dite aussi *génération de seconde harmonique* (second harmonic generation

(SHG). Ré-écrivons donc cette quantité en écriture vectorielle⁸ :

$$P_i^{(2)} = \epsilon_0 \sum_{j,k=1}^3 \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k \quad (5.20)$$

Si on calcule par exemple $P_1^{(2)}$ alors on aura :

$$P_1^{(2)} = \epsilon_0 (\chi_{111}^{(2)} E_1 E_1 + \chi_{112}^{(2)} E_1 E_2 + \chi_{113}^{(2)} E_1 E_3 + \chi_{121}^{(2)} E_2 E_1 + \chi_{122}^{(2)} E_2 E_2 + \chi_{123}^{(2)} E_2 E_3 + \chi_{131}^{(2)} E_3 E_1 + \chi_{132}^{(2)} E_3 E_2 + \chi_{133}^{(2)} E_3 E_3).$$

Dans le domaine de la pulsation situé hors résonance d'absorption, Kleinman [21] a démontré que le tenseur $\chi^{(2)}$ est symétrique par rapport aux permutations des trois indices ijk [21]. On obtient alors les relations suivantes :

$$\chi_{ijk} = \chi_{ikj} = \chi_{jik} = \chi_{jki} = \chi_{kij} = \chi_{kji} \quad (5.21)$$

et seules 10 composantes du tenseur restent indépendantes. Pour simplifier les choses, il est courant d'écrire $d_{iL} = \frac{\chi_{ijk}^{(2)}}{2}$ dont les éléments sont liés par la correspondance $jk \rightarrow L$ suivante ($xx = 1, yy = 2, zz = 3, yz = zy = 4, xz = zx = 5$ et $yx = yx = 6$), ce qui donne :

$$\begin{bmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{bmatrix} = \frac{\epsilon_0}{2} \begin{bmatrix} \chi_{xxx} & \chi_{xyy} & \chi_{xzz} & \chi_{xyz} & \chi_{xxz} & \chi_{xxy} \\ \chi_{yxx} & \chi_{yyy} & \chi_{yzz} & \chi_{yyz} & \chi_{yxz} & \chi_{yyx} \\ \chi_{zxx} & \chi_{zyy} & \chi_{zzz} & \chi_{zyz} & \chi_{zxz} & \chi_{zxy} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} E_x E_x \\ E_y E_y \\ E_z E_z \\ 2E_y E_z \\ 2E_x E_z \\ 2E_x E_y \end{bmatrix} \quad (5.22)$$

ce qui implique que le tenseur \mathbf{d} s'écrit comme :

$$\begin{bmatrix} P_x(2\omega) \\ P_y(2\omega) \\ P_z(2\omega) \end{bmatrix} = \epsilon_0 \begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} E_x^2(\omega) \\ E_y^2(\omega) \\ E_z^2(\omega) \\ 2E_y(\omega)E_z(\omega) \\ 2E_x(\omega)E_z(\omega) \\ 2E_x(\omega)E_y(\omega) \end{bmatrix} \quad (5.23)$$

Pour un système de symétrie $I\bar{4}2d (D_{2d}^{12})$, on a

$$\begin{aligned} d_{14} &= d_{xyz} = d_{25} = d_{yxz} \\ d_{36} &= d_{zxy}, \end{aligned}$$

⁸Si le matériau n'est pas isotrope, les électrons n'oscillent généralement plus dans la même direction que le champ électrique. Les indices i et j font référence aux coordonnées cartésienne sur les axes (x, y, z) d'un repère propre au matériau.

On peut se poser la question sur l'origine du terme 2ω dans P en plus du terme habituel ω . Pour cela, considérons l'équation classique d'une onde de propagation le long de la direction z et intéressons nous seulement à sa partie réelle.

$$E(z, t) = A \cos(\omega t + kz) \quad (5.24)$$

Donc si on fait la somme de deux ondes comme il est schématisé sur la figure (5.7), on obtient :

$$E(z, t) = A_1 \cos(\omega_1 t + k_1 z) + A_2 \cos(\omega_2 t + k_2 z) \quad (5.25)$$

si le tenseur $\tilde{\chi}^{(2)} \neq 0$ alors $P^{(2)} = \epsilon_0 \tilde{\chi}^{(2)} \cdot \vec{E} \cdot \vec{E}$, et de là :

$$\begin{aligned} E(z=0, t) \cdot E(z=0, t) &= A_1^2 \cos^2(\omega_1 t) + A_2^2 \cos^2(\omega_2 t) + 2A_1 A_2 \cos(\omega_1 t) \cos(\omega_2 t) \\ &= \frac{1}{2} (A_1^2 + A_2^2) + \frac{1}{2} A_1^2 \cos(2\omega_1 t) + \frac{1}{2} A_2^2 \cos(2\omega_2 t) \\ &+ A_1 A_2 \{ \cos [(\omega_1 + \omega_2)t] + \cos [(\omega_1 - \omega_2)t] \} \end{aligned} \quad (5.26)$$

où :

- Le terme $\frac{1}{2} (A_1^2 + A_2^2)$ représente la polarisation à fréquence ≈ 0 , dit redressement optique,
- La somme $\frac{1}{2} A_1^2 \cos(2\omega_1 t) + \frac{1}{2} A_2^2 \cos(2\omega_2 t)$ représente la polarisation à fréquence double ($2\omega_1, 2\omega_2$) : génération du deuxième harmonique (GSH),
- Le terme $\cos [(\omega_1 + \omega_2)t]$ représente la polarisation à fréquence somme ($\omega_1 + \omega_2$) : génération de la fréquence somme (sum frequency generation) (SFG), up-conversion, sum frequency mixing,
- Enfin le terme $\cos [(\omega_1 - \omega_2)t]$ représente la polarisation à fréquence différence ($|\omega_1 - \omega_2|$) : génération de la fréquence différence (difference frequency generation) (DFG), (difference frequency mixing).

La génération de Seconde Harmonique (GSH ou SHG) consiste à produire une onde de pulsation 2ω à partir d'une onde incidente de pulsation ω . Généralement, le phénomène de GSH est un effet non linéaire non résonnant. Il implique uniquement la distorsion du nuage électronique et par conséquent présente des temps de réponses très courts ($\sim 10^{-15} s$). La figure (5.9) représente le diagramme quantique de SHG dans lequel aucun champ en jeu n'est résonnant avec le matériau non linéaire.

Donc si on fait l'analogie entre les transitions de la bande de valence (v) vers la bande de conduction (c) et l'étude ci dessus, On est en présence de deux genres de transitions. La première est (vcc'), impliquant une transition de la bande valence (v) vers une bande de conduction virtuelle⁹ *non stationnaire* (c) et de là vers une autre bande de conduction réelle (c'), et le deuxième genre $vv'c$, comportant deux bandes de valence (v et v') et une bande de conduction (c). Cette transition est faible. Étant donné que la transition (vcc') est la plus dominante, nous considérons dans cette thèse seulement celle-ci.

⁹Comme si le cristal prête une marche d'escalier virtuelle pour l'électron pendant un temps immensurable pour que ce dernier peut atteindre la bande de conduction

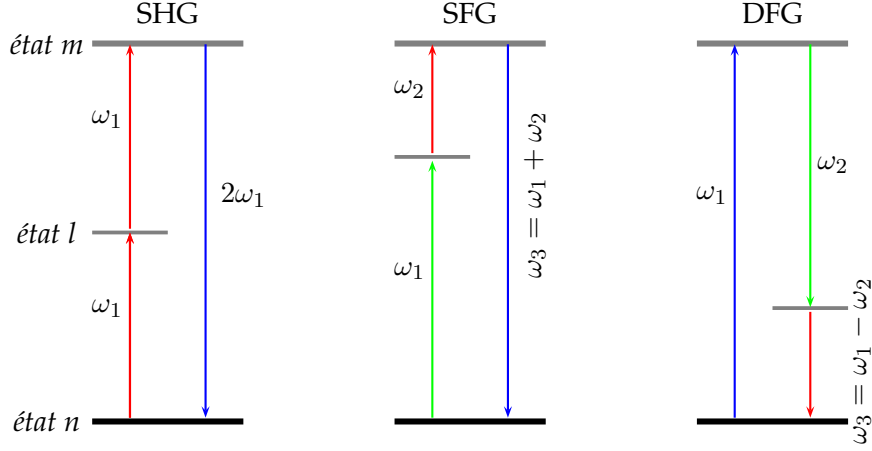


FIG. 5.9: Schématisation de la polarisation à fréquence SGH, SFG et DFG.

Principe de la génération de seconde harmonique selon Aspnes.

Les formules de la susceptibilité totale de la génération de seconde harmonique (SHG) pour les semi-conducteurs calculées via le formalisme de la second quantification ont été présentés en premier lieu dans [22, 23]. Les détails seront exposés dans l'appendice (7). La susceptibilité du SHG peut être divisée en trois principales contributions : les transitions interbande $\chi_{\text{inter}}(-2\omega, \omega, \omega)$, les transitions intrabande $\chi_{\text{intra}}(-2\omega, \omega, \omega)$ et la modulation des termes interbande par les termes intrabande $\chi_{\text{mod}}(-2\omega, \omega, \omega)$, cette dernière est généralement très faible¹⁰ :

$$\chi_{\text{inter}}^{abc}(-2\omega, \omega, \omega) = \frac{e^3}{\hbar^2} \sum_{nml} \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \frac{r_{nm}^a \{r_{ml}^b r_{ln}^c\}}{(\omega_{ln} - \omega_{ml})} \left\{ \frac{2f_{nm}}{(\omega_{mn} - 2\omega)} + \frac{f_{ml}}{(\omega_{ml} - \omega)} + \frac{f_{ln}}{(\omega_{ln} - \omega)} \right\} \quad (5.27)$$

$$\begin{aligned} \chi_{\text{intra}}^{abc}(-2\omega, \omega, \omega) = & \frac{e^3}{\hbar^2} \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \left[\sum_{nml} \omega_{mn} r_{nm}^a \{r_{ml}^b r_{ln}^c\} \left\{ \frac{f_{nl}}{\omega_{ln}^2 (\omega_{ln} - \omega)} - \frac{f_{lm}}{\omega_{ml}^2 (\omega_{ml} - \omega)} \right\} \right. \\ & \left. - 8i \sum_{nm} \frac{f_{nm} r_{nm}^a \{\Delta_{mn}^b r_{mn}^c\}}{\omega_{mn}^2 (\omega_{mn} - 2\omega)} + 2 \sum_{nml} \frac{f_{nm} r_{nm}^a \{r_{ml}^b r_{ln}^c\} (\omega_{ml} - \omega_{ln})}{\omega_{mn}^2 (\omega_{mn} - 2\omega)} \right] \quad (5.28) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \chi_{\text{mod}}^{abc}(-2\omega, \omega, \omega) = & \frac{e^3}{2\hbar^2} \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \left[\sum_{nml} \frac{f_{nm}}{\omega_{mn}^2 (\omega_{mn} - \omega)} \left\{ \omega_{nl} r_{lm}^a \{r_{mn}^b r_{nl}^c\} - \omega_{lm} r_{nl}^a \{r_{lm}^b r_{mn}^c\} \right\} \right. \\ & \left. - i \sum_{nm} \frac{f_{nm} r_{nm}^a \{r_{mn}^b \Delta_{mn}^c\}}{\omega_{mn}^2 (\omega_{mn} - \omega)} \right] \quad (5.29) \end{aligned}$$

¹⁰À la limite de $\omega_1 = \omega_2, \omega_1 - \omega_2 = 0 \rightarrow \cos(0) = 1 \rightarrow A^2$ on a un redressement optique

Pour tous $n \neq m \neq l$. Les symboles définis comme $\Delta_{nm}^a(\mathbf{k})$ sont donnés par :

$$\Delta_{nm}^a(\mathbf{k}) = v_{nn}^a(\mathbf{k}) - v_{mm}^a(\mathbf{k}) \quad (5.30)$$

avec v_{nm}^a étant le composé a de la vitesse de l'électron donnée par

$$v_{nm}^a(\mathbf{k}) = i\omega_{nm}(\mathbf{k})r_{nm}^a(\mathbf{k}) \quad (5.31)$$

et

$$\{r_{nm}^a(\mathbf{k})r_{ml}^b(\mathbf{k})\} = \frac{1}{2}(r_{nm}^a(\mathbf{k})r_{ml}^b(\mathbf{k}) + r_{nm}^b(\mathbf{k})r_{ml}^a(\mathbf{k})) \quad (5.32)$$

Les éléments de la matrice position entre les états n et m , $r_{nm}^a(\mathbf{k})$, sont calculés à partir des éléments de la matrice des moments p_{nm}^a via la relation [24]

$$r_{nm}^a(\mathbf{k}) = \frac{p_{nm}^a(\mathbf{k})}{im\omega_{nm}(\mathbf{k})} \quad (5.33)$$

pour tout $\omega_n(\mathbf{k}) \neq \omega_m(\mathbf{k})$: $r_{nm}^a(\mathbf{k}) = 0$. La différence énergétique entre les états n et m donnée par $\hbar\omega_{nm} = \hbar(\omega_n - \omega_m)$. $f_{nm} = f_n - f_m$ est la différence des fonctions de la distribution de Fermi. Sous forme d'indice ou en exposant i, j et k sont des indices cartésiens.

Par souci de clarté, les dépendances de \mathbf{k} pour ω_{nm} , p_{nm}^a , v_{nm}^a et Δ_{nm} dans les Eqs. (5.27,5.28) sont supprimées.

Les équations de (5.27) à (5.29) sont des calculs très exigeants car les états n, l et m s'étalent à toutes les bandes énergétiques. Mais cette exigence peut être assouplie en ajustant les équations en utilisant un peu le fait que ces équations sont symétriques en n, l et m et, partant, des indices peuvent être échangés. Dans le même temps on peut se débarrasser des fonctions de Fermi. Les équations (5.27) - (5.29) peuvent être ré-écrites sous la forme¹¹ :

$$\begin{aligned} \chi_{\text{inter}}^{abc}(-2\omega, \omega, \omega) = & \frac{e^3}{\hbar^2\Omega} \sum_{nml} \sum_{\mathbf{k}} W_{\mathbf{k}} \left\{ \frac{2r_{nm}^a \{r_{ml}^b r_{ln}^c\}}{(\omega_{ln} - \omega_{ml})(\omega_{mn} - 2\omega)} \right. \\ & \left. - \frac{1}{(\omega_{mn} - \omega)} \left[\frac{r_{lm}^c \{r_{mn}^a r_{nl}^b\}}{(\omega_{nl} - \omega_{mn})} - \frac{r_{nl}^b \{r_{lm}^c r_{mn}^a\}}{(\omega_{lm} - \omega_{mn})} \right] \right\} \quad (5.34) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \chi_{\text{intra}}^{abc}(-2\omega, \omega, \omega) = & \frac{e^3}{\hbar^2\Omega} \sum_{\mathbf{k}} W_{\mathbf{k}} \left\{ \sum_{nml} \frac{1}{\omega_{mn}^2(\omega_{mn} - \omega)} \left[\omega_{ln} r_{nl}^b \{r_{lm}^c r_{mn}^a\} - \omega_{ml} r_{lm}^c \{r_{mn}^a r_{nl}^b\} \right] \right. \\ & \left. - 8i \sum_{nm} \frac{1}{\omega_{mn}^2(\omega_{mn} - 2\omega)} r_{nm}^a \{r_{ml}^b r_{ln}^c\} + 2 \sum_{nml} \frac{r_{nm}^a \{r_{ml}^b r_{ln}^c\}(\omega_{ml} - \omega_{ln})}{\omega_{mn}^2(\omega_{mn} - 2\omega)} \right\} \quad (5.35) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \chi_{\text{mod}}^{abc}(-2\omega, \omega, \omega) = & \frac{e^3}{2\hbar^2\Omega} \sum_{\mathbf{k}} W_{\mathbf{k}} \left\{ \sum_{nml} \frac{1}{\omega_{mn}^2(\omega_{mn} - \omega)} \left[\omega_{nl} r_{lm}^a \{r_{mn}^b r_{nl}^c\} - \omega_{lm} r_{nl}^a \{r_{lm}^b r_{mn}^c\} \right] \right. \\ & \left. - i \sum_{nm} \frac{r_{nm}^a \{r_{mn}^b \Delta_{mn}^c\}}{\omega_{mn}^2(\omega_{mn} - \omega)} \right\} \quad (5.36) \end{aligned}$$

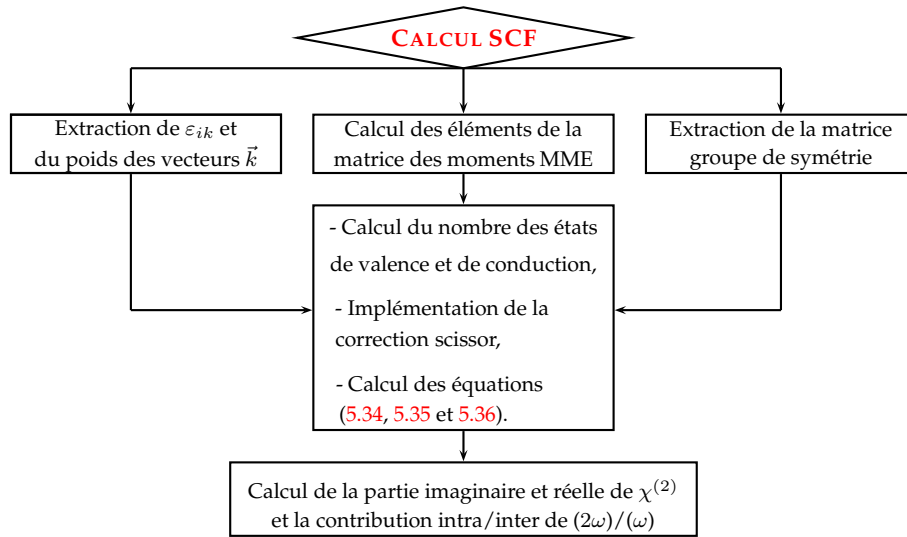


FIG. 5.10: Organigramme du calcul des propriétés optiques non linéaire .

où Ω est le volume de la maille, W_k est le poids du point k et n désigne les états de valence, m les états de conduction et l désigne tous les états ($l \neq m, n$). Nous avons utilisé les Eqs. (5.34, 5.35) - (5.36) pour calculer la susceptibilité totale. Nous confirmons également que les parties réelle et imaginaire de cette susceptibilité satisfont à toutes les règles de somme présentées par Scandolo *et al.* [25]

Les matériaux centro-symétriques admettent un centre d'inversion, donc inchangés par la symétrie ponctuelle $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$. Par conséquent, la susceptibilité non-linéaire de ces matériaux doit rester identique lors de cette symétrie, d'où l'on peut déduire que $\chi^{(2)} = -\chi^{(2)}$ et donc $\chi^{(2)} = 0$. En conclusion, la réponse non-linéaire du deuxième ordre d'un matériau centro-symétrique est rigoureusement nulle. Contrairement à cette logique, certains matériaux anisotropes (*Non centro-symétrique*) présentent de la biréfringence, c'est à dire provoquant une double réfraction. Les observations montrent que les polarisations des faisceaux réfractés sont orthogonales. L'explication tient à l'anisotropie de ces matériaux ; ce qui rend l'étude de leur matrice des opérations de symétrie essentielles.

Implémentation du code de calcul des propriétés de optique non linéaire (NLO)

Afin de pouvoir calculer les propriétés non linéaires par la méthode FP-LAPW via le code WIEN2K, Nous avons accommodé les packages NLO existant dans le code ABINIT [26] et coder nous même la partie reliant les propriétés optiques linéaires au propriétés non linéaires. Nous schématisons les grands points utilisés pour le calcul des propriétés NLO dans l'organigramme (5.10).

¹¹Pour plus de détails voir la référence : *Physical Review B* 48 (1993) 11705–11722

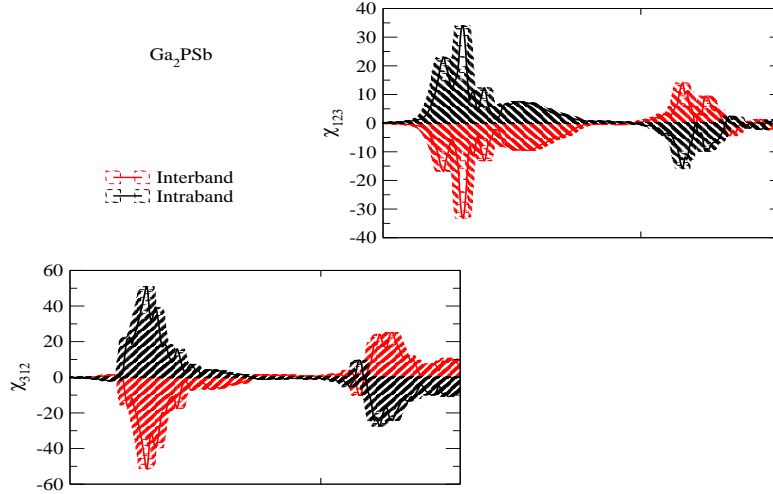


FIG. 5.11: Représentation de la contribution interbande et intrabande du tenseur de la SHG pour le Ga_2PSb

5.2.1 Discussion des résultats

Notre choix s'est porté sur les deux composés Ga_2AsSb et Ga_2PSb , car contrairement au CdAl_2Se_4 , ils présentent tous les atouts pour être utilisés comme oscillateurs paramétriques optiques OPO. Le AgGaSe_2 ne fera pas l'objet de notre discussion car il a été déjà étudié et ses résultats publiés dans [11].

Dans cette section, nous nous concentrons sur les résultats des coefficients de la SHG. Pour nos semi-conducteurs pour le groupe de points $\bar{4}2m$, il y a seulement deux composantes indépendantes du tenseur du SHG, à savoir, les composantes 123 et 312 (1, 2 et 3 désignent respectivement les axes x , y et z , qui sont choisis le long des axes du cube). Dans la limite statique, ces deux composantes sont égales selon les permutations de symétries de Kleinman [27] qui dicte les relations complémentaires entre les composantes tensorielles au-delà de la symétrie purement cristallographique. Pour une structure chalcopyrite non idéale (où $u \neq 1/4$) la symétrie du groupe ponctuel est brisée et certaines composantes supplémentaires de la SHG (par exemple, 311 ou 131) apparaissent. Toutefois, le calcul numérique direct montre que ces composantes additionnelles sont très similaires d'en moins de 3 - 5 % du principal composant 123 et celles pour les valeurs de u correspondant au chalcopyrite réel. Par conséquent, nous allons les ignorer dans la majeure partie de nos résultats.

Tout d'abord, nous discuterons les tendances avec l'élément chimique. On peut voir que la substitution de P par le As n'influe pas trop sur la valeur de $\chi^{(2)}(0)$. Cette substitution augmente la valeur du gap mais influe pas sur la valeur de $\chi^{(2)}(0)$ totale ($\chi_{\text{Ga}_2\text{PSb}}^{(2)}(0) = 2.36952 \cdot 10^{-7}$ esu ou $99.254 \cdot 10^{-12}$ m/V en unité SI et $\chi_{\text{Ga}_2\text{AsSb}}^{(2)}(0) = 2.12817 \cdot 10^{-7}$ esu ou $89.1446 \cdot 10^{-12}$ m/V en unité SI¹²). Toutefois, ces tendances quali-

¹²SI(m/v)=(valeur en esu)*(4xπ)/30000

tatives ne peuvent être facilement transformées à la mise en oeuvre d'une loi d'échelle quantitative. Si l'on considère plus attentivement les rapports des gap et les ratios de $\chi^{(2)}(0)$ pour chacune des substitutions ci-dessus, aucune loi de puissance inverse entre les inégalités et $\chi^{(2)}(0)$, ne peut être extraite. De toute évidence, une telle mise à l'échelle de $\chi^{(2)}(0)$ avec le gap n'est pas présente. La raison à cela est qu'il ya plusieurs termes avec des contributions positives et négatives qui s'annulent¹³ et deuxièmement, le terme $\chi^{(2)}(0)$ n'est pas dominé par les termes impliquant un gap minimal mais résulte de la sommation sur tout le nombre de point k de la zone de Brillouin et une somme sur la procédure (*bande-à-bande*). Ainsi, la remarque la plus importante qui peut être faite est que les formes des courbes des susceptibilités non linéaires sont décalées vers des énergies plus faibles par environ 0.21 eV, à la diminution du gap.

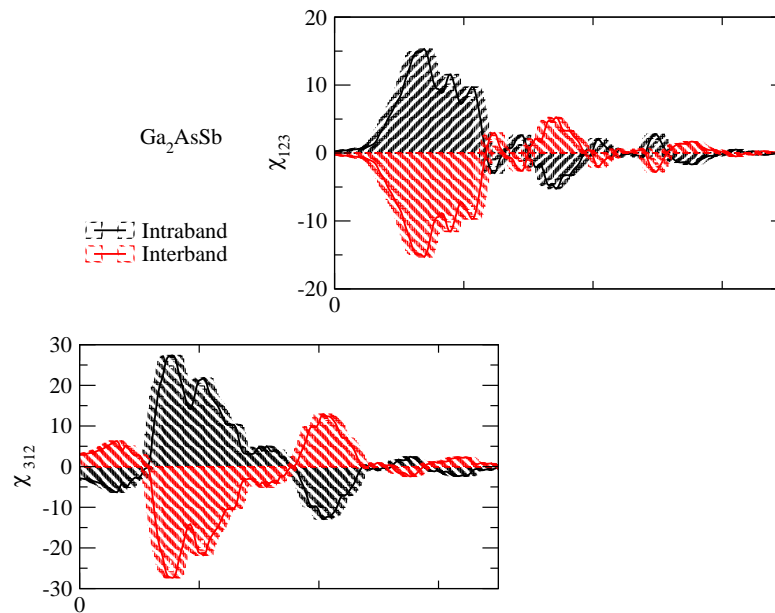


FIG. 5.12: Représentation de la contribution interbande et intrabande du tenseur de la SHG pour le Ga₂AsSb

Avant de faire une analyse plus détaillée de la partie imaginaire de $\chi^{(2)}$ en fonction de la fréquence ω , nous analyserons tout d'abord les deux figures (5.11) et (5.12) où nous avons fait en sorte de séparer les contributions interbandes et intrabandes dans le SHG [28]. La signification de ces termes doit peut-être valoir quelques éclaircissements. En général, les formules d'intervention du deuxième ordre incluent de nombreuses modalités, et sa division en plusieurs groupes appelés intra ou interbandes est assez classique et dépend quelque peu de la formulation du problème. Dans la réponse de la fonction diélectrique du premier ordre (réponse linéaire), seuls les termes inter-

¹³Se détail sera développé par la suite

bandes apparaissent, donnant ainsi le carré des éléments de la matrice des moments, qui garantie, par exemple, que $\varepsilon_2(\omega)$ est positif. La réponse impliquant l'harmonique du second ordre donne naissance à la résonance 2ω , en plus de la résonance habituelle ω . Et si en fait, une petite analogie à ce qui a été dit dans le chapitre (2), le processus de transition, comme il a été démontré par Aspnes, Sipe et Gharamani [29], Aversa et Sipe [30], est régi seulement par les transitions dites : transition de l'électron virtuel (les transitions entre un état de la bande valence et deux états de la bande de conduction) et qui donne une importante contribution au tenseur du second ordre. Dans cette étude, nous avons ignoré la contribution virtuel du trou (les transitions entre deux états de bande de valence et un état de la bande de conduction), car il a été démontré que ce dernier peut être négatif et en plus d'un ordre de grandeur plus petit que celle de la contribution des électrons virtuels.

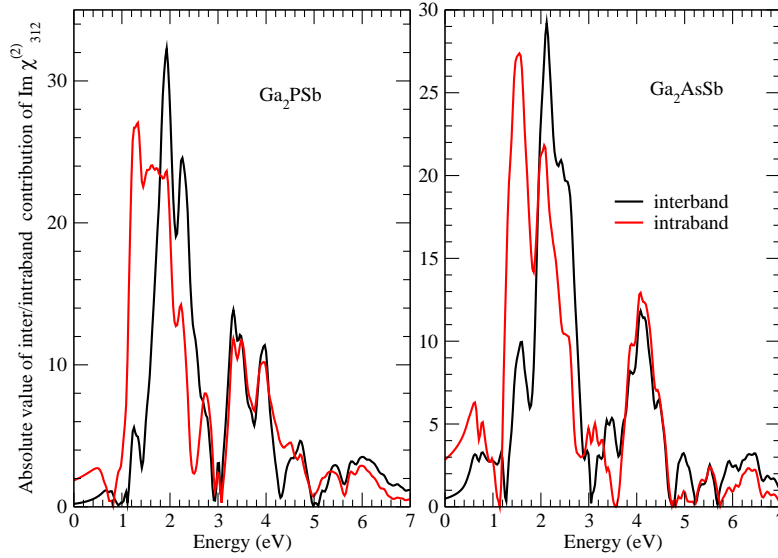


FIG. 5.13: Représentation graphique de la valeur absolue des contributions inter et intrabande pour la composante $\chi_{312}^{(2)}$.

L'analyse des contributions intrabandes et interbandes de $\text{Im}\chi^{(2)}(-2\omega, \omega, \omega)$ dans les figures (5.11) et (5.12) montre que le signe de la contribution interbande et intrabande pour le Ga_2PSb et le Ga_2AsSb est comparable aux ceux des composés chalcopyrites de type ABC_2 comme le ZnGeP_2 [31], et plus précisément avec quelques anomalies dans la distribution de ses contributions comme dans le cas du CdGeAs_2 et CdSiAs_2 [31]. La valeur absolue des termes constituant les transitions intrabandes est toujours plus grande que celles des transitions interbandes ; c'est à dire que la SHG totale qui en résulte est positive. Toutefois, selon les travaux d'Aspnes [31], le choix des coordonnées du système et plus des positions des cations et des anions dans la maille unitaire peut

influencer sur le signe des contributions inter et intrabandes. Enfin, pour une utilisation optimale pour les deux composés (Ga_2PSb et le Ga_2AsSb), un choix du cas de la dégénérescence ($\omega_1 = \omega_2$), la composante $\chi_{312}^{(2)}$ est la plus dominante. Les contributions inter et intraband semble donner une parfaite compensation,

$$\frac{2\omega}{c}n(2\omega) = 2\frac{\omega}{c}n(\omega) \quad (5.37)$$

donnant ainsi lieu à la réalisation de la condition d'accord de phase, et cela, comme il est montré dans la figure (5.13) donnant la valeur absolue des ces contributions

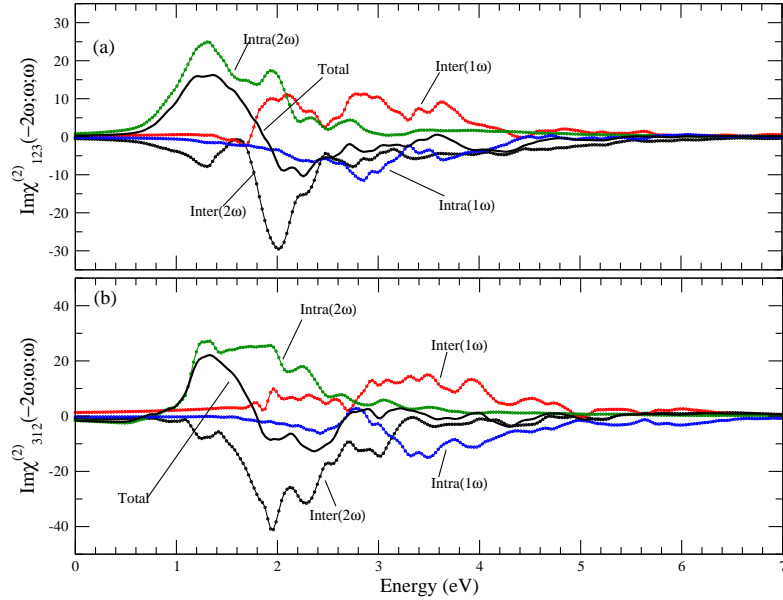


FIG. 5.14: Partie imaginaire de la susceptibilité calculée (a) $Im\chi_{123}^{(2)}(-2\omega; \omega; \omega)$ et (b) $Im\chi_{312}^{(2)}(-2\omega; \omega; \omega)$ avec les spectres représentant la contibution intra-(2ω)/(ω) et inter-(2ω)/(ω) bande. Le tout est multiplié par 10^{-7} , en unités esu, cas du Ga_2PSb

La dépendance du SHG à la fréquence ω

Afin de mieux comprendre l'origine de l'ampleur relative des contributions intra-et interbandes, nous considérons maintenant la dépendance de la partie imaginaire à la fréquence $\hbar\omega$ ($\hbar = e = m = 1$ dans notre cas on prend l'unité atomique) représentée dans les figures (5.14) et (5.15). Premièrement, il serait utile de mentionner une autre fois que les courbes du SHG pour les composantes 123 et 312 sont très similaires même si elles sont différentes dans les détails de leurs structures fines. Cela n'est pas très surprenant car ces composés sont initialement formés par un procédé de substitution chimique à partir d'une cellule Zinc Blende, où ces dernières (123 et 312) sont égales.

La structure dans $Im\chi_{ijk}^{(2)}(\omega)$ pourrait être comprise à l'aide de la structure de $\varepsilon_2(\omega)$. Contrairement aux spectres de l'optiques linéaires, les caractéristiques du SHG sont très

difficiles à identifier à partir de la structure de bande en raison de la présence du terme 2ω en plus de ω . Toutefois, nous pouvons utiliser des spectres de l'optique linéaire afin d'identifier les différentes résonances induites dans les spectres du SHG. Comme on peut le voir sur les figures (5.14) et (5.15), les propriétés optiques non linéaires sont plus sensibles aux petits changements dans la structure de bande que les propriétés optiques linéaires. Ainsi, toute l'anisotropie dans la partie linéaire des propriétés optiques est renforcée dans les spectres non linéaires. La contribution totale de la génération de seconde harmonique est nulle au-dessous de la moitié du gap.

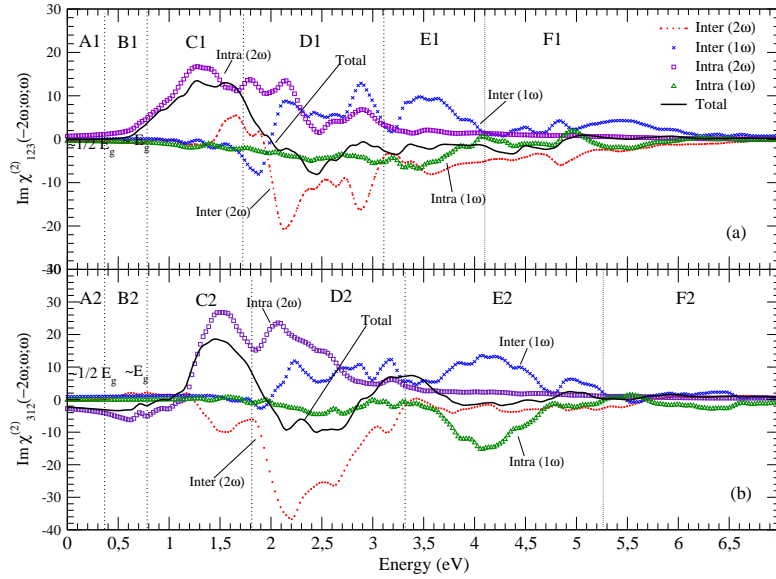


FIG. 5.15: Partie imaginaire de la susceptibilité calculée (a) $Im\chi_{123}^{(2)}(-2\omega; \omega; \omega)$ et (b) $Im\chi_{312}^{(2)}(-2\omega; \omega; \omega)$ avec les spectres représentant la contibution intra(2 ω)/(ω) et inter(2 ω)/(ω) bande. Le tout est multiplié par 10^{-7} , en unités esu, cas du Ga_2AsSb

La première structure dans $Im\chi_{123}^{(2)}(-2\omega; \omega; \omega)$ ($Im\chi_{312}^{(2)}(-2\omega; \omega; \omega)$) entre 0.61-2.44 (0.61-3.0) eV est principalement formée de la résonance 2ω et trouve sont origine à partir de la première structure de $\epsilon_2(\omega)$. La deuxième structure entre 2.45 - 3.96 (2.45-4.90) eV est associé aux interférences entre les termes de résonances ω et 2ω est associés à la haute structure dans $\epsilon_2(\omega)$. La dernière structure est principalement dûe à la résonance 2ω et associé à la queue de $\epsilon_2(\omega)$.

Puisque nos composés sont constitués essentiellement d'un alliage de composés parents de la famille III-V, proprement dit des alliages : GaAs, GaSb et GaP, il est tout à fait naturel de faire une étude comparative avec ces derniers. Les études sur le GaAs, GaP et le GaSb dans [32, 33] ont montré que ces derniers possèdent de bonnes propriétés non linéaires. Ainsi, la composition ternaire de ces alliages sur les figures (5.18) et (5.15) montre bien que l'allure de la partie imaginaire totale de la susceptibilité de seconde harmonique $Im\chi_{123}^{(2)}(-2\omega; \omega; \omega)$ est plutôt proche de celle du GaP et du GaAs que

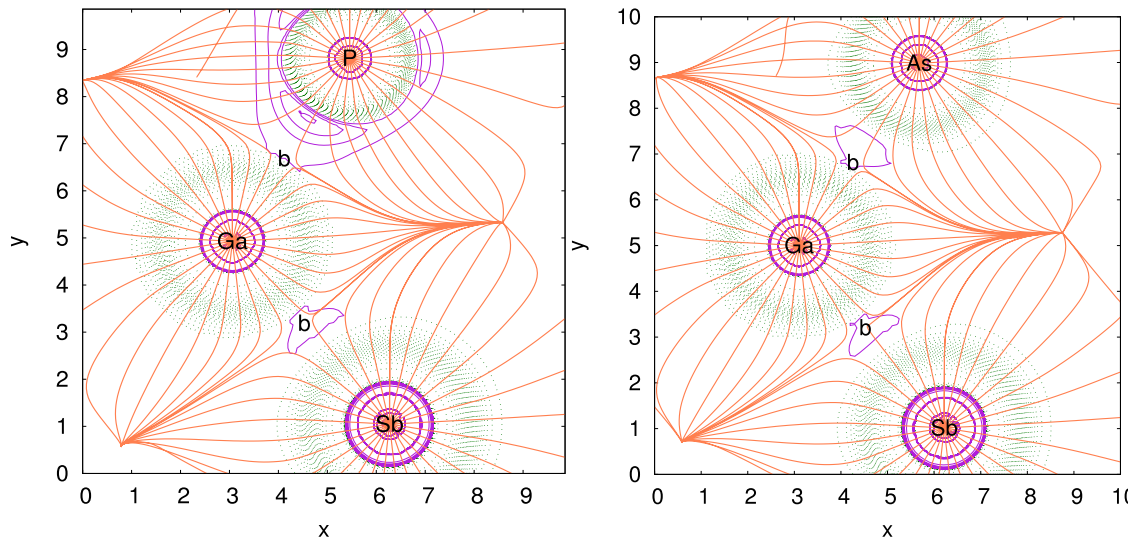


FIG. 5.16: Contour du laplacien de la densité électronique dans un plan contenant les trois atomes non-équivalent du Ga₂PSb (à gauche) et du Ga₂AsSb (à droite). Les contours de laplacien négatifs sont indiqués aussi en (violet) quand aux contours de Laplacien positifs son en lignes (vert).

du GaSb. Certainement, il existe une relation entre l'hyperpolarisabilité $\chi^{(2)}$, les transitions électroniques entre la bande de valence et de conduction, et le transfert de charge. Toutes ces caractéristiques sont impliquées dans la réponse de l'optique non linéaire. Une simple représentation de la densité de charge (figure (4.14)) montre bien que le transfert de charge est constitué dans sa majorité du transfert des électrons de l'atome *Ga* vers l'atome *P* dans le Ga₂PSb et de l'atome *Ga* vers l'atome *As* dans le composé Ga₂AsSb.

Ainsi que pour les contributions intra- $(2\omega)/(\omega)$ et inter- $(2\omega)/(\omega)$ bande les spectres donnés sur les figures (5.19 et 5.20) des composés de GaP sont très comparables à celui du Ga₂P Sb et celui du GaAs est très semblable à celui du Ga₂As Sb.

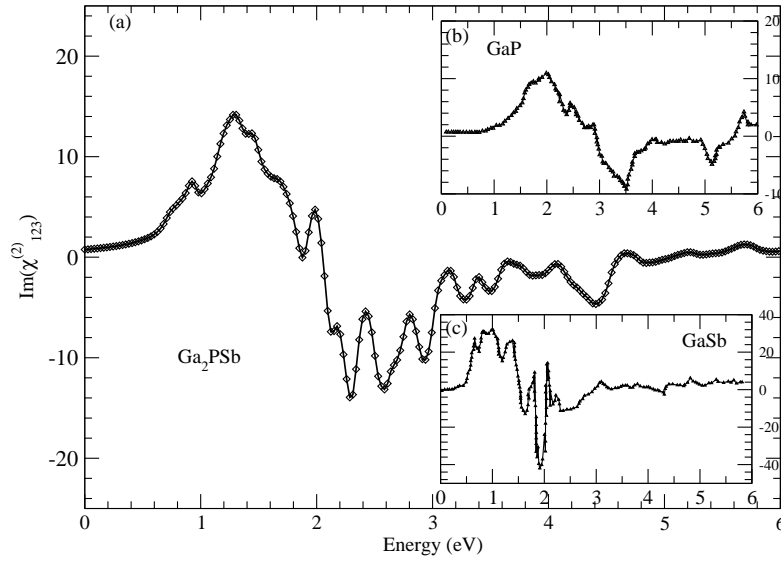


FIG. 5.17: Calcul de la partie imaginaire Totale $\text{Im}\chi_{123}^{(2)}(-2\omega; \omega; \omega)$ (a) calculée (b) pour le GaP et (c) pour le GaSb. Le tout est multiplié par 10^{-7} , en unités esu.

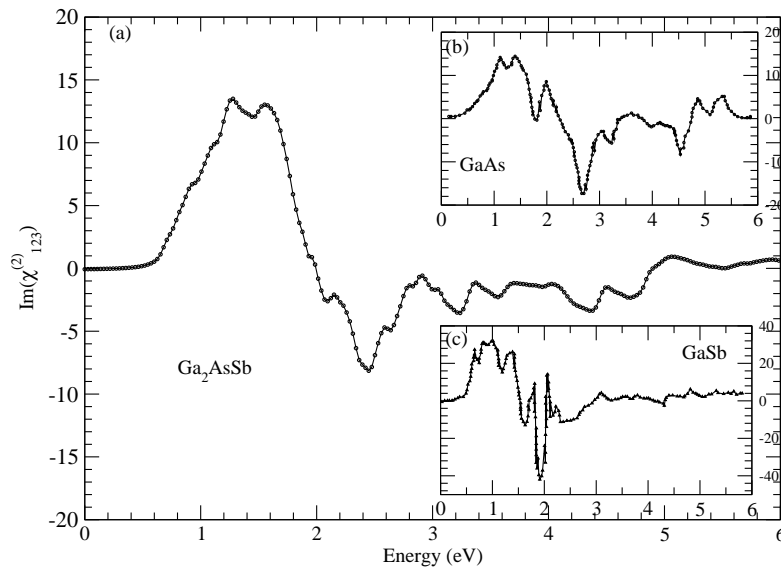


FIG. 5.18: calcul de la partie imaginaire Totale $\text{Im}\chi_{123}^{(2)}(-2\omega; \omega; \omega)$ (a) calculée (b) pour le GaAs et (c) pour le GaSb. Le tout est multiplié par 10^{-7} , en unités esu.

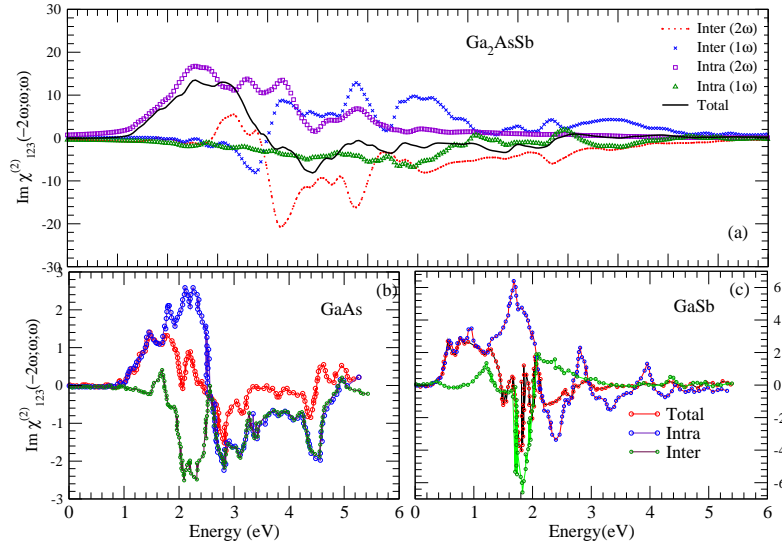


FIG. 5.19: Partie imaginaire de la susceptibilité $\chi_{123}^{(2)}(-2\omega; \omega; \omega)$ du Ga₂AsSb en comparaison avec celle du (b) GaAs et le (c) GaSb, tirées de la référence [32], avec les spectres représentant la contibution intra- $(2\omega)/(\omega)$ et inter- $(2\omega)/(\omega)$ bande. Le tout est multiplié par 10^{-7} , en unités esu.

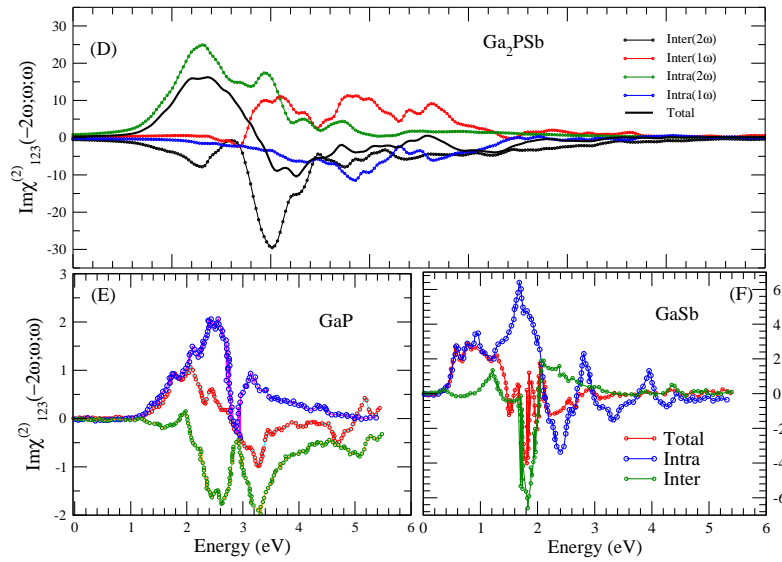


FIG. 5.20: Partie imaginaire de la susceptibilité $\chi_{123}^{(2)}(-2\omega; \omega; \omega)$ du Ga₂PSb en comparaison avec celle du (E) GaP et le (F) GaSb, tirées de la référence [32], avec les spectres représentant la contibution intra- $(2\omega)/(\omega)$ et inter- $(2\omega)/(\omega)$ bande. Le tout est multiplié par 10^{-7} , en unités esu.

Bibliographie

- [1] Ali Hussain Reshak, PhD thesis, Indian Institute of Technology-Roorkee-India 2005.
- [2] H. Z Tributsch, *Naturforsch A* **32A**, (1977) 972.
- [3] Anna Delin, *Optics Communications* **167**, (1999) 105–109.
- [4] W. R. L. Lambrecht and S. N. Rashkeev, *Phys. stat. sol. (b)* **217**, (2000) 599.
- [5] Ali Hussain Reshak, S. Auluck, I.V. Kityk, *Current Opinion in Solid State & Materials Sciences* **12**, (2009) 14–18 .
- [6] **T. Ouahrani**, H. A. Reshak, A. Otero-de-la-Roza, M. Mebrouki, V. Luaña, R. Khenata and B. Amrani, *Eur. Phys. J. B* **72**, (2009) 361–366.
- [7] **T. Ouahrani**, A. Otero-de-la-Roza, R. Khenata, V. Luaña and B. Amrani *Comput. Mater. Sci*, **47** (2010) 655–659
- [8] A.H. Reshak, **T. Ouahrani**, R. Khenata, A. Otero-de-la-Roza, V. Luaña, H. Baltache, *Comput. Mater. Sci*, (2010) (doi :10.1016/j.commatsci.2010.10.026)
- [9] **T. Ouahrani**, A. Otero-de-la-Roza, A. H. Reshak, R. Khenata, H. I. Faraoun, B. Amrani, V. Luaña, M. Mebrouki *Physica B : Condensed Matter* **405**, (2010) 3658–3664
- [10] **T. Ouahrani**, H. A. Reshak, R. Khenata, B. Amrani, M. Mebrouki, A. Otero-de-la-Roza and V. Luaña, *J. Solid State Chem.* **183**, (2010) 46–51 ; *Physical Inorganic Chemistry* **41**, Issue 15 , Pages - (April 13, 2010).
- [11] A. H. Reshak, *Physica B.* **369**, (2005) 243–253.
- [12] Daniel S. Chemla, International Conference on chalcopyrite semiconductors, Bath. U.K., november (1973).
- [13] N. Bloembergen, *Nonlinear. Optics* (Benjamin, New York) (1965).
- [14] D. A. Kleinman, *Laser Handbook*, édité par F. T. Arcchi et E. O. Schulz-Dubois (North-Holland, amsterdam), (1972).
- [15] J. Ducuing and C. Fytzanis, *Optical Properties of Solids*, édité par F. Atelès (North-Holland, amsterdam), (1972).
- [16] S. H. Wemple and M. Di Domenico Jr, *Applied Solid State Science*, vol **2**, édité par R. Wolfe (Academic Press, New York) (1972), p 246.
- [17] D. E. Aspnes *Phys. Rev. B* **6**, (1972) 4648.
- [18] C. Fytzanis and J. Ducuing, *C. R. Hebd. Séan. Acad. Sci. Paris* **266B**, (1986) ; *Phys. Rev.* **178**, (1969) 1218.
- [19] J. C. Phillips, *Rev. Mod. Phys.* **42**, (1970) 317.

Bibliographie

- [20] J. A. Van Vechten, *Phys Rev.* **182**, (1969) 891.
- [21] D. A. Kleinman, Nonlinear dielectric polarization in optical media, *Phys. Rev.* **126**, (1962) 1977–1979
- [22] J. L. P. Hughes and J. E. Sipe. *Phys. Rev. B*, **53**, (1996) 10751.
- [23] J.E. Sipe, E. Ghahramani, *Phys. Rev. B* **48**, (1993) 11705.
- [24] C. Ambrosch-Draxl and J. O. Sofo, Arxiv. : cond-mat/0402523.
- [25] S. Scandolo and F. Bassani. *Phys. Rev B* **44**, (1991) 8446,
- [26] X. Gonze, J. M. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, G. M. Rignanese, L. Sindic, M. Verstrate, G. Zerah, F. Jollet, M. Torrent, A. Roy, M. Mikami, P. Ghosez, J. Y. Raty and D. C. Allan, *Computational Materials Science* **25**, (2002) 478.
- [27] D.A. Kleinman, *Phys. Rev.* **126**, (1962) 1977.
- [28] **T. Ouahrani**, A. H. Reshak, R. Khenata, H. Baltache, B. Amrani, and A. Bouhema-dou, *Phys. Status Solidi B*, (2010) DOI 10.1002/pssb.200945463
- [29] J.E. Sipe, E. Ghahramani, *Phys. Rev. B* **48**, (1993) 11705.
- [30] C. Aversa, J.E. Sipe, *Phys. Rev. B* **52**, (1995) 14636.
- [31] S. N. Rashkeev, S. Limpijumnong and W. R. L. Lambrecht, *Phys. Rev. B* **59**, (1998) 2737
- [32] A. H. Reshak, *Eur. Phys. J. B* **47**, (2005) 503–508.
- [33] A.I. Shkrebtii, J.L.P. Hughes, J.E. Sipe, O. Pulci , *Thin Solid Films* **313–314**, (1998) 574–578.

6 Étude des propriétés élastiques et thermiques

Les variations en température des propriétés d'un cristal peuvent être décrites au moyen des vibrations de réseau quantifiées (les phonons). Ces vibrations prennent la forme de modes collectifs qui se propagent dans le matériau. De telles vibrations du réseau peuvent être considérées comme des ondes acoustiques, et leur vitesse de propagation est celle du son dans le matériau. Pour pouvoir décrire ces effets on considère le modèle de Debye, ce modèle décrit d'abord les vibrations du cristal comme des ondes élastiques dans un milieu continu, et ensuite il a été immédiatement reformulé par Born et von Kàrmàn [1] pour étudier ces vibrations comme un cas particulier de la dynamique des réseaux. En vertu de ce modèle, il est primordial de commencer par étudier les propriétés macroscopiques comme l'élasticité pour pouvoir soulever le problème de l'étude des propriétés thermiques à partir d'une base plus rigoureuse.

6.1 Calcul des Propriétés Élastiques

6.1.1 la méthode de Catti

La réponse linéaire d'un cristal élastique de symétrie arbitraire à une déformation infinitésimale est déterminée par les constantes élastiques [2,3,4]. Ces derniers forment un tenseur de rang quatre, qui peut être réduit à une matrice 6×6 . En tenant compte de la symétrie des directions de la déformation ainsi qu'en utilisant la notation de Voigt [2, 3], et, selon le principe de Neumann, la symétrie particulière d'une cellule cristalline peut imposer des restrictions supplémentaires sur les éléments de la matrice élastique. Puisque nos chalcopyrites appartiennent au groupe d'espace de symétrie de type $I\bar{4}2d$ (D_{2d}^{12}), avec la classe de Laue $4\bar{2}m$; le tenseur des constantes élastiques prend la forme suivante : [2] :

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix}. \quad (6.1)$$

Un certain nombre de méthodes a été proposé dans la littérature pour le calcul *ab-initio* des modules élastiques [5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 14]. L'approche que nous avons suivi en premier temps est basée sur l'ouvrage de M. Catti [11]. La déformation infinitésimale

6 Étude des propriétés élastiques et thermiques

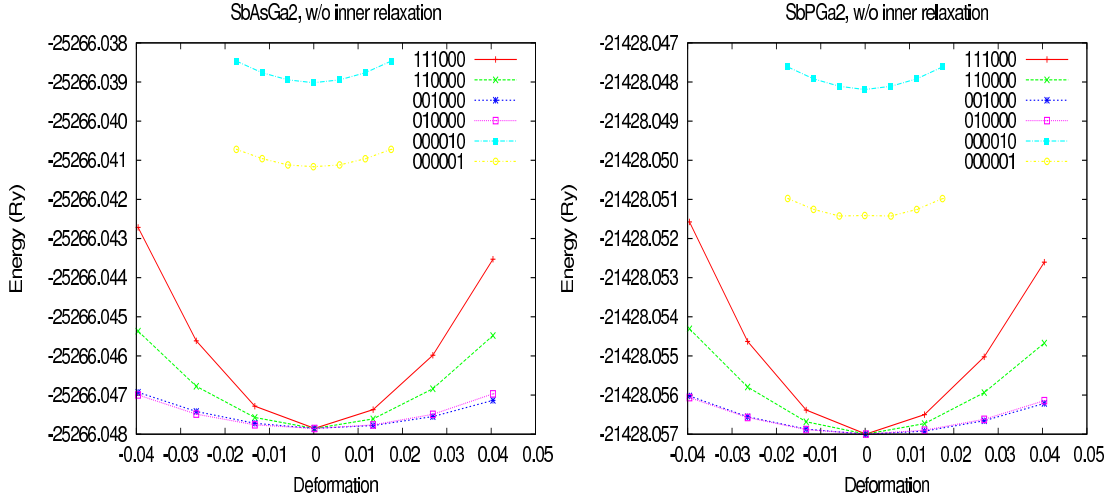


FIG. 6.1: Variation de la déformation appliquée en fonction de l'énergie fondamentale des chalcopyrites SbAsGa_2 et SbPGa_2 (Méthode de Catti).

TAB. 6.1: Déformations de la maille quadratique utilisées pour le calcul des constantes élastiques.

Strained cell	ϱ	Strain (η)	$d^2 E/d\varrho^2$
$(a+\delta, a+\delta, \frac{c+c\delta}{a}, 90, 90, 90)$	$\frac{(a+\delta)^2}{a^2} - 1$	$(\frac{\varrho}{2}, \frac{\varrho}{2}, \frac{c\varrho}{2a}, 0, 0, 0)$	$\frac{1}{4}(C_{11}+C_{12}) + \frac{1}{8}C_{33} + \frac{1}{2}C_{13}$
$(a+\delta, a+\delta, c, 90, 90, 90)$	$\frac{(a+\delta)^2}{a^2} - 1$	$(\frac{\varrho}{2}, \frac{\varrho}{2}, 0, 0, 0, 0)$	$\frac{1}{4}(C_{11} + C_{12})$
$(a, a, \frac{c+c\delta}{a}, 90, 90, 90)$	$\frac{(c+\delta)^2}{c^2} - 1$	$(0, 0, \frac{\varrho}{2}, 0, 0, 0)$	$\frac{1}{8}C_{33}$
$(a, a+\delta, c, 90, 90, 90)$	$\frac{(a+\delta)^2}{a^2} - 1$	$(0, \frac{\varrho}{2}, 0, 0, 0, 0)$	$\frac{1}{8}C_{11}$
$(a, a, c, 90, 90 + \delta, 90)$	$\sin \delta$	$(0, 0, 0, 0, \varrho, 0)$	C_{44}
$(a, a, c, 90, 90, 90 + \delta)$	$\sin \delta$	$(0, 0, 0, 0, 0, \varrho)$	C_{66}

est représentée *via* le Lagrangien du tenseur des déformations [15], η , défini comme suit :

$$2\eta = \mathbf{R}^T (\mathbf{G}' - \mathbf{G}) \mathbf{R}, \quad (6.2)$$

où \mathbf{R} est la matrice de transformation cristallographique dans la base cartésienne. \mathbf{G}' et \mathbf{G} sont respectivement les tenseurs métriques des états déformés et non déformés. La matrice \mathbf{R} dans un système tétragonal prend la forme simple suivante :

$$\mathbf{R} = \begin{pmatrix} 1/a & 0 & 0 \\ 0 & 1/a & 0 \\ 0 & 0 & 1/c \end{pmatrix}. \quad (6.3)$$

TAB. 6.2: Constantes élastiques, C_{ij} , des chalcopyrites SbAsGa_2 et SbPGa_2 . à partir des quelles nous calculons : le Bulk (G_{VRH}), le module de cisaillement (B_{VRH}) dans l'approximation de Voigt-Reuss-Hill, le facteur de Poisson (σ) et le module de Young (Y) toutes les grandeurs sont en GPa, sauf le coefficient de Poisson, .

Ce travail [13]	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}
SbPGa_2	96.94	38.52	40.94	92.32	33.30
SbAsGa_2	85.89	35.21	36.19	83.74	22.77
	C_{66}	B_{VRH}	G_{VRH}	σ	Y
SbPGa_2	52.40	58.55	33.90	0.25735	85.25
SbAsGa_2	23.01	52.30	23.55	0.30422	61.43

L'énergie de déformation est liée à la forme quadratique associée à la matrice symétrique C . Elle est donnée dans la notation de Voigt par :

$$\frac{E}{V} = \frac{1}{2} C_{ij} \eta_i \eta_j, \quad (6.4)$$

où V est le volume du cristal non déformé, ainsi la notation d'Einstein est appliquée aux indices du tenseur.

Grâce à l'élaboration d'un nouveau *script* dans le langage AWK [13], une sélection adéquate des déformations a été choisie, et cela pour forcer le système à considérer toutes les symétries cristallographiques possibles. Le coût du calcul de l'énergie totale est donc réduit au minimum. Pour la symétrie quadratique de nos chalcopyrites, nous avons sélectionné les déformations données dans le tableau (6.1). Pour chacune de ces déformations, sept géométries ont été calculées. Les énergies E_i sont ensuite ajustées en fonction de la coordonnée de la déformation ϱ_i en utilisant le polynôme :

$$E(\varrho) = c_0 + c_2(\varrho - \varrho_0)^2 + c_3(\varrho - \varrho_0)^3 + c_4(\varrho - \varrho_0)^4, \quad (6.5)$$

Ainsi la dérivée seconde E''_i est calculée pour chaque déformation i . Les cinq valeurs de E''_i sont insérées dans le système d'équation du tableau (6.1), et, les constantes élastiques sont obtenues par résolution de systèmes d'équations linéaires. L'énergie de relaxation des positions des atomes dans la cellule, le *inner strain*, représente une petite partie de la valeur globale des constantes élastiques [12]. Nous tenons à ajouter que, dans chaque calcul, nous avons pris en compte l'évaluation de ce *inner strain*, en faisant une optimisation du paramètre interne u (Relaxation).

6.1.2 La méthode de Mehl

Afin de déterminer les constantes élastiques d'un cristal à l'aide du calcul de l'énergie totale, on déforme la maille élémentaire en changeant le vecteur du réseau de Bravais de la cellule unitaire non déformée $\mathcal{R} = (\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c})$ en une autre déformée $\mathcal{R}' = (\mathbf{a}', \mathbf{b}', \mathbf{c}')$ et cela en utilisant une matrice de contrainte $\hat{\delta}$:

$$\mathcal{R}' = \mathcal{R} \cdot \begin{pmatrix} 1 + \delta_1 & \frac{1}{2}\delta_6 & \frac{1}{2}\delta_5 \\ \frac{1}{2}\delta_6 & 1 + \delta_2 & \frac{1}{2}\delta_4 \\ \frac{1}{2}\delta_5 & \frac{1}{2}\delta_4 & 1 + \delta_3 \end{pmatrix}. \quad (6.6)$$

En raison de la symétrie de nos chalcopyrites ; nous avons sélectionné six matrices de contrainte pour être appliquées. Les δ_i correspondant à chaque matrice sont donnés dans le tableau (6.3) . En fait, il existe un grand nombre de méthodes *ab-initio* dans la littérature pour le calcul du module d'élasticité [5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 14]. Dans cette section, nous adoptons une approche fondée sur les travaux de Mehl [7, 8].

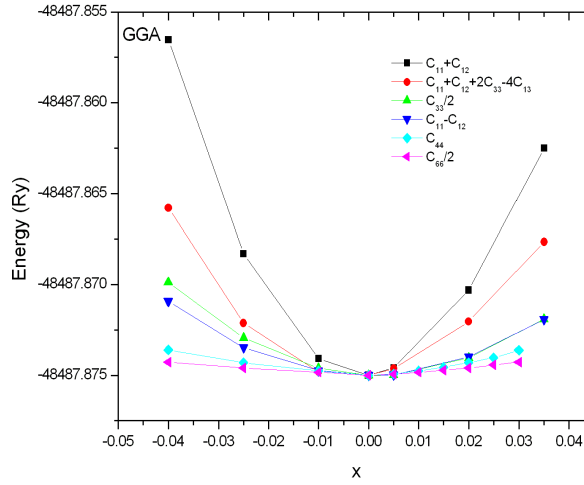


FIG. 6.2: Variation de l'énergie fondamentale en fonction de la déformation appliquée du composé AgGaSe_2 (Méthode de Mehl).

En général, les déformations dues aux contraintes δ_i ont tendance à abaisser la symétrie de la cellule cristalline ; ce qui augmente par la suite le nombre de degrés de liberté, qui doivent être réduits au minimum. Les Déformations de 4 à 6 du tableau (6.3), par exemple, ont quatre atomes positionnés en coordonnées internes dans la cellule unitaire, qui ne sont pas fixés par la symétrie du cristal.

Remarque L'utilisation des deux méthodes : Catti et Mehl, conduit aux mêmes résultats, pour cette raison, nous avons tenu à ne donner que les modules élastiques du AgGaSe_2 calculés par la méthode de Mehl. Toutefois, il est souhaitable de souligner que dans la section (6.1.1) on utilise le peu de déformations possible et que chaque déformation maintient le plus possible toutes les opérations symétriques du système, donc cette méthode est coûteuse du point de vue temps de calcul, mais plus *précise*. La deuxième est simple ; elle ne tiens pas plus en avantage des opérations de symétrie si on la compare à la première. Aussi, le point avec zéro déformation $\delta = 0$, n'est pas inclu avec les autres déformations, car une petite erreur due à une déformation peut

TAB. 6.3: Contraintes de déformation utilisés pour le calcul des constantes élastiques par la méthode de Mehl (cas du AgGaSe₂)

Strains	Parameters	$\Delta E/V$
1	$\delta_1 = \delta_2 = \varrho$	$(C_{11} + C_{12})\varrho^2 + O[\varrho^3]$
2	$\delta_1 = \delta_2 = \varrho$ $\delta_3 = \frac{-\varrho(2+\varrho)}{(1+\varrho)^2}$	$(C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13})\varrho^2 + O[\varrho^3]$
3	$\delta_3 = \varrho$	$C_{33}\varrho^2/2 + O[\varrho^3]$
4	$\delta_1 = \left[\frac{(1+\varrho)}{(1-\varrho)}\right]^{1/2} - 1$ $\delta_2 = \left[\frac{(1-\varrho)}{(1+\varrho)}\right]^{1/2} - 1$	$(C_{11} - C_{12})x^2 + O[\varrho^4]$
5	$\delta_4 = \delta_5 = \varrho$ $\delta_3 = \varrho^2/4$	$C_{44}\varrho^2 + O[\varrho^4]$
6	$\delta_6 = \varrho$ $\delta_1 = (1 + \frac{\varrho^2}{4})^{1/2} - 1$ $\delta_2 = (1 + \frac{\varrho^2}{4})^{1/2} - 1$	$C_{66}\varrho^2/2 + O[\varrho^4]$

engendrer un saut dans le calcul de l'énergie fondamentale du système.

Pour le AgGaSe₂ (voir le tableau (6.2)), nos résultats (C_{ij}) [16] sont en bonne accord avec les données expérimentales ; en particulier si l'on considère les différences importantes observées entre les mesures effectuées par la méthode des vitesses ultrasonique des ondes [17] et la diffusion inélastique de neutrons [19]. En particulier, nos constantes de cisaillement (C_{44} et C_{66}) ne semblent pas être trop éloignés du reste des constantes élastiques. Les constantes élastiques calculées pour le SbPGa₂ et le SbAsGa₂ [13] sont données dans le tableau (6.4). L'étude des chalcopyrites ayant un anion (plus précisément, un anion du groupe VI) dans la multiplicité de haut sites de la structure chalcopyrite abondent. Toutefois, à notre connaissance, il n'y a pas de résultats expérimentaux ou théoriques concernant les propriétés mécaniques de ces deux chalcopyrites. Pour tous nos calculs, l'énergie de déformation est définie positive ; comme le prouve la réalisation des critères de stabilité de Born [18] :

$$C_{11} > |C_{12}|, \quad (C_{11} + C_{12}) C_{33} > 2C_{13}^2, \quad (6.7)$$

$$C_{44} > 0, \quad C_{66} > 0.$$

Afin de vérifier la cohérence de la relaxation effectuée pour l'obtention des constantes élastiques, nous pouvons comparer le module d'élasticité isostatique ("bulk modulus" en anglais) donné dans le tableau (4.3) avec ceux calculés via les C_{ij} par l'approche de Voigt (hypothèse de déformation uniforme) [20, 21],

$$B_V = \frac{1}{9} (2C_{11} + C_{33} + 2C_{12} + 4C_{13}) \quad (6.8)$$

ainsi que par celui de Reuss (contrainte uniforme) [24], qui se trouve être normalement équivalentes pour l'étude d'un cristal en volume.

TAB. 6.4: Constantes élastiques C_{ij} en GPa, du chalcopyrite AgGaSe₂.

	C_{11}	C_{33}	C_{44}	C_{66}	C_{12}	C_{13}
Ce travail	74.95	59.57	30.10	21.62	41.03	43.03
Expt Ref [17]	89.8	58.0	21.7	13.3	65.7	45.1
Expt Ref [19]	80.1	70.7	21.2	24.7	51.6	52.6
Theo Ref [22]	92	70	26	17	60	56
Theo Ref [23]	86.4	72.4	20.3	25.3	55.2	52.9

Ref. [17] : Mesures de vitesse des ondes ultrasons (Ultrasonic wave velocity measurements),

Ref. [19] : Diffusion inélastique des neutrons (Inelastic neutron scattering),

Ref. [22] : Norm-conserving pseudopotentials, LDA,

Ref. [23] : Ultrasoft pseudopotentials, GGA.

 TAB. 6.5: Calcul des bulk (B_R) et (B_V) dans l'approximation de Voigt-Reuss-Hill, du facteur de Poisson (σ), du module de Young (Y), du rapport (B/G), des facteurs d'anisotropie (α_1, α_2) et de la température de fusion (T_m)

	B_R (GPa)	B_V (GPa)	σ	Y (GPa)	B/G	α_1	α_2	T_m (K)
SbPGa ₂	58.5486	58.55	0.25735	85.25	1.753	0.89858	1.01054	783 ± 500
SbAsGa ₂	52.2978	52.30	0.30422	61.43	1.721	1.1400	1.5736	737 ± 500
AgGaSe ₂	51.52	50.89	0.325	53.68	2.53	1.77	0.72	670 ± 500

$$B = B_R = \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2}{C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}} \quad (6.9)$$

Nous pouvons remarquer que la marge [B_R, B_V] est constante et faible, d'autre part, lorsque le calcul est indépendant de B la gamme d'erreur est très petite. Ceci peut être vu comme une estimation très conservatrice de l'erreur dans nos constantes élastiques. Les approximations de Voigt et de Reuss fournissent, en effet, une estimation du comportement élastique d'un matériau isotrope pour le cas d'un échantillon polycristallin. Un tel milieu aurait un cisaillement simple et constant, G , majoré par

$$G_V = \frac{1}{15} (2C_{11} + C_{33} - C_{12} - 2C_{13} + 6C_{44} + 3C_{66}) \quad (6.10)$$

et minoré par

$$G_R = 15 / (8s_{11} + 4s_{33} - 4s_{12} - 8s_{13} + 6s_{44} + 3s_{66}) \quad (6.11)$$

où $s = C^{-1}$. Nous pouvons voir aussi que la gamme de G est grande par rapport à la valeur réelle du module de cisaillement. Quoi qu'il en soit, les limites de Voigt et Reuss peuvent être en moyenne, proposées par Hill [25], pour produire une estimation du module de cisaillement d'un polycristal.

TAB. 6.6: Vitesses du son d'un système quadratique quand le vecteur de polarisation est parallèle à [001] et [100]

<i>Propagation parallèle à [001]</i>		
Vitesses de propagation	Vecteur de polarisation	Nature de l'onde
$c_{\parallel} = \sqrt{C_{33}/\rho}$	[100]	Longitudinal
$c_{\perp} = \sqrt{C_{44}/\rho}$	[010]	Transversale
$c_{\perp} = \sqrt{C_{44}/\rho}$	[001]	Transversale
<i>Propagation parallèle à [100]</i>		
Vitesses de propagation	Vecteurs de polarisation	Nature de l'onde
$c_{\parallel} = \sqrt{C_{11}/\rho}$	[100]	Longitudinal
$c_{\perp} = \sqrt{C_{66}/\rho}$	[010]	Transversale
$c_{\perp} = \sqrt{C_{44}/\rho}$	[001]	Transversale

$$B_{VRH} = \frac{1}{2}(B_V + B_R), \quad (6.12)$$

$$G_{VRH} = \frac{1}{2}(G_V + G_R). \quad (6.13)$$

Ces valeurs peuvent être utilisées pour déterminer le coefficient de Poisson¹ : $\sigma = (3B - 2G)/(6B + 2G)$, estimé pour nos composés dans l'éventail habituel des matériaux ioniques plutôt que dans celui des matériaux covalents [21]. Le module de Young ou module d'élasticité (longitudinale) ou encore module de traction, constante reliant la contrainte de traction (ou de compression) et la déformation du matériau isotrope soit $Y = 9BG/(3B + G)$. Finalement les coefficients de Lamé peuvent être déduites facilement comme suite

$$\lambda = \frac{\sigma Y}{(1 + \sigma)(1 - 2\sigma)}, \quad (6.14)$$

$$\mu = \frac{Y}{2(1 + \sigma)}. \quad (6.15)$$

Nos résultats montrent bien que le SbPGa₂ est légèrement plus dur² que le SbAsGa₂, avec un Bulk, un module de cisaillement et un module de Young plus grands. Les coefficients de Poisson des les deux systèmes reste proche de la valeur de Cauchy, 0.25. Selon le critère de Pugh [26], un matériau est fragile si le rapport B/G est inférieur ou égale

¹Le coefficient de Poisson fait parti des constantes élastiques. Il est compris entre -1 et 0.5. Les valeurs expérimentales obtenues dans le cas d'un matériau parfaitement isotrope sont très proches de la valeur théorique (1/4). Pour un matériau quelconque, on obtient en moyenne 0.3. Il existe également des matériaux à coefficient de Poisson négatif : on parle alors parfois de matériaux auxétiques.

²Soyons un peu prudent, la dureté (the hardness) est une propriété très complexe, la cause est que cette dernière est plutôt macroscopique que microscopique est peu être mieux explique avec le module de cisaillement G qu'avec le bulk B .

TAB. 6.7: Densité moléculaire (ρ) et vitesses de propagation longitudinal et transversale (v_l, v_t) calculées dans la phase chalcopyrite

Propagation parallèle à [001]	ρ (g/cm^3)	$v_l^{[100]}$ (m/s)	$\bar{c}_l^{[010]}$ (m/s)	$\bar{c}_l^{[001]}$ (m/s)
SbPGa ₂	3.33	5265.34	3162.28	3162.28
SbAsGa ₂	3.32	5022.24	2618.87	2618.87
AgGaSe ₂	3.60	4067.83	2891.56	2891.56
Propagation parallèle à [100]	ρ (g/cm^3)	$v_l^{[100]}$ (m/s)	$\bar{c}_l^{[010]}$ (m/s)	$\bar{c}_l^{[001]}$ (m/s)
SbPGa ₂	3.33	5395.47	3966.83	3162.28
SbAsGa ₂	3.32	5086.31	2632.63	2618.87
AgGaSe ₂	3.60	4562.84	2450.63	2891.56

à 1.75. Notre investigation montre que la valeur de B/G se trouve aussi bien dans la limite de la fragilité que de la ductibilité. De tels comportement peuvent être connectés indirectement à l'anisotropie élastique. Les valeurs calculées des facteurs anisotropes $\{\alpha_1, \alpha_2\} = \{2C_{44}/(C_{11} - C_{12}), C_{66}/C_{44}\}$ observées prévoient que les valeurs de facteurs d'anisotropie de nos composés s'écartent légèrement de l'unité ; ce qui signifie que ces composés sont caractérisés par une faible anisotropie. Néanmoins, le AgGaSe₂, donne un rapport B/G plus grand, suggérant qu'il est plus ductile, et, un facteur d'anisotropie assez éloigné de l'unité, montrant ainsi sa forte anisotropie. Enfin, nous pouvons fournir une prédiction de la température de fusion à l'aide de l'équation empirique ajustée par Fine *et al.* [27] :

$$(T_m/K) = 354 + 4.50[(2C_{11} + C_{33})/3 \text{ GPa}] \pm 500. \quad (6.16)$$

L'estimation de T_m donnée dans le tableau (6.5) peut être comparée avec celle signalée dans les mono cristaux dans les tableaux de Landolt-Börstein [28] ou dans la gamme de 850-1000 K comme il est indiquée dans les catalogues de plusieurs producteurs de composants non linéaires.

À partir des constantes élastiques théoriques, nous pouvons calculer les vitesses de propagation des ondes sonores dans les différentes directions du cristal et cela selon l'équation de Christoffel [29]. Pour un système quadratique on peut calculer ces vitesses comme c'est indiqué sur le tableau (6.6). Nous pouvons clairement remarquer que la plus forte densité du AgGaSe₂ induit une très faible vitesse de son. Les deux autres composés ayant des densités très comparable ont presque la même vitesse de propagation transversale, tandis que les vitesses de direction longitudinale sont peu différentes.

Après avoir calculé le module B , et le module de cisaillement Y , on peut aisément calculer la température de Debye Θ_D , qui est un paramètre fondamentalement et étroitement lié à de nombreuses propriétés physiques telles que les constantes élastiques, la chaleur spécifique et la température de fusion. A basse température, les excitations de vibrations découlent uniquement des vibrations acoustiques. Ainsi, la température de Debye calculée à partir des constantes élastiques est la même que celle déterminée à partir de mesures spécifiques. Une des méthodes standard pour calculer cette tempé-

TAB. 6.8: Températures de Debye Θ_D en k, calculées à partir des constantes élastiques

	AgGaSe ₂	SbPGa ₂	SbAsGa ₂
Ce travail	251.78	325.44	273.86
Expr [35]	220 à T=300k	-	-
Teoh [34]	210	-	-
Teoh [33]	223.1, 225.33, 225.11	-	-

rature (Θ_D) est via la moyenne des vitesses du son, \bar{c} par les équations suivantes [30] :

$$\Theta_D = \frac{h}{k_B} \left[\frac{3n}{4\pi V_a} \right]^{1/3} \bar{c} \quad (6.17)$$

où h est la constante de Planck, k_B la constante de Boltzmann et V_a est le volume atomique. La vitesse moyenne du son dans l'approche polycristalline est donnée par [31] :

$$\bar{c} = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{\bar{c}_t^3} + \frac{1}{\bar{c}_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (6.18)$$

où \bar{c}_l et \bar{c}_t sont les vitesses des ondes longitudinale et transversale, respectivement, dans un matériau isotropes elles peuvent être obtenues en utilisant le module de cisaillement Y et le module de masse B de l'équation de Navier [32] :

$$\bar{c}_l = \left(\frac{3B + 4Y}{3\rho} \right)^{1/2} \quad \text{and} \quad \bar{c}_t = \left(\frac{Y}{\rho} \right)^{1/2}. \quad (6.19)$$

Nos températures de Debye calculées sont exposées dans le tableau (6.8), comparées aux valeurs existantes dans la littérature.

6.2 Propriétés thermiques

Les phonons sont l'équivalent en mécanique quantique d'une catégorie particulière de mouvement vibratoires connus sous le nom de modes normaux de vibration en mécanique classique. Un mode normal de vibration est un mode dans lequel chaque élément d'un réseau vibre à la même fréquence. Ces modes ont une grande importance, notamment parce que tout mouvement de type vibratoire dans un solide peut être représenté comme la superposition d'un certain nombre de modes normaux de vibration de fréquences différentes (ν) : ils peuvent être compris comme les vibrations élémentaires du réseau, où chaque atome le formant peut être vue comme un oscillateur harmonique. Ainsi, l'énergie du cristal, sous l'approximation harmonique sera

6 Étude des propriétés élastiques et thermiques

sous la forme

$$E = E_0 + \sum_{j=1}^{3N} h\nu_j \left(v_j + \frac{1}{2} \right) \quad (6.20)$$

ou E_0 dépend du volume et du nombre d'atome dans le cristal, j étant l'étiquette des différents modes normaux de vibration, et v_j est un nombre quantique vibrationnel associé au mode j ($j = 0, 1, 2 \dots$). On applique le groupe canonique, tout en sous estimant d'une façon appréciable la contribution des micro états du groupe correspondant à l'état fondamental.

$$Q(N, V, T) = e^{-E_0(N, V)/k_B T} \prod_{j=1}^{3N} q_{vib, j} \quad (6.21)$$

$q_{vib, j} = (e^{-h\nu_j/2k_B T}) / (1 - e^{-h\nu_j/k_B T})$ est la fonction de partition de la vibration associée à un oscillateur harmonique [36]. Quand $N \rightarrow \infty$, la distribution de fréquence est essentiellement continue, introduisant la fonction de la densité d'état $g(\nu)d\nu$, avec un nombre de modes normaux de fréquences comprises entre ν et $\nu + d\nu$, de là on peut obtenir la fonction de Helmholtz, un calcul long mais accessible mène au résultat suivant :

$$\begin{aligned} A(N, V, T) &= -k_B T \ln Q(N, V, T) \\ &= E_0(N, V) + \int_0^\infty \left\{ \frac{1}{2} h\nu + k_B T \ln \left(e^{-h\nu/k_B T} \right) \right\} g(\nu) d\nu \end{aligned} \quad (6.22)$$

ainsi

$$A_{vib} = \int_0^\infty \left\{ \frac{1}{2} h\nu + k_B T \ln \left(e^{-h\nu/k_B T} \right) \right\} g(\nu) d\nu \quad (6.23)$$

Pour le reste des propriétés thermodynamiques, nous pouvons utiliser les relations canoniques connues

$$\begin{aligned} \text{l'énergie interne } U &= k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N, V}, \\ \text{la pression } P &= k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{N, T}, \\ \text{l'entropie } S &= k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N, V} + k_B \ln Q. \end{aligned}$$

Il est bien établi que toutes les grandeurs thermodynamiques d'un cristal peuvent être obtenues à partir de la densité d'états vibrationnels, $g(\nu)$. Il est nécessaire de tronquer la densité d'état à une fréquence donnée ν_D , soit la fréquence de coupure de Debye ; puisque le modèle de Debye associe les ondes avec des modes de vibration élastique du cristal. Ce choix est raisonnable pour étudier tous les modes possibles de vibration du cristal, et ainsi, on peut calculer la température de Debye comme suite :

$$\Theta_D = \frac{h\nu_D}{k_B} = \frac{h\bar{c}}{k_B} \left(\frac{3n_r}{4\pi V_r} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (6.24)$$

V_r étant le volume moléculaire, n_r le numéro d'atome par formule moléculaire et \bar{c} la moyenne de la vitesse de propagation du son dans le cristal. Donc de manière plus simple, l'expression de l'énergie interne de vibration peut être exprimée dans le modèle de Debye par

$$U_{vib} = \int_0^{\nu_D} \left\{ \frac{1}{2} + \frac{e^{-h\nu/k_B T}}{1 - e^{-h\nu/k_B T}} \right\} h\nu \frac{12\pi V}{\bar{c}^3} \nu^2 d\nu \quad (6.25)$$

Et après un calcul détaillé (voir ref [37]) on peut avoir la capacité calorifique \bar{C}_v à pression constante en fonction de Θ_D selon la l'équation suivante

$$\bar{C}_v = 3n_r R \left(4D(\Theta_D/T) - \frac{3\Theta_D/T}{e^{\Theta_D/T} - 1} \right) \quad (6.26)$$

Cette expression est très intéressante car elle suggère qu'il y a une loi d'états correspondant à la capacité calorifique en fonction de T . En effet, on peut définir une température réduite, $T_r = T/\Theta_D$, de sorte que, selon le modèle de Debye, toutes les substances ayant le même nombre d'atomes par la même formule, auront la même capacité calorifique pour toute valeur de T_r .

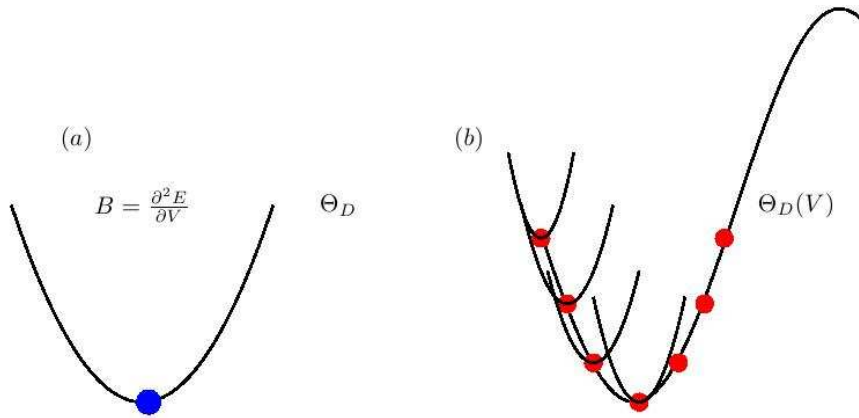


FIG. 6.3: Représentation graphique du modèle utilisé pour calculer Θ_D dans (a) cas harmonique, (b) cas quasi harmonique

Modèle quasiharmonique de Debye

Dans le modèle de Debye³, Θ_D est constante, et doit être obtenue à partir des constantes élastiques de cette même géométrie. Toutefois, ce modèle purement harmonique manque

³Dans le modèle de Debye, le solide est considéré comme un milieu continu élastique isotrope (dans la limite des grandes longueurs d'onde où la structure atomique n'est plus sentie). Le solide est alors

de l'un des plus importants caractères expérimentaux des cristaux, telle que la dilatation thermique. En effet, étant donné que la température influe seulement sur la fonction de Helmholtz à travers le terme vibrationnel, et ceci dépend à son tour des constantes de la force (ou les constantes élastiques), qui sont considérés comme constantes, il n'existe aucune influence entre la température et la géométrie du système.

Pour remédier à ce problème, il est nécessaire d'introduire une interdépendance entre T et V dans ce modèle⁴. Parmi les modèles suggérés, le modèle *quasiharmonique* s'impose. Ce dernier garde la simplicité du comportement harmonique, tout en introduisant des effets anharmoniques à travers des effets externes, telle que la pression. Celle-ci agit comme une force généralisée sur le cristal, déplaçant ainsi la géométrie de l'équilibre.

Dans l'approximation du solide isotrope, le nombre de constantes élastiques se réduit à deux. A l'aide d'un calcul simple, il est possible d'obtenir une vitesse moyenne sous une forme simple

$$\frac{3}{\bar{c}^3} = \frac{2}{c_t^3} + \frac{1}{c_l^3} \quad (6.27)$$

c_t et c_l étant respectivement les vitesses de propagation du son du mode transversal et longitudinal, à partir de laquelle on peut obtenir la température de Debye correspondantes. Il suffit de connaître les constantes de Lamé λ et μ du solide dans n'importe quelle géométrie, pour pouvoir obtenir les propriétés thermiques.

Afin de réduire le nombre de constantes élastiques, on a eu recours à une approximation qui se base sur la valeur du coefficient de Poisson σ pour un cristal. En effet, dans un milieu continu, le coefficient de Poisson se définit comme le rapport entre les déformations transversales et longitudinales lorsque le système est soumis à une tension axiale, et il est possible de montrer que ce rapport est égal $\sigma = \lambda(2\lambda + 2\mu)$ pour un solide isotrope [37]. Ce coefficient est caractéristique de chaque substance, et est entre -1.0 et 0.5. En introduisant cette valeur de forme empirique, on pourra calculer :

$$c_t = \sqrt{\frac{B_{static}}{\rho} \frac{3}{2} \frac{1 - 2\sigma}{1 + \sigma}} \quad (6.28)$$

$$c_l = \sqrt{\frac{B_{static}}{\rho} 3 \frac{1 - \sigma}{1 + \sigma}} \quad (6.29)$$

décrit par des ondes acoustiques. Cette représentation est équivalente à décrire la région des faibles vecteurs d'onde q pour les phonons acoustiques, dont la dispersion est en première approximation linéaire en q .

⁴Dans le modèle harmonique de Debye, on calcule le bulk pour un volume donné $B = \frac{dE}{dV}$; ce qui donne une parabole symétrique (régime harmonique). Dans le cas quasi harmonique on a plusieurs points constituant la courbe donnant l'optimisation du volume et on calcule le bulk donc la dérivée de tous ces points, ainsi on a plusieurs paraboles. Le résultat donne une température de Debye en fonction du volume $\Theta_D(V)$. L'accumulation de toutes ces dérivées (voir figure (6.3)) donne le régime anharmonique et la valeur moyenne de ces températures est la valeur moyenne Θ_D calculée. Si on veut calculer la température de Debye pour tous les volumes on est amené à calculer les constantes élastiques de tous les volumes V_i , ou $C_{ij}(V)$. Ceci peut être réalisé, mais ça prendra énormément de temps de calcul.

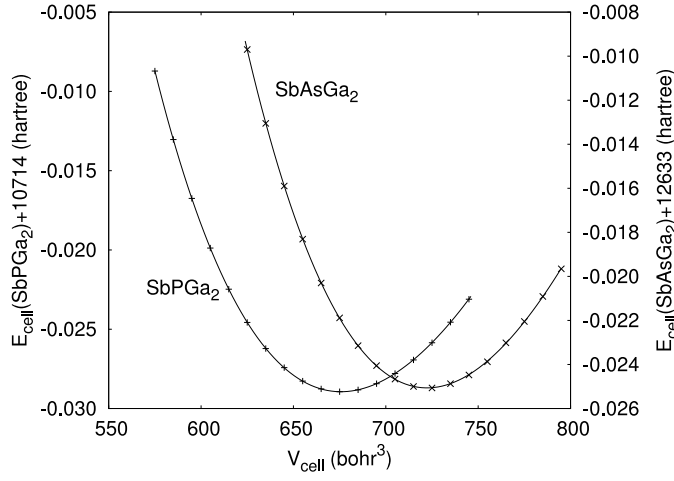


FIG. 6.4: Schématisation des courbes $E(V)$ obtenues en minimisant l'énergie cellulaire à l'égard du rapport c/a et du paramètre interne u pour chaque valeur de V . Un redressement polynomial du quatrième degré est donné en ligne pleine.

ainsi la vitesse moyenne de propagation du son peut être exprimée comme

$$\bar{c} = \sqrt{\frac{B_{\text{static}}}{\rho} f(\sigma)} \quad (6.30)$$

avec

$$f(\sigma) = \left\{ 3 \left[2 \left(\frac{2}{3} \frac{1+\sigma}{1-2\sigma} \right)^{\frac{3}{2}} + \left(\frac{1}{3} \frac{1+\sigma}{1-\sigma} \right)^{\frac{3}{2}} \right]^{-1} \right\}^{\frac{1}{3}} \quad (6.31)$$

En supposant que des conditions isotropes existent, la température de Debye Θ_D pourra être réécrite sous la forme [38]

$$\Theta_D = \frac{\hbar}{k_B} \left[6\pi^2 V^{1/2} r \right]^{1/3} \sqrt{\frac{B_S}{M}} f(\sigma) \quad (6.32)$$

où M est la masse moléculaire du composé, r le nombre d'atomes par unité moléculaire, σ est le coefficient de Poisson qui a été calculé à partir des constantes élastiques dans une section précédente. En principe, Θ_D dépend du module adiabatique de compressibilité, $B_S(V, T)$, mais il suffit généralement d'utiliser le module statique donné par la courbure de la fonction $E(V)$:

$$B_S \simeq B_{\text{static}} = V \left(\frac{d^2 E(V)}{dV^2} \right). \quad (6.33)$$

où E est l'énergie totale du cristal à la température égale à 0 K. En considérant des valeurs de l'énergie, pour une série de volumes molaires, obtenus par la méthode FP-LAPW pour les conditions statiques ($T = 0$ K), le modèle quasi-harmonique permet d'obtenir la fonction de Gibbs hors équilibre G^* donnée sous la forme :

TAB. 6.9: Sélection des propriétés thermiques à 300 K : coefficient de dilatation thermique (α , 10^{-5} K^{-1}); contribution vibrationnelle du volume et de la pression (constante de la capacités la chaleur) (C_v and C_p en J/mol K); Bulk isotherme et adiabatique (B et B_S , en GPa) et la température de Debye (Θ_D , K).

Crystal	α	C_v	C_p	B	B_S	Θ_D
SbPGa ₂	6.140	95.3	99.2	55.45	57.69	288.07
SbAsGa ₂	8.177	97.0	102.7	43.69	46.28	227.89

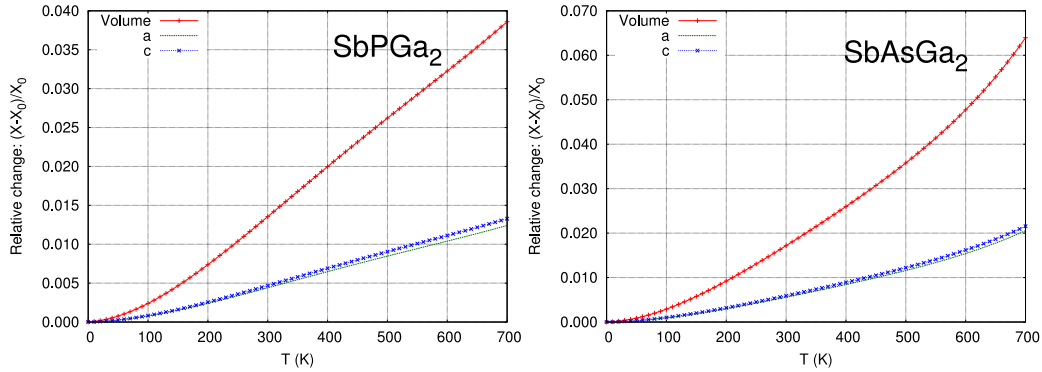


FIG. 6.5: Variation de la dilatation thermique relative ($\frac{V-V_{eq}}{V_{eq}}$), ($\frac{a-a_{eq}}{a_{eq}}$) et ($\frac{c-c_{eq}}{c_{eq}}$) des cristaux SbAsGa₂ et SbPGa₂ avec la température..

$$G^*(T, P, V) = E(V) + PV + A_{vib}(T, \Theta_D(V)) \quad (6.34)$$

Une minimisation de G^* permet d'obtenir l'équation d'état thermique (EOS) [38], le volume $V(P, T)$ et le potentiel chimique correspondant $G(P, T)$. Les relations thermodynamiques standards en température et en pression, sont utilisées pour déduire les propriétés macroscopiques.

Les propriétés thermiques de nos cristaux ont été déterminés en utilisant le modèle quasi-harmonique dans laquelle la température de Debye ne dépend que du volume du cristal : $\Theta_D(V)$. Cette méthode, mise en œuvre dans le code GIBBS, où son implémentation est décrite avec tous ses détails dans la réf. [38]. Elle requiert seulement un ensemble de points $\{V, E(V)\}$ autour de la géométrie d'équilibre (voir la figure (6.4) [13]). Comme la cellule de nos chalcopyrites dépend de (a, c, u) , ou de façon équivalente, de $(V, c/a, u)$, les courbes $E(V)$ sont obtenues par une analyse d'un ensemble de volumes ou à la fois pour chaque volume c/a et u ont été optimisés. Ce processus d'optimisation dont une amélioration du code GIBBS produit aussi les courbes d'équilibre $a(V)$, $c(V)$, et $u(V)$ qui peuvent être utilisées plus tard pour prédire l'expansion ou la dilatation linéaire du cristal (voir l'extrait du code ci-dessous).

```
# ! /usr/bin/octave -qf,
# Starting data: V (bohr**3), ratio=c/a, E (Ry), u,
# Produce the V,E data in bohr**3,hartree that requires gibbs,
# Plot the E(V) data,
# Recover a and c,
# Print the [V, E, c/a, u, a, c] data,
# Plot a(V) and c(V),
```

```

# Plot the relative change of a, c, and c/a versus the volume,
# V(T) values read in from the Gibbs output,
# The V(T) data fits quite well to a 4th degree polynomial,
# Polynomial fit a(V) for V in [675,:] bohr**3,
# and now the most wanted a(T) plot,
# linear expansion coefficient alpha_a at 300 K,
# In fact, it is interesting to plot alpha_a(T),
# Equivalent treatment for c(V) and c(T),
# Polynomial fit a(V) for V in [675,:] bohr**3,
# and now the most wanted c(T) plot,
# linear expansion coefficient alpha_c at 300 K,
# In fact, it is interesting to plot alpha_c(T),
# Relative change of V, a, and c with the temperature,
# Print the [T, rV, ra, rc] data.

```

La courbure de la fonction $E(V)$ change avec le volume. Elle augmente considérablement à mesure que le volume du cristal baisse, et diminue lorsque le cristal se dilate. Cette asymétrie entre la courbure à gauche et à la droite du volume d'équilibre est à l'origine de la dépendance du volume en Θ_D (voire équation (6.33)), et c'est la principale raison de la capacité du modèle quasi harmonique de Debye à prédire le comportement à basse température du cristal, y compris la dépendance de $V(T)$.

Le tableau (6.9) contient une sélection des propriétés thermiques prévues pour le SbPGa_2 et le SbAsGa_2 à température ambiante (300K) [13]. Le principal aspect de ces résultats constitue l'étroite ressemblance des deux cristaux⁵. Le composé de phosphore est un peu plus compact et possède néanmoins un plus grand module de compressibilité et, amenant à une plus grande température de Debye. En conséquence, le cristal de l'arsenic montre un coefficient de dilatation thermique légèrement plus grand. La capacité calorifique à volume constant C_v des deux cristaux est assez proche de la limite classique de Dulong-Petit $3rR = 12R$ (99.77 J/mol K) (voir la figure (6.6)).

Les figures (6.5 a) et (6.5b) représentent la dilatation thermique relative ($(\frac{V-V_{eq}}{V_{eq}})$, $(\frac{a-a_{eq}}{a_{eq}})$ et $(\frac{c-c_{eq}}{c_{eq}})$, où l'indice eq décrit l'état d'équilibre) en fonction de la température pour les deux cristaux. V , a et c montrent un comportement similaire en fonction de T . À très basse température la dilatation est négligeable et la courbe commence avec une pente nulle, puis augmente fortement entre 20 et 100 K, et au delà de 200 K, la dilatation thermique arrive à un régime linéaire.

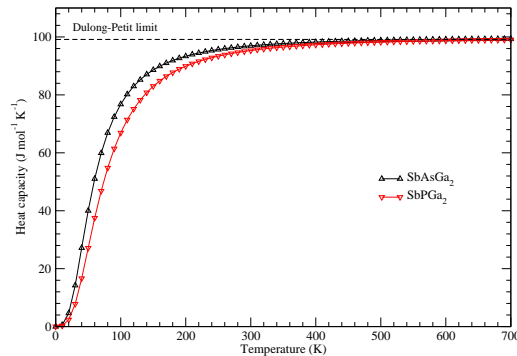


FIG. 6.6: Variation de la capacité calorifique à volume constant des cristaux SbAsGa_2 et SbPGa_2 avec la température..

⁵Le modèle de Debye est raisonnable toutefois il reste insuffisant pour décrire tous les résultats expérimentaux, nous avons choisis de ne pas calculer les propriétés thermiques du AgGaSe_2 car tout simplement il possède des constantes de dilatations négatives, donc ce matériau est anormal et possède une anomalie dans ces propriétés thermiques (voir ref. [39]).

Nous devons remarquer que le modèle quasi-harmonique de Debye semble raisonnable pour les températures qui dépassent les $2\Theta_D$. Si on compare nos calculs de Θ_D fait par la méthode quasi harmonique et par la méthode directe via les constantes élastique, nous remarquons que la première méthode prédit des résultats plus proches de l'expérience que la deuxième, une preuve de cette affirmation est que nous avons calculé la température de Debye pour le AgGaSe_2 , bien connue expérimentalement, nous l'avons trouvé égale à 207.07 k bien proche de celle mesurée par Neumann (220k) [35] que celle calculée précédemment dans le tableau (6.8). D'autre part, la dilatation prédite est tout à fait isotopique. Le rapport c/a reste presque constant en changeant T , et les coefficients de dilatation linéaire sur les deux paramètres du réseau a et c représentent le tiers du coefficient de dilatation cubique. Même si nous n'avons pas trouvé des valeurs expérimentales pour les propriétés thermiques des chalcopyrites SbPGa_2 et SbAsGa_2 , l'intérêt de nos résultats et de cette procédure constitue une indication assez favorable.

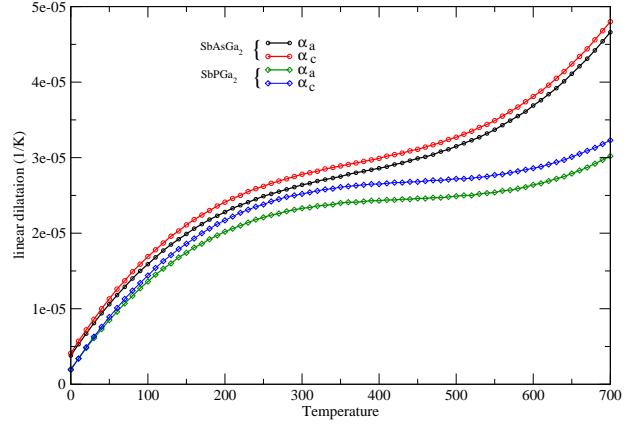


FIG. 6.7: Variation de la dilatation thermique linéaire des cristaux SbAsGa_2 et SbPGa_2 avec la température..

La cellule d'énergie dépend fortement du volume ; alors que la dépendance en rapport c/a est beaucoup plus faible. La différence calculée en allant de 1.8 à 1.9 est de l'échelle de 0.0002 Ry. Cette très faible valeur est probablement affectée par les conditions du calcul. Nos composés cristallins non cubiques présentent une dilatation thermique anisotrope. Pour cette raison, on peut facilement calculer les coefficients de dilatation linéaire $\alpha_a = \frac{1}{a} \frac{\partial a}{\partial T}$ et $\alpha_c = \frac{1}{c} \frac{\partial c}{\partial T}$. Ces dernières sont représentées sur la figure (6.7).

Bibliographie

- [1] M. Born and T. von Kármán. "Vibrations in space-gratings (Molecular frequencies)." *Phys. Z.* **13**, (1912) 297–309.
- [2] J. F. Nye, *Physical Properties of Crystals, Their Representation by Tensors and Matrices* (Oxford Univ. Press, Oxford, USA, 1985).
- [3] S. Bhagavantam, *Crystal symmetry and physical properties* (Academic Press, London, New York, 1996).
- [4] M. Born and K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices* (Oxford : Clarendon, Oxford, UK, 1954).
- [5] Y. Le Page and P. Saxe, *Phys. Rev. B* **63**, (2001) 174103.
- [6] Y. Le Page and P. Saxe, *Phys. Rev. B* **65**, (2002) 104104.
- [7] M. J. Mehl, *Phys. Rev. B* **47**, (1993) 2493.
- [8] M. J. Mehl, J. E. Osburn, D. A. Papaconstantopoulos, et al., *Phys. Rev. B* **41**, (1990) 10311.
- [9] F. Jona and P. M. Marcus, *Phys. Rev. B* **63**, (2001) 094113.
- [10] L. Fast and J. M. Wills, *Phys. Rev. B* **51**, (1995) 17431.
- [11] M. Catti, *Acta Crystallogr. A* **41**, (1985) 494.
- [12] M. Catti, *Acta Crystallogr. A* **45**, (1989) 20 .
- [13] **T. Ouahrani**, A. Otero-de-la-Roza, R. Khenata, V. Luaña and B. Amrani *Comput. Mater. Sci.*, **47** (2010) 655–659
- [14] M. Catti, A. Pavese, R. Dovesi, C. Roetti, and M. Causà, *Phys. Rev. B* **44**, (1991) 3509.
- [15] J. L. Schlenker, G. V. Gibbs, and M. B. Boisen Jr., *Acta Crystallogr. A* **34**, (1978) 52.
- [16] **T. Ouahrani**, A. Otero-de-la-Roza, A. H. Reshak, R. Khenata, H. I. Faraoun, B. Amrani, V. Luaña, M. Mebrouki, *Physica B : Condensed Matter* **405**, (2010) 3658–3664
- [17] D. Eimerl, J. Marion, E. K. Graham, H. A. McKinstry, and S. Haussühl, *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-27**, (1991) 142.
- [18] M. Born, K. Hang, *Dynamical Theory and Experiments I*. Publishers, Berlin, 1982.
- [19] R. Fouret, P. Derollez, A. Laamyem, B. Hennion, and J. Gonale, *J.Phys. :Condens. Matter* **9**, (1997) 6579.
- [20] W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik*, Teubner, Leipzig, (1928).
- [21] I. R. Shein, A. L. Ivanovskii, *Scripta Materialia* **59**, (2008) 1099–1102.

Bibliographie

- [22] B. B. Karki, S. J. Clark, M. C. Warren, H. C. Husueh, G. J. Ackland, and J. Crain, *J. Phys. :Condens. Matter* **9**, (1997) 375.
- [23] J. Łażewski, H. Neumann, and K. Parlinski, *J. Appl. Phys.* **93**, (2003) 3789.
- [24] A. Reuss, *Z. Angew. Math. Mech.* **9**, (1929) 49–58.
- [25] R. Hill, *Proc. Phys. Soc. London A* **65**, (1952) 349–354.
- [26] S. F. Pugh, *Philos. Mag.* **45**, (1954) 823–843.
- [27] M. E. Fine, L. D. Brown, and H. L. Marcus, *Script. Metall.* **18**, (1984) 951.
- [28] O. Madelung, U. Rössler and M. Schulz, Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter 41E (2000).
- [29] E. Schreiber, O.L. Anderson, N. Soga, *Elastic Constants and Their Measurement* (McGraw-Hill, New York, 1973)
- [30] P. Wachter, M. Filzmoser, J. Rebizant, *Physica B* **293**, (2001) 199.
- [31] O.L. Anderson, *J. Phys. Chem. Solids* **24**, (1963) 909.
- [32] E. Schreiber, O.L. Anderson, N. Soga, *Elastic Constants and Their Measurements*, McGraw–Hill, New York, 1973.
- [33] V. Kumar, A.K. Shrivastava, Rajib Banerji, D. Dhirhe, *Solid State Communications*, **149**, (2009) 1008–1011.
- [34] C. Rincon, *Phys. Stat. Solidi (a)* **134**, (1992) 383.
- [35] H. Neumann, G. Kühn, and Möller, *Crys. Res. Technol.* **20**, (1985) 1225.
- [36] D. A. McQuarrie. *Statistical Mechanics*. Harper & Row, New York, 1976. ISBN 06-044366-9.
- [37] Miguel Álvarez Blanco, *Métodos cuánticos locales para la simulación de materiales iónicos. Fundamentos, algoritmos y aplicaciones*, Thèse de doctorat (Universidad de Oviedo) 1997.
- [38] M. A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* **158**, (2004) 57–72.
- [39] R. Mittal, S. L. Chaplot, S. K. Mishra, and Preyoshi P. Bose, *Phys. Rev B* **75**, (2007) 174303.

Conclusions et Perspectives

AU cours de cette thèse, nous avons cherché à comprendre les propriétés optiques et dynamiques des composés étudiés à l'aide d'une méthode quantique. Pour ce faire nous nous sommes intéressés à deux familles de matériaux, toujours dans le soucis de tirer des informations. Ainsi nous avons pu mettre en exergue le rôle primordial de la structure chalcopyrite dans l'optique non linéaire.

Cette thèse a permis d'élucider le statut actuel des calculs en théorie de la fonctionnelle de la densité et cela par la méthode des ondes planes linéarisées (FP-LAPW). Les simulations de type *ab initio* pouvaient venir compléter, voire même se substituer aux données expérimentales. Les calculs théoriques sont en mesure d'apporter un appui à l'expérience en confirmant des hypothèses ou en apportant une interprétation fondamentale à un phénomène concret. Dans les cas les plus délicats, on pourrait même présumer que la théorie puisse fournir des réponses fiables qui aideraient à la compréhension et à l'interprétation des phénomènes physico-chimiques difficiles à caractériser expérimentalement. Toutes les approches théoriques utilisées jusqu'à présent pour ce type de problème n'étaient qu'empiriques et ne permettaient donc pas d'accéder à des données structurales ou énergétiques suffisamment précises et fiables pour être utilisées telles quelles. L'utilisation d'une méthode plus fine comme la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité, qui, par ailleurs, a déjà largement démontré ses capacités, est, donc, tout à fait justifiée pour traiter ces systèmes complexes.

Son intérêt industriel et technologique, son impact sur l'industrie et son omniprésence dans notre vie quotidienne font de l'optique non linéaire un sujet idéal pour la recherche scientifique. La recherche de nouveaux matériaux pour des nouvelles applications, l'amélioration de celles qui existent déjà et la suppression des effets indésirables passe inéluctablement par une connaissance approfondie de ses propriétés à toutes les échelles. Dans cette manière de voir les choses, notre travail, centré sur les caractéristiques du phénomène non linéaire de second harmonique dans deux chalcopyrites, avait deux objectifs. Il consistait, d'une part, à déterminer les propriétés structurales et électroniques de nos matériaux, à l'aide de calculs *ab-initio*, en vue de fournir des éléments-clé, telle que la structure de bande énergétique, pour l'interprétation de leurs spectres optiques ; ainsi que pour améliorer la compréhension des propriétés optiques non linéaires dans les composés étudiés. Le SHG a été simulé à l'aide d'un code *fortran* vectoriel faisant appel aux fichiers de sortie du code WIEN2K. Pour cette raison, nous avons eu recours à optimiser ce code pour gagner en temps de calcul. Le phénomène de génération de second harmonique a pu être mis en évidence dans le Ga_2AsSb et le Ga_2PSb . Tout cela grâce à la connaissance du gap énergétique et des transitions inter bandes permises qui nous ont permis de calculer quelques paramètres optiques tels que les fonctions diélectriques et l'indice de réfraction. Une attention est portée sur la

grande valeur de la biréfringence et l'anisotropie trouvées pour ces deux chalcopyrites. Ces deux propriétés démontrent l'accessibilité à ce que ces deux composés possèdent un accord de phase ; quoi qu'il en soit cette information sera bien accueillie par les expérimentateurs dans le domaine de l'optique non linéaire.

Dans un deuxième lieu, nous avons suivi les lignes directrices suggérées par une étude complète ; à savoir, répondre à la question : qu'elle sera l'effet de la température si nos composés sont utilisés expérimentalement dans le futur comme des oscillateurs paramétriques optiques (OPO). Pour apporter un grand soin à tous nos calculs, nous avons élaboré dans le cadre d'une collaboration Algéro-Espagnole avec le groupe du département de *Química Física y Analítica. Universidad de Oviedo*, et dans le cadre du projet *Material at high pressure (MALTA)*, deux nouveaux codes optimisés ; un premier script dans le langage AWK qui permet de calculer des constantes élastiques pour un système quadratique, prenant en compte l'effet de la relaxation dans leurs calculs, et un autre en OCTAVE pour le calcul des propriétés thermiques pour le même système. Ces deux codes ont vu le jour dans le but d'améliorer le code espagnol RUNWIEN.

Comme point de départ, les codes utilisés ont été validés en les appliquant au composé du AgGaSe_2 , bien connu expérimentalement. L'ensemble des données expérimentales disponibles pour ce composé constitue au départ une base de données «pour comparer». Néanmoins, il a fallu, à chaque étape, comparer, juger, et vérifier la cohérence des résultats obtenus pour s'assurer de la validité de la méthode de Catti, implémentée dans notre code. Une démarche par étape a été employée. L'étude du AgGaSe_2 a constitué le premier échelon de cette approche avec la détermination des paramètres élastiques permettant d'avoir une description, la plus correcte possible, des procédures de calculs. Constatant que la méthode de Catti donne les mêmes valeurs que celles obtenues par la procédure bien connue de Mehl, nous avons choisi de représenter les deux méthodes dans le même chapitre. Grâce à la puissance que procure la méthode FP-LAPW, nous avons pu démontré la stabilité du calcul des modules élastiques pour nos composés dans la phase chalcopyrite. Plusieurs constantes dynamiques ont été ainsi calculées.

Nous avons aussi remarqué que l'intégration des effets thermiques dans le calcul des cristaux purs requiert un modèle de la dynamique associée à la vibration dans le solide. Pour cela, nous avons eu recours au modèle quasi harmonique de Debye, dans lequel les vibrations du cristal sont traitées comme un continuum isotopique, obtenus à partir des dérivées de l'énergie électronique totale par rapport au volume. Ce modèle fournit des résultats fondamentalement corrects et raisonnables, et en bon accord avec l'expérience. Les données que nous avons rassemblées sur les propriétés thermiques de ces cristaux sont très nombreuses, et leur exploitation n'est pas encore terminée. Nous avons exposé ici leurs caractéristiques principales, et de nombreux détails pourront être éclaircis par une analyse plus approfondie, plus spécialement pour le cas du AgGaSe_2 , qui semble posséder des caractéristiques thermiques anormales, à exploiter.

Plusieurs travaux me tiennent à cœur pour clôturer ou prolonger cette thèse. Le plus immédiat concerne la collaboration avec le groupe d'Oviedo. Il devrait voir le jour dans les toutes prochaines semaines. Les simulations qui seront menées à l'avenir retireront

le plus grand bénéfice de l'augmentation de la puissance de calcul disponible. Notre requête pourra ainsi être raffinée par l'étude de la susceptibilité optique du troisième ordre ($\chi^{(3)}$) et pourquoi pas une étude expérimentale de ($\chi^{(2)}$). Dans l'immédiat nous avons fait une analyse topologique de la densité de charge pour nos trois chalcopyrites. Les travaux sur le AgGaSe_2 ont déjà été publiés. Reste aussi le problème de l'anomalie de ces propriétés thermiques qui devra susciter l'intérêt à une étude du transport thermique dans cette phase. Une voie possible pour contourner ce problème pourrait s'inspirer d'une étude du transport des phonons.

7 Appendice

Bien que les expressions de la fonction de réponse non linéaire dans les solides ont été présentées auparavant, la relation entre les états du système et des états à une particule n'a pas été toujours claire. Pour cette raison, nous présentons en détail dans cet appendice le calcul de la réponse optique non linéaire dans les solides. Pour bien simplifier les choses, nous avons choisi de traiter les réponses du premier, deuxième et même du troisième ordre.

Pour un système fermé soumis à une perturbation externe $V(t)$, nous avons :

$$\begin{aligned}\frac{d\rho}{dt} = \dot{\rho} &= \frac{1}{i\hbar} [\mathcal{H}, \rho], \\ \mathcal{H} &= \mathcal{H}_0 + V(t),\end{aligned}\tag{7.1}$$

Où ρ est l'opérateur de la matrice densité du système, \mathcal{H} et \mathcal{H}_0 sont respectivement : l'Hamiltonien total et non perturbé. Ecrivons l'opérateur de propagation dans le temps

$$\begin{aligned}\rho &= \mathcal{S}^\dagger \sigma(t) \mathcal{S}, \\ \mathcal{S} &= e^{\frac{i\mathcal{H}_0 t}{\hbar}},\end{aligned}\tag{7.2}$$

$\mathcal{S}(t)$ étant l'opérateur d'évolution dans le temps. Etant la perturbation aléatoire et non définie, il nous faut moyenner sur toutes les perturbations possibles. D'autre part, puisque l'évolution temporelle du système est aléatoire, \mathcal{H} n'est connu qu'avec une certaine probabilité, d'où le besoin d'introduire la densité d'état $\sigma(t)$ évoluant dans le temps. L'équation (7.1) devient¹ donc

$$\begin{aligned}\dot{\sigma} &= \frac{1}{i\hbar} [\bar{V}(t), \sigma(t)], \\ \bar{V}(t) &= \mathcal{S}V(t)\mathcal{S}^\dagger.\end{aligned}\tag{7.3}$$

1

$$\begin{aligned}\frac{d\rho}{dt} = \dot{\rho} &= \frac{1}{i\hbar} [\mathcal{H}, \rho] = -\frac{iH_0}{\hbar} \mathcal{S}^\dagger \sigma(t) \mathcal{S} + \mathcal{S}^\dagger \frac{d\sigma(t)}{dt} \mathcal{S} + \frac{i}{\hbar} \mathcal{S}^\dagger \sigma(t) \mathcal{S} H_0 \\ &= \frac{1}{i\hbar} [H_0 + V, \rho] = \underbrace{\frac{1}{i\hbar} [H_0, \rho]}_{=0} + \frac{1}{i\hbar} [V, \rho] \quad \text{donc} \\ \mathcal{S}^\dagger \frac{d\sigma(t)}{dt} \mathcal{S} &= \frac{1}{i\hbar} [V, \rho] \Rightarrow \mathcal{S} \mathcal{S}^\dagger \frac{d\sigma(t)}{dt} \mathcal{S} \mathcal{S}^\dagger = \frac{1}{i\hbar} [\mathcal{S}V\mathcal{S}^\dagger, \mathcal{S}\rho\mathcal{S}^\dagger] = \frac{1}{i\hbar} [\bar{V}, \sigma(t)] \quad \text{avec} \quad \mathcal{S}\mathcal{S}^\dagger = 1\end{aligned}$$

Comme la solution est d'ordre zéro [dans $\bar{V}(t)$], on prend $\sigma(t) = \sigma_0$ et puis on fait une itération pour obtenir

$$\begin{aligned}\sigma(t) &= \sigma_0 + \lambda\sigma^{(1)}(t) + \lambda^2\sigma^{(2)}(t) + \lambda^3\sigma^{(3)}(t) + \dots \\ \frac{d\sigma(t)}{dt} &= \frac{1}{i\hbar} [\bar{V}, \sigma(t)] \\ \frac{d}{dt} \left(\sigma_0 + \lambda\sigma^{(1)}(t) + \lambda^2\sigma^{(2)}(t) + \dots \right) &= \frac{1}{i\hbar} \left([\bar{V}, \sigma_0] + \lambda [\bar{V}, \sigma^{(1)}(t)] + \lambda^2 [\bar{V}, \sigma^{(2)}(t)] + \dots \right)\end{aligned}$$

On remarquera qu'une relation récurrente² s'impose

$$\frac{d\sigma^{(r)}(t)}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [\bar{V}, \sigma^{(r-1)}(t)]$$

$$\begin{aligned}\sigma(t) &= \sigma_0 + \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t [\bar{V}(t'), \sigma_0] dt' + \left[\frac{1}{i\hbar} \right]^2 \int_{-\infty}^t \int_{-\infty}^{t'} [\bar{V}(t'), [\bar{V}(t''), \sigma_0]] dt'' dt' \\ &+ \left[\frac{1}{i\hbar} \right]^3 \int_{-\infty}^t \int_{-\infty}^{t'} \int_{-\infty}^{t''} [\bar{V}(t'), [\bar{V}(t''), [\bar{V}(t'''), \sigma_0]]] dt''' dt'' dt' + \dots\end{aligned}\quad (7.4)$$

la dépendance temporelle de la valeur moyenne d'un opérateur $\mathcal{O}(t)$ est donnée par

$$\bar{\mathcal{O}}(t) = \mathcal{S}\mathcal{O}(t)\mathcal{S}^\dagger \quad \text{et} \quad \mathcal{O}(t) = \mathcal{S}^\dagger\bar{\mathcal{O}}(t)\mathcal{S}$$

Donc

$$\langle \mathcal{O}(t) \rangle = \text{Tr} [\rho(t)\mathcal{O}(t)] = \text{Tr} \left[\underbrace{\mathcal{S}^\dagger}_A \underbrace{\sigma(t)}_B \underbrace{\mathcal{S}\bar{\mathcal{O}}(t)}_C \right] = \text{Tr} \left[\underbrace{\sigma(t)}_B \underbrace{\mathcal{S}\bar{\mathcal{O}}(t)}_C \underbrace{\mathcal{S}^\dagger}_A \right] \quad (7.5)$$

$$= \text{Tr} [\sigma(t)\bar{\mathcal{O}}(t)]. \quad (7.6)$$

En utilisant l'identité de la trace pour trois opérateurs (A, B, C)

$$\text{Tr} ([A, B] C) = \text{Tr} (B [C, A]). \quad (7.7)$$

l'équation (7.4) peut être transformée pour avoir

$$\langle \mathcal{O}(t) \rangle = \text{Tr} [\sigma_0 \mathcal{O}(t)]. \quad (7.8)$$

2

$$\begin{aligned}\frac{d\sigma^{(1)}(t)}{dt} &= \frac{1}{i\hbar} [\bar{V}, \sigma_0] \rightarrow \sigma^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t [\bar{V}(t'), \sigma_0] dt' \\ \frac{d\sigma^{(2)}(t)}{dt} &= \frac{1}{i\hbar} [\bar{V}, \sigma^{(1)}(t)] \rightarrow \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t \left[\bar{V}(t'), \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^{t'} [\bar{V}(t''), \sigma_0] dt'' \right] dt'\end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{O}(t) \rangle &= \text{Tr} \left[\sigma_0 \bar{\mathcal{O}}(t) + \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t [\bar{V}(t'), \sigma_0] \bar{\mathcal{O}}(t) dt' \right. \\ &\quad \left. + \left[\frac{1}{i\hbar} \right]^2 \int_{-\infty}^t \int_{-\infty}^{t'} [\bar{V}(t'), [\bar{V}(t''), \sigma_0]] \bar{\mathcal{O}}(t) dt'' dt' \dots \right] \end{aligned}$$

ou plus simplement

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{O}(t) \rangle &= \text{Tr} \left[\sigma_0 \bar{\mathcal{O}}(t) + \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t [\bar{V}(t'), \sigma_0] \bar{\mathcal{O}}(t) dt' \dots \right] \\ \langle \mathcal{O}(t) \rangle &= \text{Tr} \left[\sigma_0 \bar{\mathcal{O}}(t) + \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t \sigma_0 [\bar{\mathcal{O}}(t), \bar{V}(t')] dt' \dots \right] = \text{Tr} [\sigma_0 \mathcal{O}(t)]. \end{aligned}$$

par identification,

$$\begin{aligned} \mathcal{O}(t) &= \bar{\mathcal{O}}(t) + \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t [\bar{\mathcal{O}}(t), \bar{V}(t')] dt' + \left[\frac{1}{i\hbar} \right]^2 \int_{-\infty}^t \int_{-\infty}^{t'} [[\bar{\mathcal{O}}(t), \bar{V}(t')], \bar{V}(t'')] dt'' dt' \\ &\quad + \left[\frac{1}{i\hbar} \right]^3 \int_{-\infty}^t \int_{-\infty}^{t'} \int_{-\infty}^{t''} [[[\bar{\mathcal{O}}(t), \bar{V}(t')], \bar{V}(t'')], \bar{V}(t''')] dt''' dt'' dt' + \dots \quad (7.9) \end{aligned}$$

Les opérateurs $\mathcal{O}(t)$, $\bar{V}(t)$ sont pour l'ensemble du système. En vue de simplifier le calcul, nous avons choisi de développer ces opérateurs en termes d'opérateurs à une particule. Dans nos calculs nous traitons les champs électromagnétiques classiquement, et donc dans un solide, nous pouvons écrire les termes de perturbation des opérateurs à une particule comme suite

$$V(t) = \sum_{i,j} V_{ij}(t) a_i^\dagger a_j, \quad (7.10)$$

Où a^\dagger , a sont les opérateurs de création et d'annihilation des fermions, respectivement, pour les électrons dans un état solide. Les i , j sont les indices de tous les états à une particule. Si nous supposons que les particules sont indépendantes, nous aurons

$$\mathcal{H}_0 = \sum_s \hbar \omega_s a_s^\dagger a_s, \quad (7.11)$$

et donc

$$\bar{V}(t) = \sum_{i,j} a_i^\dagger a_j \bar{V}_{ij}(t), \quad (7.12)$$

avec³

$$\bar{V}_{ij}(t) = e^{i\omega_{ij}t} V_{ij}(t), \quad (7.13)$$

3

$$\begin{aligned} \bar{V}_{i,j}(t) &= e^{\frac{iH_0}{\hbar}t} V_{i,j}(t) e^{-\frac{iH_0}{\hbar}t}, \\ &= \langle i|\bar{V}(t)|j \rangle = \langle i|e^{\frac{iH_0}{\hbar}t} V_{i,j}(t) e^{-\frac{iH_0}{\hbar}t}|j \rangle = e^{i\frac{E_i - E_j}{\hbar}t} \langle i|V(t)|j \rangle \\ \text{et puisque } \omega_{ij} &= \frac{E_i - E_j}{\hbar}, \bar{V}_{ij}(t) = e^{i\omega_{ij}t} V_{ij}(t), \end{aligned}$$

où $\omega_{ij} = \omega_i - \omega_j$. Une équation similaire existe pour $\mathcal{O}(t)$. Ensuite, nous substituons les équations (7.10)–(7.13) et utilisons les relations suivantes

$$\begin{aligned} \{a_i, a_j^\dagger\} &= a_i a_j^\dagger + a_j^\dagger a_i = \delta_{ij}, \\ [a_i^\dagger a_j, a_k^\dagger a_l] &= a_i^\dagger a_j a_k^\dagger a_l - a_k^\dagger a_l a_i^\dagger a_j = a_i^\dagger a_l \delta_{kj} - a_k^\dagger a_j \delta_{il}, \\ [[a_i^\dagger a_j, a_k^\dagger a_l], a_m^\dagger a_n] &= (a_i^\dagger a_n \delta_{lm} - a_m^\dagger a_l \delta_{in}) \delta_{kj} - (a_k^\dagger a_n \delta_{jm} - a_m^\dagger a_j \delta_{kn}) \delta_{il}, \end{aligned} \quad (7.14)$$

et ainsi de suite. Par conséquent

$$\begin{aligned} \text{Tr}(\sigma_0 a_i^\dagger a_j) &= \delta_{ij} f_i, \\ \text{Tr}(\sigma_0 [a_i^\dagger a_j, a_k^\dagger a_l]) &= f_{ij} \delta_{il} \delta_{kj}, \\ \text{Tr}(\sigma_0 [[a_i^\dagger a_j, a_k^\dagger a_l], a_m^\dagger a_n]) &= f_{il} \delta_{in} \delta_{jk} \delta_{lm} + f_{jk} \delta_{il} \delta_{jm} \delta_{kn}, \end{aligned} \quad (7.15)$$

où f_i est le facteur de Fermi pour l'état i et $f_{ij} = f_i - f_j$. Toutefois, en utilisant les équations (7.14) et (7.15), nous obtenons :

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{O}(t) \rangle &= \text{Tr}[\sigma_0 \mathcal{O}(t)]. \\ \langle \mathcal{O}(t) \rangle &= \langle \mathcal{O}(t) \rangle^{(0)} + \langle \mathcal{O}(t) \rangle^{(1)} + \langle \mathcal{O}(t) \rangle^{(2)} + \langle \mathcal{O}(t) \rangle^{(3)} + \dots \end{aligned} \quad (7.16)$$

où,

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{O}(t) \rangle^{(0)} &= f_i \bar{\mathcal{O}}_{ii}(t), \\ \langle \mathcal{O}(t) \rangle^{(1)} &= \frac{f_{ij}}{i\hbar} \bar{\mathcal{O}}_{ij}(t) \int_{-\infty}^t \bar{V}_{ji}(t') dt', \\ \langle \mathcal{O}(t) \rangle^{(2)} &= \frac{f_{ik}}{(i\hbar)^2} \bar{\mathcal{O}}_{ij}(t) \int_{-\infty}^t \int_{-\infty}^{t'} \bar{V}_{jk}(t') \bar{V}_{ki}(t'') dt'' dt' \\ &\quad + \frac{f_{jk}}{(i\hbar)^2} \bar{\mathcal{O}}_{ij}(t) \int_{-\infty}^t \int_{-\infty}^{t'} \bar{V}_{ki}(t') \bar{V}_{jk}(t'') dt'' dt', \\ \langle \mathcal{O}(t) \rangle^{(3)} &= \frac{f_{il}}{(i\hbar)^3} \bar{\mathcal{O}}_{ij}(t) \int_{-\infty}^t \int_{-\infty}^{t'} \int_{-\infty}^{t''} \bar{V}_{jk}(t') \bar{V}_{kl}(t'') \bar{V}_{li}(t''') dt''' dt'' dt' \\ &\quad + \frac{f_{kl}}{(i\hbar)^3} \bar{\mathcal{O}}_{ij}(t) \int_{-\infty}^t \int_{-\infty}^{t'} \int_{-\infty}^{t''} \bar{V}_{jk}(t') \bar{V}_{li}(t'') \bar{V}_{kl}(t''') dt''' dt'' dt' \\ &\quad + \frac{f_{kl}}{(i\hbar)^3} \bar{\mathcal{O}}_{ij}(t) \int_{-\infty}^t \int_{-\infty}^{t'} \int_{-\infty}^{t''} \bar{V}_{li}(t') \bar{V}_{jk}(t'') \bar{V}_{kl}(t''') dt''' dt'' dt' \\ &\quad + \frac{f_{kj}}{(i\hbar)^3} \bar{\mathcal{O}}_{ij}(t) \int_{-\infty}^t \int_{-\infty}^{t'} \int_{-\infty}^{t''} \bar{V}_{li}(t') \bar{V}_{kl}(t'') \bar{V}_{jk}(t''') dt''' dt'' dt' \end{aligned} \quad (7.17)$$

où les indices répétés sont des sommations (convention d'Einstein). Si nous supposons que la perturbation contient des fréquences discrètes, nous pouvons alors écrire

$$\bar{V}_{ij}(t) = \sum_{\alpha} \bar{V}_{ij}^{\alpha} e^{-i\omega_{\alpha} t}, \quad (7.18)$$

et [à l'aide de l'équation (7.3)], nous obtenons⁴

$$\begin{aligned}
\langle \mathcal{O}(t) \rangle^{(1)} &= G_{ij}^{(1)}(\alpha) \mathcal{O}_{ij} V_{ji}^\alpha e^{-i\omega_\alpha t}, \\
\langle \mathcal{O}(t) \rangle^{(2)} &= G_{ijk}^{(2)}(\alpha, \beta) \mathcal{O}_{ij} V_{jk}^\alpha V_{ki}^\beta e^{-i(\omega_\alpha + \omega_\beta)t}, \\
\langle \mathcal{O}(t) \rangle^{(3)} &= G_{ijkl}^{(3)}(\alpha, \beta, \gamma) \mathcal{O}_{ij} V_{jk}^\alpha V_{kl}^\beta V_{li}^\gamma e^{-i(\omega_\alpha + \omega_\beta + \omega_\gamma)t},
\end{aligned} \tag{7.19}$$

tous les indices répétés, incluant α, β et γ indiquent une sommation et où

$$\begin{aligned}
G_{ij}^{(1)}(\alpha) &= \frac{f_{ij}}{E_\alpha - E_{ji}}, \\
G_{ijk}^{(2)}(\alpha, \beta) &= \frac{1}{E_\alpha + E_\beta - E_{ji}} \left[\frac{f_{ik}}{E_\beta - E_{ki}} + \frac{f_{jk}}{E_\alpha - E_{jk}} \right], \\
G_{ijkl}^{(3)}(\alpha, \beta, \gamma) &= \frac{1}{E_\alpha + E_\beta + E_\gamma - E_{ji}} \left[\frac{1}{E_\beta + E_\gamma - E_{ki}} \mathcal{U}_1 + \frac{1}{E_\alpha + E_\beta - E_{jl}} \mathcal{U}_2 \right],
\end{aligned} \tag{7.20}$$

avec

$$\begin{aligned}
\mathcal{U}_1 &= \left[\frac{f_{il}}{E_\gamma - E_{li}} + \frac{f_{kl}}{E_\beta - E_{kl}} \right] \\
\mathcal{U}_2 &= \left[\frac{f_{kj}}{E_\alpha - E_{jk}} + \frac{f_{kl}}{E_\beta - E_{kl}} \right]
\end{aligned}$$

Ici, $E_\alpha = \hbar\omega_\alpha$, et $E_{ji} = E_j - E_i$. Cela donne la réponse non linéaire du solide à toutes les fréquences. Dans la pratique, on est souvent plus intéressé par cette réponse à, seulement, une fréquence particulière. Et l'on somme simplement sur toutes les permutations des fréquences α, β, γ . Notez que la somme sur i, j, k, l dans l'équation (7.19) s'effectue sur tous les états à une particule.

Si l'on ne considère, explicitement, que la réponse optique non linéaire d'un solide, alors l'Hamiltonien total du système sera

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}^I + \mathcal{H}^{II}, \tag{7.21}$$

4

$$\begin{aligned}
\langle \mathcal{O}(t) \rangle^{(1)} &= \frac{1}{i\hbar} \sum_{ij} f_{ij} \bar{\mathcal{O}}_{ij}(t) \int_{-\infty}^t \sum_{\alpha} \bar{V}_{ji}^{(\alpha)} e^{-i\omega_\alpha t'} dt' \\
&= \frac{1}{i\hbar} \sum_{ij} f_{ij} \mathcal{O}_{ij}(t) \int_{-\infty}^t \sum_{\alpha} \bar{V}_{ji}^{(\alpha)} e^{i\omega_{ij}t'} e^{-i\omega_\alpha t'} dt' \quad \text{avec } \bar{\mathcal{O}}_{ij}(t) = \mathcal{O}_{ij}(t) e^{i\omega_{ij}t} \\
&= \frac{1}{i\hbar} \sum_{ij} \left(f_{ij} \mathcal{O}_{ij}(t) \sum_{\alpha} \bar{V}_{ji}^{(\alpha)} \int_{-\infty}^t e^{-i(\omega_{ij} - \omega_\alpha)t'} dt' \right) \\
&= \frac{1}{\hbar} \sum_{ij\alpha} \frac{f_{ij}}{\omega_{ij} - \omega_\alpha} \mathcal{O}_{ij} V_{ji}^{(\alpha)} e^{-i(\omega_\alpha)t}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\mathcal{H}_0 &= \frac{1}{2m} \sum_i |p_i|^2 + \sum_i U(r_i), \\
\mathcal{H}^I &= -\frac{e}{2mc} \sum_i [p_i \cdot \mathbf{A}(r_i, t) + \mathbf{A}(r_i, t) \cdot p_i] + \sum_i e\phi(r_i, t), \\
\mathcal{H}^{II} &= \frac{e^2}{2mc^2} \sum_i \mathbf{A}(r_i, t) \cdot \mathbf{A}(r_i, t),
\end{aligned} \tag{7.22}$$

où $U(r_i)$ est le potentiel statique du cristal. D'habitude, nous faisons le calcul de perturbation comme si ϕ et \mathbf{A} sont des champs incidents, et puis, nous les remplaçons par la somme du champ incident et le champ classique qui serait généré par la valeur moyenne de la densité de charge de courant. En outre, nous négligeons les corrections du champ local en remplaçant ces sommes par les potentiels qui décrivent les champs électromagnétiques macroscopiques. En adoptant la jauge de radiation ($\phi = 0$) et en faisant l'approximation dipolaire [$\mathbf{A}(r_i, t) = \mathbf{A}(t)$], tout en utilisant l'équation (7.10), nous obtenons

$$\begin{aligned}
\mathcal{H}^I &\simeq \frac{e}{mc} a_k^\dagger a_l p_{kl} \cdot \mathbf{A}(t), \\
\mathcal{H}^{II} &\simeq \frac{e^2}{2mc^2} a_k^\dagger a_l \delta_{kl} \mathbf{A}(t) \cdot \mathbf{A}(t),
\end{aligned} \tag{7.23}$$

et

$$\begin{aligned}
\mathbf{A}(t) &= \mathbf{A}^{(\alpha)} e^{-i\omega_\alpha t}, \\
\mathbf{E}(t) &= -\frac{1}{c} \dot{\mathbf{A}}(t), = \frac{i\omega_\alpha}{c} \mathbf{A}^{(\alpha)} e^{-i\omega_\alpha t}, \\
&= \mathbf{E}^{(\alpha)} e^{-i\omega_\alpha t},
\end{aligned} \tag{7.24}$$

rappelons que la sommation se fait sur des indices répétés.

Enfin, nous nous intéressons à trouver la densité du courant de la polarisation non linéaire dans le milieu. Pour cela, nous prenons (dans l'approximation dipolaire)

$$\begin{aligned}
\mathcal{O}(t) &= \sum_i \mathbf{J}_i(t), \\
&= \sum_i \frac{e}{m} \left[\mathbf{p}_i - \frac{e}{c} \mathbf{A}(t) \right], \\
&= \dot{\boldsymbol{\mu}}(t), \\
&\equiv \mathcal{O}^{(0)} + \mathcal{O}^{(1)}.
\end{aligned} \tag{7.25}$$

En utilisant l'équation (7.19), nous pouvons résoudre la polarisation macroscopique non linéaire $\mathbf{P} = \mu/V$, où V est le volume de la normalisation du système. Il s'ensuit que \mathcal{H}^{II} ne donne pas de contribution (à n'importe quel ordre) à $\langle \mathbf{P} \rangle$, et seulement $\mathcal{O}^{(1)}$ contribue à $\langle \mathbf{P} \rangle^{(1)}$. Enfin, selon la référence (*Physica scripta* T109 (2004) 128–134), nous écrivons la densité du moment du dipôle macroscopique comme

$$\begin{aligned}
P_a^{(1)}(t) &= \sum_{b,\alpha} \chi_{ab}^{(1)}(-\omega_\alpha; \omega_\alpha) \mathcal{E}_b^\alpha e^{-i\omega_\alpha t}, \\
P_a^{(2)}(t) &= \sum_{b,c,\alpha,\beta} \chi_{abc}^{(2)}(-\omega_\alpha - \omega_\beta; \omega_\alpha, \omega_\beta) \mathcal{E}_b^\alpha \mathcal{E}_c^\beta e^{-i(\omega_\alpha + \omega_\beta)t}, \\
P_a^{(3)}(t) &= \sum_{b,c,d,\alpha,\beta,\gamma} \chi_{abcd}^{(3)}(-\omega_\alpha - \omega_\beta - \omega_\gamma; \omega_\alpha, \omega_\beta, \omega_\gamma) \mathcal{E}_b^\alpha \mathcal{E}_c^\beta \mathcal{E}_d^\gamma e^{-i(\omega_\alpha + \omega_\beta + \omega_\gamma)t},
\end{aligned} \tag{7.26}$$

$$\begin{aligned}
\chi_{ab}^{(1)}(-\omega_\alpha; \omega_\alpha) &= -\sum_{i,j} \left[\frac{e}{m\omega_\alpha} \right]^2 G_{ij}^{(1)}(\alpha) p_{ij}^a p_{ji}^b - \frac{e^2 n_0}{m\omega_\alpha} \delta^{ab}, \\
\chi_{abc}^{(2)}(-\omega_\alpha - \omega_\beta; \omega_\alpha, \omega_\beta) &= -\sum_{i,j,k} \frac{ie^3}{m^3 \omega_\alpha \omega_\beta (\omega_\alpha + \omega_\beta)} G_{ijk}^{(2)}(\alpha, \beta) p_{ij}^a p_{jk}^b p_{ki}^c, \\
\chi_{abcd}^{(3)}(-\omega_\alpha - \omega_\beta - \omega_\gamma; \omega_\alpha, \omega_\beta, \omega_\gamma) &= \sum_{i,j,k,l} \frac{e^4}{m^4 \omega_\alpha \omega_\beta \omega_\gamma (\omega_\alpha + \omega_\beta + \omega_\gamma)} \\
&\quad \times G_{ijkl}^{(3)}(\alpha, \beta, \gamma) p_{ij}^a p_{jk}^b p_{kl}^c p_{li}^d,
\end{aligned} \tag{7.27}$$

avec $G^{(1)}$, $G^{(2)}$ déjà définis dans l'équation (7.10), ne sont sommés que sur les indices explicitement indiqués. n_0 est le nombre des éléments par unité de volume, les f_i qui apparaissent dans les équations de G sont interprétées comme des facteurs de Fermi par unité de volume. Notons que les expressions de χ ne sont pas symétriques par rapport à α , β et γ , mais ceci n'a pas d'importance, si la sommation inclut toutes les fréquences.

8 CV

8.1 Liste des Publications

1. **T. Ouahrani**, H. A. Reshak, A. Otero-de-la-Roza, M. Mebrouki, V. Luaña, R. Khenata and B. Amrani, *Eur. Phys. J. B* **72**, (2009) 361–366.
2. **T. Ouahrani**, H. A. Reshak, R. Khenata, B. Amrani, M. Mebrouki, A. Otero-de-la-Roza and V. Luaña, *J. Solid State Chem.* **183**, (2010) 46–51 ; *Physical Inorganic Chemistry* **41**, Issue 15 , Pages - (April 13, 2010).
3. **T. Ouahrani**, A. Otero-de-la-Roza, R. Khenata, V. Luaña and B. Amrani *Comput. Mater. Sci.* **47** (2010) 655–659.
4. **T. Ouahrani**, A. Otero-de-la-Roza, A. H. Reshak, R. Khenata, H. I. Faraoun, B. Amrani, V. Luaña, M. Mebrouki *Physica B : Condenses Matter* **405**, (2010) 3658–3664).
5. **T. Ouahrani**, A. H. Reshak, R. Khenata, H. Baltache, B. Amrani, and A. Bouhemadou, *Phys. Status Solidi B*, (2010) DOI 10.1002/pssb.200945463.
6. A.H. Reshak, **T. Ouahrani**, R. Khenata, A. Otero-de-la-Roza, V. Luaña, H. Baltache, *Comput. Mater. Sci.* **50** (2011) 886–892.
7. Y. Ayeb, **T. Ouahrani**, R. Khenata, Ali H. Reshak, D. Rached, A. Bouhemadou, R. Arrar, *Comput. Mater. Sci.* **50** (2010) 651–655.
8. M. Reffas, A. Bouhemadou, R. Khenata, **T. Ouahrani**, S. Bin-Omran, *Physica B : Condenses Matter* , **405** (2010) 4079–4085.
9. A. Otero-de-la-Roza, **T. Ouahrani**, V. Luaña, *J. Phys chem B* (2011) (under preparation).
10. **T. Ouahrani**, A. Otero-de-la-Roza, V. Luaña, *Phys. Rev. B* (2011) (under preparation).
11. **T. Ouahrani**, H. Baltache, R. Khenata, *Physica Scripta* (2011) (in revision).

EPJ B

Condensed Matter
and Complex Systems

EPJ.org

your physics journal

Eur. Phys. J. B **72**, 361–366 (2009)

DOI: 10.1140/epjb/e2009-00345-6

First-principles study of structural, electronic, linear and nonlinear optical properties of Ga₂PSb ternary chalcopyrite

T. Ouahrani, A.H. Reshak, A. Otero de la Roza, M. Mebrouki, V. Luaña, R. Khenata and B. Amrani



First-principles study of structural, electronic, linear and nonlinear optical properties of Ga₂PSb ternary chalcopyrite

T. Ouahrani^{1,a}, A.H. Reshak^{2,b}, A. Otero de la Roza³, M. Mebrouki¹, V. Luaña³, R. Khenata⁴, and B. Amrani⁴

¹ Laboratoire de Physique Théorique, B.P. 119, Université de Tlemcen, 13000 Tlemcen, Algeria

² Institute of Physical Biology, South Bohemia University, 37333 Nove Hrad, Czech Republic

³ Departamento de Química Física y Analítica. Universidad de Oviedo, 33006 Oviedo, Spain

⁴ Laboratoire de Physique Quantique et de Modélisation Mathématique, Université de Mascara, 29000 Mascara, Algeria

Received 28 July 2009

Published online 13 October 2009 – © EDP Sciences, Società Italiana di Fisica, Springer-Verlag 2009

Abstract. We report results from first-principles density functional calculations using the full-potential linear augmented plane wave (FP-LAPW) method. The generalized gradient approximation (GGA) and the Engel-Vosko-generalized gradient approximation (EV-GGA) were used for the exchange-correlation energy of the structural, electronic, linear and nonlinear optical properties of the chalcopyrite Ga₂PSb compound. The valence band maximum (VBM) is located at the Γ_v point, and the conduction band minimum (CBM) is located at the Γ_c point, resulting in a direct band gap of about 0.365 eV for GGA and 0.83 eV for EV-GGA. In comparison with the experimental one (1.2 eV) we found that EV-GGA calculation gives energy gap in reasonable agreement with the experiment. The spin orbit coupling has marginal influence on the optical properties. The ground state quantities such as lattice parameters (a, c and u), bulk modulus B and its pressure derivative B' are evaluated.

PACS. 71.15.Mb Density functional theory, local density approximation, gradient and other corrections – 71.15.-m Methods of electronic structure calculations – 42.65.-k Nonlinear optics

1 Introduction

Most of the ternary chalcopyrites, A₂XY, form a large family of semiconductors [1], largely appreciated because of their technological applications. They have been used as light-emitting diodes [2], mixed dimeric cyclic compounds [R₂GaYY'R₂]₂ with Ga₂PAs, Ga₂PSb, and Ga₂AsSb core have been used as precursors toward nanocrystalline gallium-poor GaP_{*x*}As_{1-*x*}, GaP_{*x*}Sb_{1-*x*}–GaAs_{*x*}Sb_{1-*x*} [3], and also as photovoltaic sensitive materials in solar cells [4,5]. Many of those crystal compounds show promising nonlinear optical properties (NLO) [6]. For this reason, the quest for III-V semiconductor alloys with specific optic and electronic properties has been active for the last 50 years, with new episodes of interest every time a new advancement in crystal growing techniques opened the door to new crystal types.

Bulk Ga₂PSb have remained elusive up to now, and even epitaxial layers were long thought to be impossible due to the GaP–GaSb size mismatch, until molecular beam epitaxy succeeded in preparing GaP_{1-*x*}Sb_{*x*} over a wide range of compositions x [7]. For $x = 0.5$ we have

Ga₂PSb chalcopyrite structures, these structures have been a favorite test bench for theoreticians in the development of methods that predict the properties of mixed alloys. Citing just a few of the most relevant works, Wood and Zunger [8], used a cluster energy decomposition model to predict bulk and epitaxial composition-temperature phase diagrams of the coherent binary alloys GaP_{*x*}Sb_{1-*x*}, finding that epitaxial conditions can produce pronounced modifications, with respect to the bulk, on the order-disorder transitions. The relative stability of these crystal structures has also been examined by Yeh et al. using tight-binding models [9], and by Bernard et al. [10] using first principles LAPW calculations. Many of the above works as [9] coincide in predicting a very small direct gap for Ga₂PSb, thus justifying the importance of this compound in the far infrared optical region.

There is a very sensitive relationship between the character of atomic bonds and the band structure in order to calculate the (NLO) properties either by Levine's model [6] using a localized bond charge model, or with the method based on band structure elaborated by Aspnes [11]. We have contributed in a previous work [12] to the study of elastic, thermodynamic and bonding properties of Ga₂PSb. As natural extension to our work we are aiming to study the structural, linear and nonlinear

^a e-mail: tarik_ouahrani@hotmail.com

^b e-mail: maalidph@yahoo.co.uk

Table 1. The lattice constant, a , the c/a ratio; the internal parameters u , the bulk modulus B and its first derivative B' of Ga₂PSb compared to theoretical values in [9].

	a (Å)	c/a	u	B	B'
This work	5.869	1.9817	0.2871	58.988	4.726
Reference [9]	5.787	1.988	-	62.97	-

optical properties of the chalcopyrite phase. Our analysis will be grounded on ab-initio calculations performed with a state-of-the-art electronic structure method, namely the full-potential linear augmented plane wave (FP-LAPW) method [13,14], and the procedure used to perform the NLO study based on the Aspes method.

The rest of the paper is organized as follows : in Section 2, we show our method of calculation. In Section 3, we present our results of the calculation, and discuss the origin of the linear and nonlinear optical properties. Summary of our work is given in Section 4.

2 Theoretical method

In this paper, self-consistent calculations using a relativistic full-potential linearized augmented plane wave method were carried using the WIEN2K package [15]. For this, a satisfactory degree of convergence was achieved by considering a number of FP-LAPW basis functions up to $R_{MT} \times K_{max}$ equal to 9 (where R_{MT} is the minimum radius of the muffin tin spheres and K_{max} gives the magnitude of the largest \mathbf{k} vector in the plane wave expansion). We have included spin-orbit (SO) coupling by using the second-variation method programmed in the WIEN2K code.

The optimization of the geometry is a two step process. First, the optimization of the internal geometry of the cell is based on the `mini` procedure that forms part of the standard WIEN2K package. In the course of a `mini` task, WIEN2K determines the forces acting on the atoms within the unit cell and moves the atoms accordingly. The process is repeated until the average force falls below some threshold, typically fixed at 2 mRyd/bohr, or the energy change is negligible. Second, the crystal energy is calculated for a grid of cell volumes, V , and c/a ratio values, each point in the grid involving the minimization with respect to the internal cell geometry. Five to seven values of c/a are typically used for each volume and a polynomial is then fitted to the calculated energies to determine the best c/a ratio. The final outcome of this process is a set of values of the equilibrium cell energy *versus* the cell volume: $E(V) = \min_{c/a,u} E(V, c/a, u)$. The equilibrium geometry, the bulk modulus, and the equation of state are then obtained by feeding the $E(V)$ curve to the GIBBS code [16], that implements an analysis based on a quasi-harmonic Debye model.

Table 1 presents the equilibrium geometry and bulk modulus calculated for the Ga₂PSb chalcopyrite crystal. Our crystal is predicted to be rather close to the ideal *twice a zinc blende* cell: $c/a \approx 2$ and $u \approx 1/4$. u is the in-

ternal structure parameter, describing the position of Ga atom. On the other hand, the geometries predicted by our FP-LAPW calculations are reasonably close to the values predicted by the tight binding calculations of reference [9]. Our calculation predicts that the bulk modulus is about 58.9 GPa. This value is smaller than 62.97 GPa, which is obtained by Yeh et al. [9]. We believe that the FP-LAPW calculation is more accurate than the tight binding calculation, so we stand for our results due to internal consistency and the truly ab initio character of our calculations.

In order to keep the same degree of convergence for all the lattice constants studied, we kept the values of the sphere radii and K_{max} constant over all the range of lattice spacings considered. However, Fourier expanded charge density was truncated at $G_{max} = 12$. We have chosen the muffin radii MT for Sb, P and Ga to be equal to 2.45, 2.1 and 2.0 (a.u), respectively. The exchange and correlation effects are treated by the Perdew-Burke-Ernzerhof generalized gradient approximation GGA [17]. Also we have used the Engel-Vosko (EV-GGA) formalism [18], which optimizes the corresponding potential for band structure calculations. It is well known that the DFT self-consistent band structure calculations, using either LDA and GGA functionals, usually underestimate the energy gap of semiconductors [19]. This is mainly due to the fact that they have simple forms that are not sufficiently flexible to accurately reproduce both exchange-correlation energy and its charge derivative. Engel and Vosko considered this shortcoming and constructed a new functional form of GGA which is able to better reproduce the exchange potential at the expense of less agreement in the exchange energy. This approach called EV-GGA, yields better band splitting and some other properties which mainly depend on the accuracy of exchange correlation potential.

The dependence of the total energy on the number of \mathbf{k} -points in the irreducible wedge of the first Brillouin zone (BZ) has been explored within the linearized tetrahedron scheme [20] by performing the calculation for 102 \mathbf{k} -points (grid of $10 \times 10 \times 10$ meshes, equivalent to 1000 \mathbf{k} -points in the entire Brillouin zone) and extrapolating to an infinite number of \mathbf{k} -points, and the self-consistency is considered to be done when the total energy difference between succeeding iterations is less than 10^{-5} Ryd per formula unit.

3 Results and discussion

3.1 Band structure and densities of states

The calculated electronic band structures along the symmetry lines of the Brillouin zone and the total density of states (TDOS) of the Ga₂PSb using GGA with spin orbit coupling (SO) and EV-GGA are shown in Figure 1. The valence band maximum (VBM) is located at the Γ_v point, and the conduction band minimum (CBM) is located at the Γ_c point, resulting in direct band gap evaluated at 0.365 eV for GGA+SO and 0.83 eV for EV-GGA, in comparison with the experimental one (1.2 eV) [21]. Because of the similarity between the spectrum calculated with the

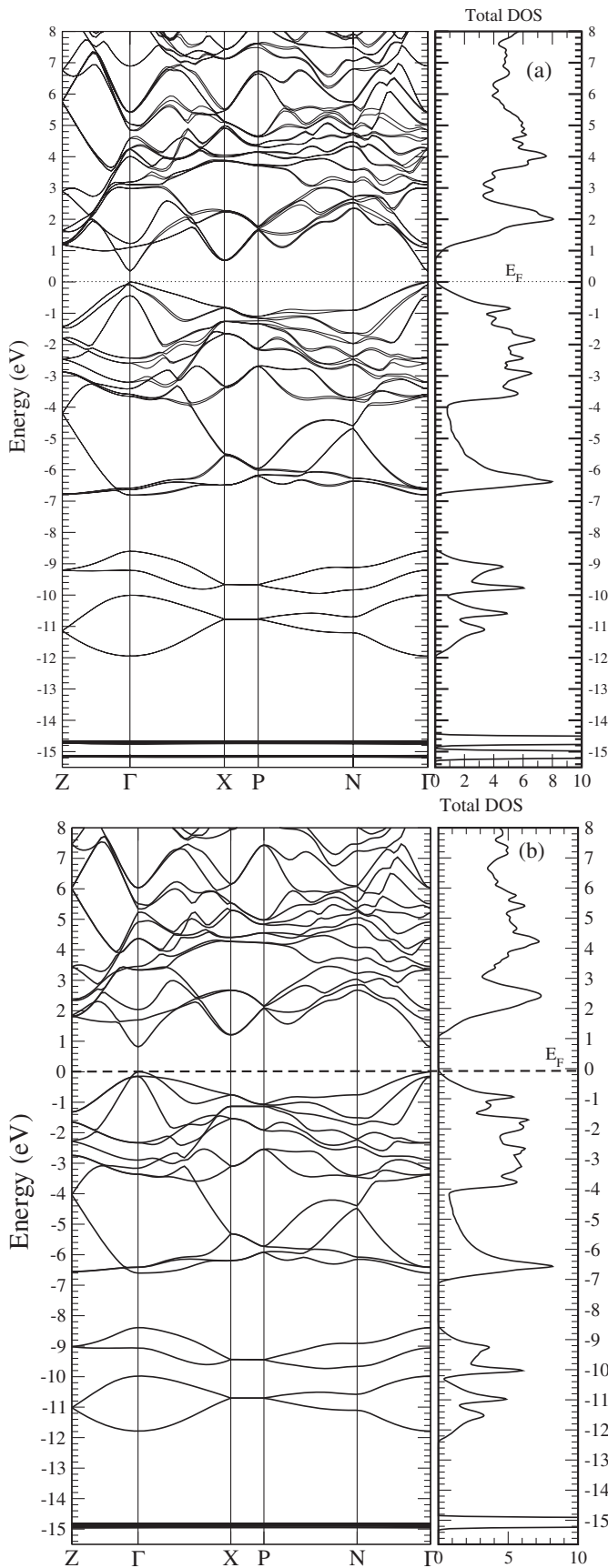


Fig. 1. Calculated band structure and total density of state of Ga_2PSb . (a): with the GGA+SO and (b) with the EV-GGA

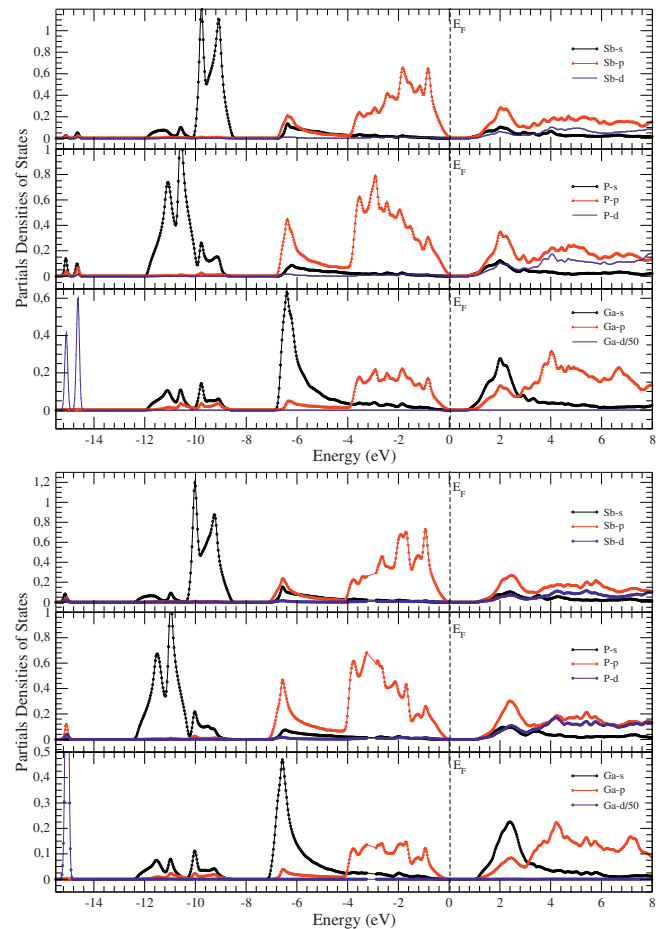


Fig. 2. (Color online) Partial densities of states of Ga_2PSb . First panel with GGA+SO and the second with the EV-GGA approximation.

two approximations (GGA+SO and EV-GGA), we have analyzed in this section only the densities calculated with the (GGA+SO) approximation. The valence band region of our Ga_2PSb band structure is about ~ 15.5 eV wide, and it is divided into three sets that we will call low-, intermediate-, and higher-energy sets of bands. We have analyzed the contribution of the anion and cation's states to each set of bands by decomposing the total density of states (Total Dos) (see Fig. 1a) into s -, p -, and d -orbital contributions. The result is the site-projected partial density of states shown in Figure 2 (first panel). There is not just one way to perform this atom and orbital decomposition, so the results should be interpreted qualitatively. Clearly, the low-energy set of valence bands from -15.35 to -14.42 eV, have their origin on the Ga- d orbitals. The intermediate-energy set of valence bands are derived from the Sb/P/Ga- s orbitals in the range -12 to -8.75 eV. The higher-energy set of valence bands can be further divided into two subbands. The lower-energy subband from -6.87 to -1.56 eV is an Ga- s and Sb/P- p band. The higher-energy subband from -3.95 to 0.0 eV contain a Sb/P/Ga p -states. The conduction band starts at 0.365 eV and contains a mixture of Sb- $s/p/d$, P- $s/p/d$ and Ga- s/p states.

3.2 Linear optical properties

The linear response of the system to electromagnetic radiation can be described by means of the dielectric function $\varepsilon(\omega)$, which is related to the interaction of photons with electrons. Generally, there are two contributions to frequency dependent dielectric functions, namely intra-band and inter-band transitions. The contribution due to intra-band transitions is crucial only for metals. The inter-band transitions of these frequency dependent dielectric functions can be split into direct and indirect transitions. We neglect the indirect inter-band transitions involving scattering of phonons assuming that they give a small contribution to the frequency dependent dielectric functions. To calculate the direct inter-band contributions to the imaginary part of the frequency dependent dielectric function, it is necessary to perform summation over the BZ structure for all possible transitions from the occupied to the unoccupied states taking the appropriate transition dipole moment elements into account.

Ga_2PSb crystallizes in the $I\bar{4}2d$ space group. This symmetry group has two dominant components of the dielectric tensor. The experiments are performed with electric vector \mathbf{E} parallel or perpendicular to the c axis. The corresponding dielectric functions are $\varepsilon^{\parallel}(\omega)$ and $\varepsilon^{\perp}(\omega)$. The calculations of these dielectric functions involve the energy eigenvalues and electron wave functions. These are natural outputs of band structure calculations. We have performed calculations of the imaginary part of the inter-band frequency dependent dielectric function using the expressions in the reference [22]. All the other optical constants can be derived from $\varepsilon_1(\omega)$ and $\varepsilon_2(\omega)$, such as the refractive index $n(\omega)$.

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

We should mention that we have performed the optical calculations with GGA+SO and EV-GGA, but we present only the figures corresponding to the EV-GGA calculations. The SO coupling has marginal influence on the optical properties.

In order to get the best optical spectra of the dielectric function, $\varepsilon(\omega)$, a dense mesh of uniformly distributed \mathbf{k} -points is required. Hence, the Brillouin zone integration was performed with 1470 \mathbf{k} -points in the irreducible part of the Brillouin zone for both linear and nonlinear properties, with broadening equals to 0.005. Our optical properties are scissor corrected [23] by 0.37 eV, this value is the difference between the calculated energy gap (0.83 eV) and measured one (1.2 eV) [21]. We note that our calculated energy gap show good agreement with the previous theoretical calculation (0.84 eV) obtained by Teng et al. [24].

Figure 3 displays the imaginary and real part of the electronic dielectric function $\varepsilon(\omega)$ spectrum for a radiation up to 10 eV. As it can be seen, the optical spectra of both $\varepsilon_1(\omega)$ and $\varepsilon_2(\omega)$ of Ga_2PSb compound, shows considerable anisotropy between extraordinary and ordinary components. Our analysis of $\varepsilon_2(\omega)$ curve shows that the

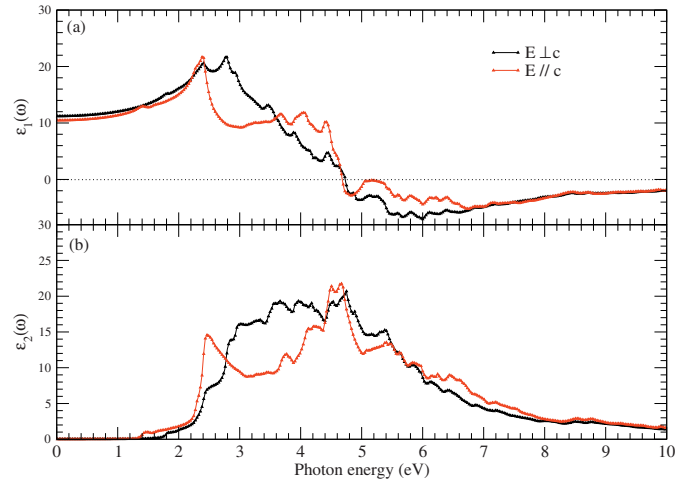


Fig. 3. (Color online) Calculated (a) real and (b) imaginary part of the electronic dielectric function $\varepsilon(\omega)$ of Ga_2PSb for the both polarizations ($E \parallel c$) and ($E \perp c$).

threshold energy (first critical point) of the dielectric function occurs at 1.46 eV. This point is $\Gamma_v - \Gamma_c$ splitting which gives the threshold for direct optical transitions between the highest valence and the lowest conduction band. This is known as the fundamental absorption edge. The origin of these peaks is attributed to the interband transitions from the occupied Sb-(P)- p and Ga- s/p states to the unoccupied Sb-(P)- p and Ga- s states. Beyond these points, the curve increase rapidly. This is due to the fact that the number of points contributing towards $\varepsilon_2(\omega)$ increases abruptly. Note that we do not include phonon contributions to the dielectric screening.

The estimated value of static dielectric constant $\varepsilon_2^{\parallel}(0)$ and $\varepsilon_2^{\perp}(0)$ are about 10.463 and 11.207 respectively. This values are weakly smaller compared with the calculated with GGA+SO (15.175 and 15.222 respectively) this is due to the correction with the EV-GGA. The optical properties are very sensible to the value of the estimated energy gaps. Also, the values of refractive index in the limit of zero frequency $n_{\parallel}(0)$ and $n_{\perp}(0)$ are about 3.234 and 3.347, respectively. Compared with (3.895 and 3.902) estimated with GGA+SO. We note that EV-GGA gives better results than GGA.

We should mentioned that compounds show considerable anisotropy in the linear optical susceptibilities favors an important quantity in second harmonic generation (SHG) and optical parametric oscillator (OPO) due to better fulfilling of phase matching conditions, determined by birefringence [25]. Figure 4 displays the birefringence $\Delta n(\omega) = (n_e(\omega) - n_o(\omega))$ (n_e and n_o being refraction index for an electric field oriented along the c -axis and perpendicular to the c -axis, respectively). The $\Delta n(\omega)$ spectral shows strong oscillations around zero in the energy range up to 7 eV. Birefringence is important only in the non-absorbing region, which is below the energy gap, since this compound show a considerable anisotropy as a consequence it possesses big birefringence $\Delta n(\omega)$.

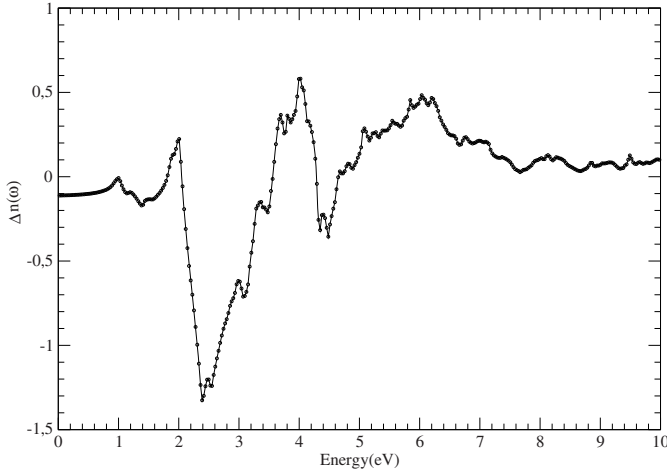


Fig. 4. Calculated $\Delta n(\omega)$ spectrum of Ga_2PSb compound.

3.3 Second harmonic generation

For non-centro-symmetric Ga_2PSb compound, which belongs to the $I42d$ (D_{2d}^{12}) space group type with Laue class $\bar{4}2m$, there are two independent non-zero tensor components; namely $\chi_{123}^{(2)}(-2\omega; \omega; \omega)$ and $\chi_{312}^{(2)}(-2\omega; \omega; \omega)$ (with 1, 2 and 3 are the polarization directions : 1 = x , 2 = y and 3 = z). In the first order responses (linear responses) functions, only the interband terms appear and involve only the square of matrix elements, which ensures, for example that $\varepsilon_2(\omega)$ is positive. The second harmonic response involves 2ω resonance in addition to the usual 1ω resonance. Both 1ω and 2ω resonances can be additionally separated into interband $\chi_{inter}^{(2)}(-2\omega; \omega; \omega)$, intraband $\chi_{intra}^{(2)}(-2\omega; \omega; \omega)$ contributions and the modulation on interband terms by intraband terms $\chi_{mod}^{(2)}(-2\omega; \omega; \omega)$ [23,26,27] given by:

$$\chi_{inter}^{(ijk)}(-2\omega; \omega; \omega) = \frac{e^3}{\hbar^2} \sum_{nml} \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \frac{\mathbf{r}_{nm}^i \{ \mathbf{r}_{ml}^j \mathbf{r}_{nl}^k \}}{(\omega_{ln} - \omega_{ml})} \times \left\{ \frac{2f_{nm}}{(\omega_{mn} - 2\omega)} + \frac{f_{ml}}{(\omega_{ml} - \omega)} + \frac{f_{lm}}{(\omega_{ln} - \omega)} \right\}. \quad (2)$$

$$\chi_{intra}^{(ijk)}(-2\omega; \omega; \omega) = \frac{e^3}{\hbar^2} \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \sum_{nml} \omega_{nm} \mathbf{r}_{nm}^i \{ \mathbf{r}_{ml}^j \mathbf{r}_{nl}^k \} \times \left\{ \frac{f_{nl}}{\omega_{ln}^2(\omega_{ln} - \omega)} - \frac{f_{lm}}{\omega_{ml}^2(\omega_{ml} - \omega)} \right\} - 8i \sum_{nm} \frac{f_{nm} \mathbf{r}_{nm}^i \{ \Delta_{mn}^j \mathbf{r}_{nm}^k \}}{\omega_{mn}^2(\omega_{mn} - 2\omega)} + 2 \sum_{nml} \frac{f_{nm} \mathbf{r}_{nm}^i \{ \mathbf{r}_{ml}^j \mathbf{r}_{ln}^k \} (\omega_{ml} - \omega_{ln})}{\omega_{mn}^2(\omega_{mn} - 2\omega)}. \quad (3)$$

$$\chi_{mod}^{(ijk)}(-2\omega; \omega; \omega) = \frac{e^3}{\hbar^2} \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \sum_{nml} \frac{f_{nm}}{\omega_{mn}^2(\omega_{mn} - \omega)} \times \left\{ \omega_{nl} \mathbf{r}_{lm}^i \{ \mathbf{r}_{mn}^j \mathbf{r}_{nl}^k \} - \omega_{lm} \mathbf{r}_{nl}^i \{ \mathbf{r}_{lm}^j \mathbf{r}_{mn}^k \} \right\} - i \sum_{nm} \frac{f_{nm} \mathbf{r}_{nm}^i \{ \mathbf{r}_{mn}^j \Delta_{nm}^k \}}{\omega_{mn}^2(\omega_{mn} - \omega)} \quad (4)$$

for all $n \neq m \neq l$. Here, n denotes the valence states, m the conduction states and l denotes all states ($l \neq m, n$). There are two transitions which take place one of them vcc' , involving one valence band (v) and two conduction bands (c and c'), which is dominant and the second transition $vv'c$, involving two valence bands (v and v') and one conduction band (c), this transition is weak, so we take only the vcc' transition. The symbols are defined as $\Delta_{nm}^i(\mathbf{k}) = \vartheta_{nn}^i(\mathbf{k}) - \vartheta_{mm}^i(\mathbf{k})$ with ϑ_{nm}^i being the i component of the electron velocity given as:

$$\vartheta_{nm}^i(\mathbf{k}) = i\omega_{nm}(\mathbf{k}) r_{nm}^i(\mathbf{k}) \quad \text{and} \quad \left\{ r_{nm}^i(\mathbf{k}) r_{ml}^j(\mathbf{k}) \right\} = \frac{1}{2} \left(r_{nm}^i(\mathbf{k}) r_{ml}^j(\mathbf{k}) + r_{nm}^j(\mathbf{k}) r_{ml}^i(\mathbf{k}) \right).$$

The position matrix elements between states n and m , $r_{nm}^i(\mathbf{k})$, are calculated from the momentum matrix element P_{nm}^i using the relation [28]:

$$r_{nm}^i(\mathbf{k}) = P_{nm}^i(\mathbf{k}) / i m \omega_{nm}(\mathbf{k}). \quad (5)$$

With the energy difference between the states n and m given by $\hbar\omega_{nm} = \hbar(\omega_n - \omega_m)$ $f_{nm} = f_n - f_m$ is the difference of the Fermi distribution functions. Subscripts or superscripts i, j and k are Cartesian indices. The real and imaginary parts of the products of matrix elements that control the strength of a given resonance in $\chi_{ijk}^{(2)}(-2\omega; \omega; \omega)$ can be positive or negative.

The nonlinear optical properties are more sensitive to small changes in the band structure than the linear optical properties. Hence any anisotropy in the linear optical properties is enhanced in the nonlinear spectra. This is attributed to the fact that the second harmonic response involves 2ω resonance in addition to the usual 1ω resonance. Figure 5 illustrated the contributions of the 1ω and 2ω terms. As it can be seen the 2ω inter/intra terms start contributing at energy $\sim 1/2E_g$ and the 1ω inter/intra at energy value E_g . These contributions have comparable absolute values but different signs in the wide energy region. This results from an almost exact cancellation between the interband and intraband contributions [11]. This means that the reasonable description of the total SHG cannot be achieved if one of these components is ignored. We would like to mention that the contribution of the $\chi_{mod}^{(ijk)}(-2\omega; \omega; \omega)$ component is very small.

One would expect that the structures in $Im\chi_{ijk}^{(2)}(-2\omega; \omega; \omega)$ could be understood from the structures in $\varepsilon_2(\omega)$. Unlike the linear optical spectra, the features in the SHG susceptibility are very difficult to identify from the band structure because of the presence of 2ω and 1ω terms.

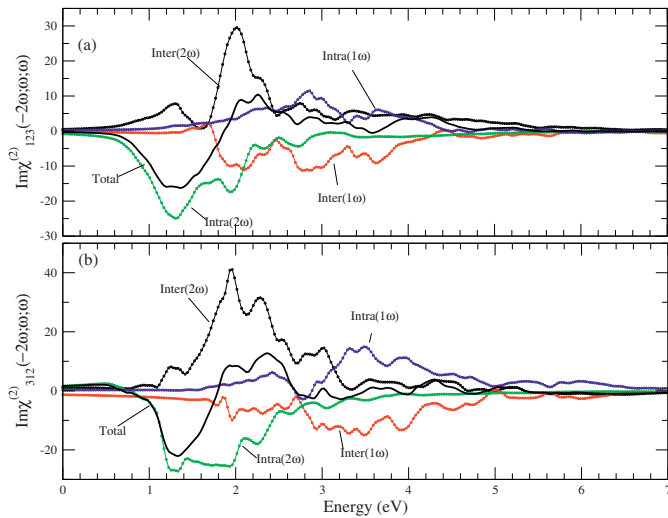


Fig. 5. (Color online) Calculated total (a) $Im\chi_{123}^{(2)}(-2\omega; \omega; \omega)$ and (b) $Im\chi_{312}^{(2)}(-2\omega; \omega; \omega)$ spectra along with the intra-(2ω)/(1ω) and inter-(2ω)/(1ω) band contributions. The all are multiplied by 10^{-7} , in esu units, for the Ga_2PSb compound.

But we can make use of the linear optical spectra to identify the different resonance leading to various features in the SHG spectra. The first structure in $Im\chi_{123}^{(2)}(-2\omega; \omega; \omega)$ ($Im\chi_{312}^{(2)}(-2\omega; \omega; \omega)$) between 0.61–2.44 (0.61–3.0) eV is mainly from 2ω resonance and arises from the first structure in $\varepsilon_2(\omega)$. The second structure between 2.45–3.96 (2.45–4.90) eV is associated with interference between a 1ω resonance and 2ω resonance and associated with high structure in $\varepsilon_2(\omega)$. The last structure is mainly due to resonance and associated with the tail in $\varepsilon_2(\omega)$.

4 Conclusion

In summary, we have made the first-principles electronic structure calculations, linear and nonlinear optical properties for the Ga_2PSb compound. The electronic structure calculation in GGA and EV-GGA are carried out by employing the computer code WIEN2K, which is based on the full-potential linearized augmented-plane-wave method.

The calculated energy gap using EV-GGA is in reasonable agreement with experimental one. We present results for the imaginary and real parts of the frequency dependent dielectric constant. Calculations are reported for the frequency dependent complex part of second order nonlinear optical susceptibilities. The linear and nonlinear optical susceptibilities are scissors corrected to match the value of the energy gap from the DFT calculations with the experimental value.

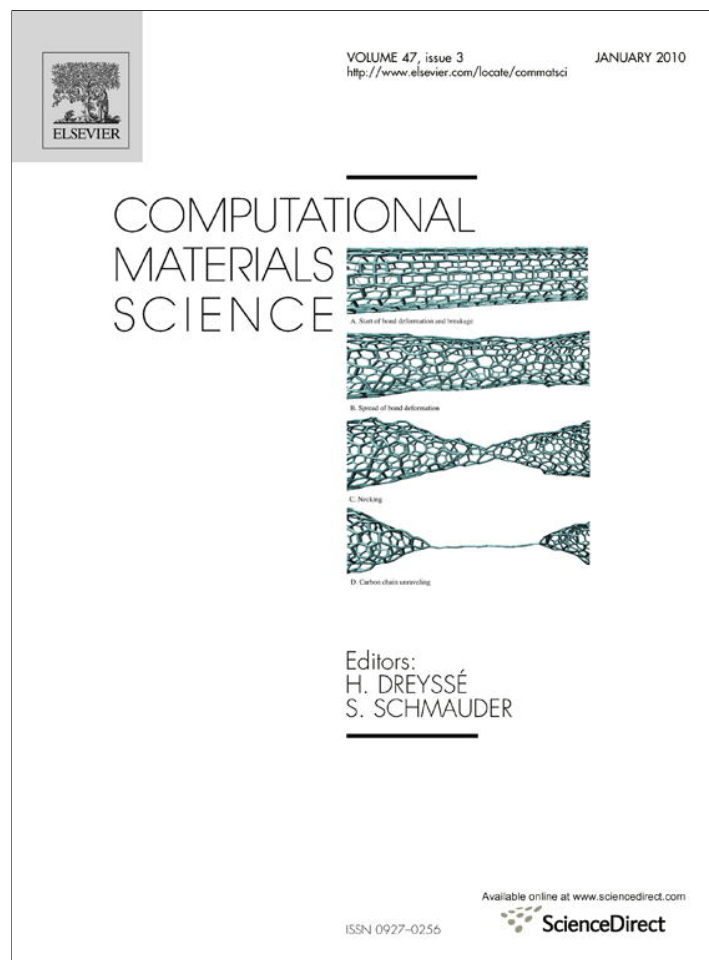
One of the authors (T.O.) thanks the Laboratory of Theoretical Physics (LPT) Tlemcen, for providing the computational facilities. Oviedo's team is financed by the Spanish Ministerio de Educación y Ciencia and the ERDF of the European Union (project no. CTQ2006-02976) and belong to the MALTA group (CSD2007-0045 project, MEC Consolider Ingenio 2010

program). AOR is indebted to the Spanish MEC for a FPU grant.

References

- J.L. Shay, J.H. Wernick, *Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties and applications* (Pergamon Press, Oxford, 1974)
- J.L. Shay, L.M. Schiavone, E. Buehler, J.H. Wernick, *J. Appl. Phys.* **43**, 2805 (1972)
- E.E. Foos, R.J. Jouet, R.L. Wells, A.L. Rheingold, L.M. Liable-Sands, *J. Organomet. Chem.* **582**, 45 (1999)
- S. Wagner, J.L. Shy, P. Migliorato, H.M. Kasper, *Appl. Phys. Lett.* **25**, 434 (1974)
- L.L. Kazmerski, Y.J. Jund, *J. Vac. Sci. Technol.* **14**, 769 (1977)
- B.F. Levine, *Phys. Rev. B* **7**, 2600 (1973)
- M.J. Jou, Y.T. Cherng, H.R. Jen, G.B. Stringfellow, *J. Appl. Phys.* **52**, 549 (1988)
- D.M. Wood, A. Zunger, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 1501 (1988)
- C.-Y. Yeh, A.-B. Chen, A. Sher, *Phys. Rev. B* **43**, 9138 (1991)
- J.E. Bernard, L.G. Ferreira, S.-H. Wei, A. Zunger, *Phys. Rev. B* **38**, 6338 (1988)
- D.E. Aspnes, *Phys. Rev. B* **6**, 4648 (1972)
- T. Ouahrani, A. Otero de la Roza, V. Luaña, R. Khenata, B. Amrani, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* (2009) (to be published)
- G.K.H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, L. Nordström, *Phys. Rev. B* **64**, 64 (2001)
- K. Schwarz, P. Blaha, G.K.H. Madsen, *Comput. Phys. Commun.* **147**, 147 (2002)
- P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, *WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (Vienna University of Technology, Vienna, Austria, 2001) (ISBN 3-9501031-1-2)
- M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* **158**, 57 (2004)
- J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996)
- E. Engel, S.H. Vosko, *Phys. Rev. B* **47**, 13164 (1993)
- P. Dufek, P. Blaha, K. Schwarz, *Phys. Rev. B* **50**, 7279 (1994)
- P.E. Blöchl, O. Jepsen, O.K. Anderson, *Phys. Rev. B* **49**, 16223 (1994)
- G.B. Stringfellow, *J. Electron. Mater.* **10**, 919 (1981)
- S. Hufner, R. Claessen, F. Reinert, Th. Straub, V.N. Strocov, P. Steiner, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **100**, 191 (1999), R. Ahuja, S. Auluck, B. Johansson, M.A. Kan, *Phys. Rev. B* **50**, 2128 (1994)
- J.L.P. Hughes, J.E. Sipe, *Phys. Rev. B* **53**, 10751 (1996)
- D. Teng, J. Shen, K.E. Newman, B.-L. Gu, *J. Phys. Chem. Solids* **52**, 1109 (1991)
- A.H. Reshak, S. Auluck, I.V. Kityk, *Journal of Solid State Chemistry* **181**, 789 (2008)
- S.N. Rashkeev, W.R.L. Lambrecht, B. Segall, *Phys. Rev. B* **57**, 9705 (1998)
- S. Sharma, J.K. Dewhurst, C. Ambrosch-Draxl, *Phys. Rev. B* **67**, 165332 (2003)
- C. Ambrosch-Draxl, J.O. Sofo, e-print [arXiv: cond-mat/0402523](https://arxiv.org/abs/cond-mat/0402523)

Provided for non-commercial research and education use.
Not for reproduction, distribution or commercial use.



This article appeared in a journal published by Elsevier. The attached copy is furnished to the author for internal non-commercial research and education use, including for instruction at the authors institution and sharing with colleagues.

Other uses, including reproduction and distribution, or selling or licensing copies, or posting to personal, institutional or third party websites are prohibited.

In most cases authors are permitted to post their version of the article (e.g. in Word or Tex form) to their personal website or institutional repository. Authors requiring further information regarding Elsevier's archiving and manuscript policies are encouraged to visit:

<http://www.elsevier.com/copyright>



Contents lists available at ScienceDirect

Computational Materials Science

journal homepage: www.elsevier.com/locate/commatsciStructural and thermodynamic properties of SbAsGa₂ and SbPGa₂ chalcopyrites[☆]T. Ouahrani^{a,*}, A. Otero-de-la-Roza^{b,*}, R. Khenata^c, V. Luaña^b, B. Amrani^c^aLaboratoire de Physique Théorique, B.P. 119, Tlemcen 13000, Algeria^bDepartamento de Química Física y Analítica, Universidad de Oviedo, 33006 Oviedo, Spain^cLaboratoire de Physique Quantique et de Modélisation Mathématique (LPQ3M), Université de Mascara, Mascara 29000, Algeria

ARTICLE INFO

Article history:

Received 3 September 2009

Accepted 5 October 2009

Available online 30 November 2009

PACS:

71.15.Mb

31.15.ae

65.40.Ba

Keywords:

FPLAPW

Structural properties

Elastic constants

Quasi-harmonic Debye model

ABSTRACT

The structural and elastic behaviour of the chalcopyrite SbPGa₂ and SbAsGa₂ crystals has been determined by means of first principles calculations using the full-potential augmented plane wave (FPLAPW) method. Ground state properties such as the lattice parameters (a , c and u), bulk modulus B , its pressure derivative B' , have been directly calculated and compared to previous experimental and theoretical results when available. We have determined the elastic parameters (C_{11} , C_{12} , C_{33} , C_{44} and C_{66}), which have not been calculated and measured yet. Thermal properties, including the linear and cubic expansion coefficients and the heat capacity, have been estimated using a quasi-harmonic Debye model. To our knowledge this is the first quantitative theoretical prediction of elastic and thermal properties for these compounds and still awaits experimental confirmations.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Recently chalcopyrite compounds [1] have received much attention because of their potential applications in the field of light-emitting diodes [3], non-linear optic [4], and photovoltaic sensitive material in solar cells [5,6]. In spite of their wide technological applications the thermodynamical and optical properties of these semiconductors has still not been sufficiently investigated. The knowledge of thermal expansion behaviour of this semiconductor is essential for analyzing the growth conditions of bulk single crystals of sufficient size and optical quality from the melt [7] and also for the understanding of the temperature dependence of the electronic, optical, electrical and many physico-chemical properties as well as for determining the temperature dependence of optical birefringence as may be necessary in tuning of non-linear optical laser devices [8].

Sb(P,As)Ga₂ chalcopyrites compounds have been a favorite test bench for theoreticians in the development of methods that predict the properties of mixed alloys. Citing just a few of the most relevant works, Wood and Zunger [9], used a cluster energy decomposition model to predict bulk and epitaxial composition-temperature phase diagrams of the coherent binary alloys

GaP_xSb_{1-x} and GaAs_xSb_{1-x}, finding that epitaxial conditions can produce pronounced modifications, with respect to the bulk, on the order-disorder transitions. Boguśłowski and Baldereschi [10] pseudopotential calculations predicted an excess elastic energy producing the unstability of monolayer (100) superlattice GaAs_{0.5}Sb_{0.5}. Wei et al. [11], published an outstanding work on the prediction from first principle calculations of the temperature-composition phase diagrams of several alloys, including GaAs_xSb_{1-x}. In [12], Wei et al. used a special quasirandom structure supercells plus a pseudopotential or LAPW formalism to determine the electronic, structural, and thermodynamic properties of GaAs_xSb_{1-x} on some of the most probable crystal structures (CuPt, CuAu-I, chalcopyrite, and random phases). The relative stability of these crystal structures has also been examined by Yeh et al. using tight-binding models [13], and by Bernard et al. [14] using first principles LAPW calculations.

Despite all this works and to the best of our knowledge, experimental and theoretical studies on Sb(P,As)Ga₂ chalcopyrites of: elastic constants, Debye temperature (Θ_D), Grüneisen parameter γ , thermal expansions (α_v , α_a and α_c) and heat capacities (C_p and C_v) are nevertheless scarce or non-existent in the literature.

We have contributed in a previous works [15,17] to the study of electronic, bonding character, linear and non-linear optical properties of these compounds. Its shows a considerable birefringence as a consequence its possesses an interesting non-linear optical properties. As natural extension to our work and in order to get a deep insight into the nature of these materials and understand these

[☆] This document is a collaboration effort.

* Corresponding authors. Tel.: +34 985103491.

E-mail addresses: tarik_ouahrani@hotmail.com (T. Ouahrani), alberto@carbono.quimica.uniovi.es (A. Otero-de-la-Roza).

different physical and chemical properties, we are aiming to study the structural, elastic and thermodynamic properties of SbPGa_2 and SbAsGa_2 chalcopyrite phase. Our analysis will be grounded on *ab-initio* calculations performed with an state-of-the-art electronic structure method, namely the full-potential linear augmented plane wave (FPLAPW) method [18,19].

The rest of the paper is organized as follows. Some important aspects of the methods used in this work are discussed in Section 2. The principal part of the article appears in Section 3, where the results are presented and analyzed. The two parts of Section 3 correspond to the discussion of elastic constants in Section 3.1, and thermal properties in Section 3.2. The article ends with a short exposition of the main conclusions from our work in Section 4.

2. Theoretical method

In this paper, self-consistent calculations using a relativistic full-potential linearized augmented plane wave method were carried using `RUNWIEN` [20] the new script interface to the `WIEN2K` package [21]. For this, a satisfactory degree of convergence was achieved by considering a number of FPLAPW basis functions up to $R_{MT} \times K_{max}$ equal to 9 (where R_{MT} is the minimum radius of the muffin-tin spheres and K_{max} gives the magnitude of the largest \mathbf{k} vector in the plane wave expansion). In order to keep the same degree of convergence for all the lattice constants studied, we kept the values of the sphere radii and K_{max} constant over all the range of lattice spacings considered. However, Fourier expanded charge density was truncated at $G_{max} = 12$. We have chosen the muffin radii MT , for Sb, P, As and Ga to be equal to 2.45, 2.1, 2.22 and 2.0 (a.u), respectively. The exchange and correlation effects are treated by the Perdew–Burke–Ernzerhof generalized gradient approximation GGA [22].

The dependence of the total energy on the number of \mathbf{k} -points in the irreducible wedge of the first Brillouin zone (BZ) has been explored within the linearized tetrahedron scheme [23] by performing the calculation for 102 \mathbf{k} -points (grid of $10 \times 10 \times 10$ meshes, equivalent to 1000 \mathbf{k} -points in the entire Brillouin zone) and extrapolating to an infinite number of \mathbf{k} -points, and the self-consistency is considered to be done when the total energy difference between succeeding iterations is less than 10^{-5} Ryd per formula unit.

The optimization of the geometry is a two step process. First, the optimization of the internal geometry of the cell is based on the `mini` procedure that forms part of the standard `WIEN2K` package. In the course of a `mini` task, `WIEN2K` determines the forces acting on the atoms within the unit cell and moves the atoms accordingly. The process is repeated until the average force falls below some threshold, typically fixed at 2 mRyd/bohr, or the energy change is negligible. Second, the crystal energy is calculated for a grid of cell volumes, V , and c/a ratio values, each point in the grid involving the minimization with respect to the internal cell geometry. Five to seven values of c/a are typically used for each volume and a polynomial is then fitted to the calculated energies to determine the best c/a ratio. The final outcome of this process is a set of values of the equilibrium cell energy versus the cell volume: $E(V) = \min_{c/a,u} E(V,c/a,u)$. The equilibrium geometry, the bulk modulus, and the equation of state are then obtained by feeding the $E(V)$ curve to the `GIBBS` code [24], that implements an analysis of thermodynamic properties based on a quasi-harmonic Debye model.

Table 1 presents the equilibrium geometry and bulk modulus calculated for the SbPGa_2 and SbAsGa_2 chalcopyrite crystals. Both crystals are predicted to be rather close to the ideal *twice a zinc blende* cell: $c/a \approx 2$ and $u \approx 1/4$. There is a small difference between the cell volumes of both compounds: 100.16 (P) and 107.05 \AA^3 per molecule (As). The analysis of the interatomic distances reveals that the Sb–Ga separation is quite similar (2.666 versus 2.675 \AA), and the differences are the natural consequence of the P–Ga

Table 1

Equilibrium properties of SbPGa_2 and SbAsGa_2 : lattice constant, a ; c/a ratio; internal parameters u ; bulk modulus B ; and first derivative of the bulk modulus with respect to the pressure, B' . Our FPLAPW results using the PBE-GGA functional are compared to the theoretical values in Refs. [11,13].

	a (\AA)	c/a	u	B (GPa)	B'
SbPGa_2					
This work	5.8690	1.9818	0.2872	58.988	4.726
Ref. [13]	5.787	1.988	–	62.97	–
SbAsGa_2					
This work	5.9923	1.9901	0.2738	52.475	4.582
Ref. [11]	5.892	–	0.229	63.20	6.30
Ref. [13]	5.884	1.996	–	61.98	–

distance (2.414 \AA) being smaller than the As–Ga one (2.511 \AA). Our results are thus internally consistent.

On the other hand, the geometries predicted by our FPLAPW calculations are reasonably close to the values predicted by the tight binding calculations of Ref. [13] and to the statistical cluster energy decomposition of Ref. [11].

Both compounds have also a quite similar bulk modulus, with the smaller crystal showing the larger value for B . Our calculation predicts for the bulk modulus of SbAsGa_2 a value of 52.5 GPa, significantly smaller than the 63.2 GPa predicted in Ref. [11] and 62.0 GPa predicted in Ref. [13]. We stand for our results, anyway, due to internal consistency and the truly *ab initio* character of our calculations.

3. Results and discussion

3.1. Elastic properties

The elastic properties of solids are among the most fundamental properties that can be predicted from first-principles ground-state total-energy calculations. Not only does the elastic tensor specify the response of a material to applied stresses, but it also gives criteria about the actual stability of the structure. The mechanical properties of polycrystalline materials, too, can to a great extent be predicted from the elastic tensor of single crystals. The elastic properties also give an estimate of the Debye temperature (Θ_D) and melting temperature.

We have implemented in [20] a procedure to calculate elastic constants of cubic and hexagonal crystal, due to the fact that the chalcopyrites have a tetragonal structure with an free internal position (u), we have recently implemented an additional script for `RUNWIEN` [20] to take into account the tetragonal system and the relaxation of the free positions. For this, an adequate selection of the deformations has been chosen, so as to render strained systems with the maximum possible symmetry. The computational cost of the calculation of the total energy is thus minimized. For the tetragonal chalcopyrite crystals we have selected the deformations shown in Table 2.

Hence, we would like to bring a knowledge of the reader that these elastic constants have been already calculated in Ref. [17]. We will just use these results to calculate the thermodynamic properties, so the discussion and results, follows closely those in Ref. [17].

The Voigt (V) [25] and Reuss (R) [26] limits for the bulk modulus (B) and shear modulus (G) are [27]:

$$B_V = \frac{1}{9} \{2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13}\}, \quad (1)$$

$$G_V = \frac{1}{30} (M + 3C_{11} - 3C_{12} + 12C_{44} + 6C_{66}), \quad (2)$$

$$B_R = \frac{C^2}{M}, \quad (3)$$

$$G_R = 15 \left\{ \frac{18B_V}{C^2} + \frac{6}{(C_{11} - C_{12})} + \frac{6}{C_{44}} + \frac{3}{C_{66}} \right\}^{-1}, \quad (4)$$

Table 2

Deformations of the tetragonal unit cell used in the calculation of the elastic constants. Table shows the lattice parameters of the deformed tetragonal unit cell, the expression relating the δ and ϵ variables, the finite Lagrangian strain tensor (Voigt notation) and the value of the second derivative, $(1/2V)(d^2E/d\epsilon^2)$, in terms of the elastic constants (ϵ being deformation coordinate and E the energy). See Refs. [30,31] for detailed description of the notation.

Strained cell	ϵ	Strain (η)	$d^2E/d\epsilon^2$
$(a + \delta, a + \delta, \frac{c+\epsilon\delta}{a}, 90, 90, 90)$	$\frac{(a+\delta)^2}{a^2} - 1$	$(\frac{\epsilon}{2}, \frac{\epsilon}{2}, \frac{\epsilon\epsilon}{2a}, 0, 0, 0)$	$\frac{1}{4}(C_{11} + C_{12}) + \frac{1}{8}C_{33} + \frac{1}{2}C_{13}$
$(a + \delta, a + \delta, c, 90, 90, 90)$	$\frac{(a+\delta)^2}{a^2} - 1$	$(\frac{\epsilon}{2}, \frac{\epsilon}{2}, 0, 0, 0, 0)$	$\frac{1}{4}(C_{11} + C_{12})$
$(a, a, \frac{c+\epsilon\delta}{a}, 90, 90, 90)$	$\frac{(c+\delta)^2}{c^2} - 1$	$(0, 0, \frac{\epsilon}{c}, 0, 0, 0)$	$\frac{1}{8}C_{33}$
$(a, a + \delta, c, 90, 90, 90)$	$\frac{(a+\delta)^2}{a^2} - 1$	$(0, \frac{\epsilon}{2}, 0, 0, 0, 0)$	$\frac{1}{8}C_{11}$
$(a, a, c, 90, 90 + \delta, 90)$	$\sin\delta$	$(0, 0, 0, 0, \epsilon, 0)$	C_{44}
$(a, a, c, 90, 90, 90 + \delta)$	$\sin\delta$	$(0, 0, 0, 0, 0, \epsilon)$	C_{66}

Table 3

Elastic constants, C_{ij} , of the SbAsGa₂ and SbPGa₂ chalcopyrites. Calculated from them: bulk (B_{VRH}) and shear modulus (G_{VRH}) in the Voigt–Reuss–Hill approximation, Poisson ratio (σ) and the Young modulus (Y) All the magnitudes, except for the Poisson ratio, are in GPa.

	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}
SbPGa ₂	96.94	38.52	40.94	92.32	33.30
SbAsGa ₂	85.89	35.21	36.19	83.74	22.77
	C_{66}	B_{VRH}	G_{VRH}	σ	Y
SbPGa ₂	52.40	58.55	33.90	0.25735	85.25
SbAsGa ₂	23.01	52.30	23.55	0.30422	61.43

where $C^2 = (C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2$ and $M = C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}$. In the Voigt–Reuss–Hill (VRH) approximation [28], the B and G of the polycrystalline material are approximated as the arithmetic mean of the Voigt and Reuss limits:

$$B_{VRH} = \frac{1}{2}(B_V + B_R), \quad (5)$$

$$G_{VRH} = \frac{1}{2}(G_V + G_R). \quad (6)$$

Finally, the Poisson ratio and the Young modulus are obtained as:

$$\sigma = \frac{3B_{VRH} - 2G_{VRH}}{2(3B_{VRH} + G_{VRH})}, \quad (7)$$

$$Y = \frac{9B_{VRH}G_{VRH}}{3B_{VRH} + G_{VRH}}. \quad (8)$$

The calculated elastic constants for SbPGa₂ and SbAsGa₂ are shown in Table 3. The studies of the chalcopyrites having an anion (specifically, an anion from the group VI) in the high multiplicity sites of the chalcopyrite structure abound. However, to the best of our knowledge, there are no experimental or theoretical results concerning the mechanical properties of SbAsGa₂ and SbPGa₂. For both chalcopyrites, the deformation energy is positive definite, as proven by the fulfillment of the stability criteria:

$$\begin{aligned} C_{11} > |C_{12}|, \quad (C_{11} + C_{12})C_{33} > 2C_{13}^2, \\ C_{44} > 0, \quad C_{66} > 0. \end{aligned} \quad (9)$$

Our results show that the SbPGa₂ is slightly harder than the SbAsGa₂, with higher bulk, shear and Young moduli. The Poisson ratio for both systems remain close to the Cauchy 0.25 value. According to Pugh's criterion [29], a material is brittle if the B/G ratio is less or equal than 1.75. Our calculations show that the B/G ratios are 1.721 for SbAsGa₂ and 1.753 for SbPGa₂, both in the limit of brittleness. such behaviour of the materials can be connected indirectly with the elastic anisotropy. The calculated values of the anisotropic factors $\{\alpha_1, \alpha_2\} = \{2C_{44}/(C_{11} - C_{12}), C_{66}/C_{44}\}$ are $\{1.1400, 1.5736\}$ (SbPGa₂) and $\{0.89858, 1.01054\}$ (SbAsGa₂). Thus, we can observe that the anisotropy factor values of our compounds deviate slightly from the unity which means that these compounds are characterized by a weak anisotropy. The inner strain relaxation in both SbPGa₂ and SbAsGa₂ amounts to a negligible part of the elastic moduli in both systems. The displacement of the u parameter on deformation remains below 10^{-4} in crystallographic units, and the relaxation energy is below 0.01 mRy at every geometry, near the limit of precision of the FPLAPW method.

3.2. Thermal properties

The thermal properties of our crystals have been determined by using a quasi-harmonic Debye model in which the Debye temperature depends only on the volume of the crystal: $\Theta_D(V)$. This method, implemented in the GIBBS code and described with detail in Ref.

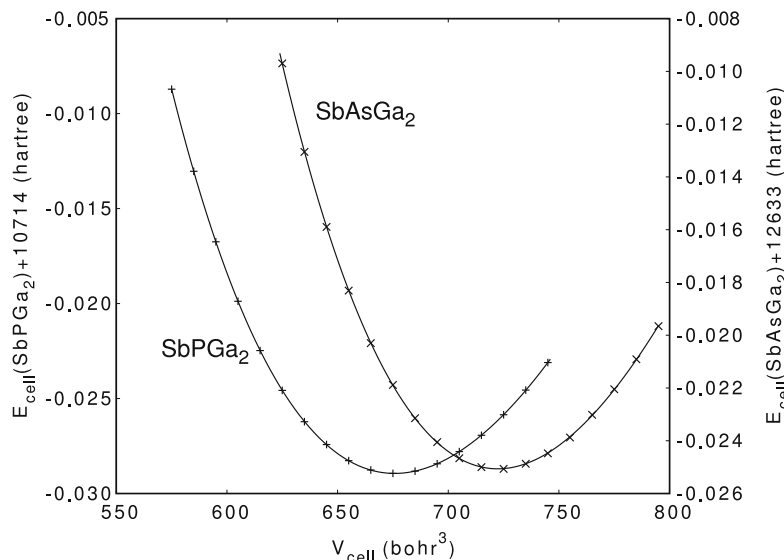
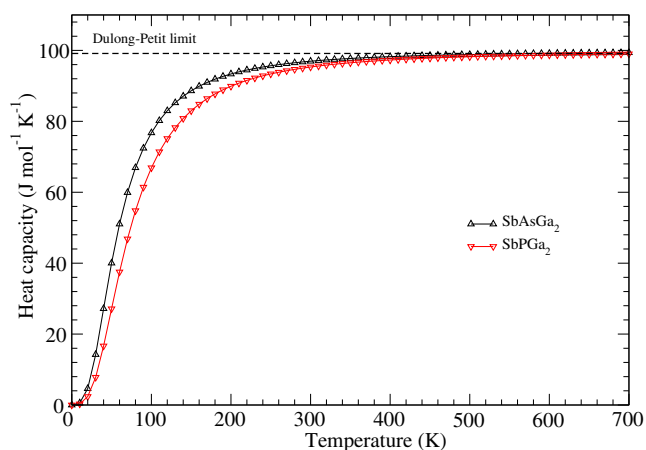


Fig. 1. The $E(V)$ curves for the current chalcopyrites are obtained by minimizing the cell energy with respect to the c/a ratio and the u internal parameter for each value of V . A fourth degree polynomial fits quite well each curve.

Table 4

Selection of thermal properties at 300 K: thermal expansion coefficient (α , 10^{-5} K^{-1}); vibrational contribution to the volume and pressure constant heat capacities (C_v and C_p in J/mol K); isothermal and adiabatic bulk moduli (B and B_S , in GPa); Debye temperature (Θ_D , K); and Grüneisen parameter (γ).

Crystal	α	C_v	C_p	B	B_S	Θ_D	γ
SbPGa ₂	6.140	95.3	99.2	55.45	57.69	288.07	2.198
SbAsGa ₂	8.177	97.0	102.7	43.69	46.28	227.89	2.430


Fig. 2. Heat capacity of the chalcopryrite crystals with the temperature.

[24], requires only a collection of $\{V, E(V)\}$ points around the equilibrium geometry (see Fig. 1). As the chalcopryrite cell energy depends on (a, c, u) or, equivalently, on $(V, c/a, u)$, the $E(V)$ curves are obtained by scanning a set of cell volumes and optimizing the cell energy with respect to both c/a and u . This optimization process produces also the equilibrium $a(V)$, $c(V)$, and $u(V)$ curves that can be used later to predict the linear expansion of the crystal.

Assuming isotropic conditions, Θ_D can be given by [24]

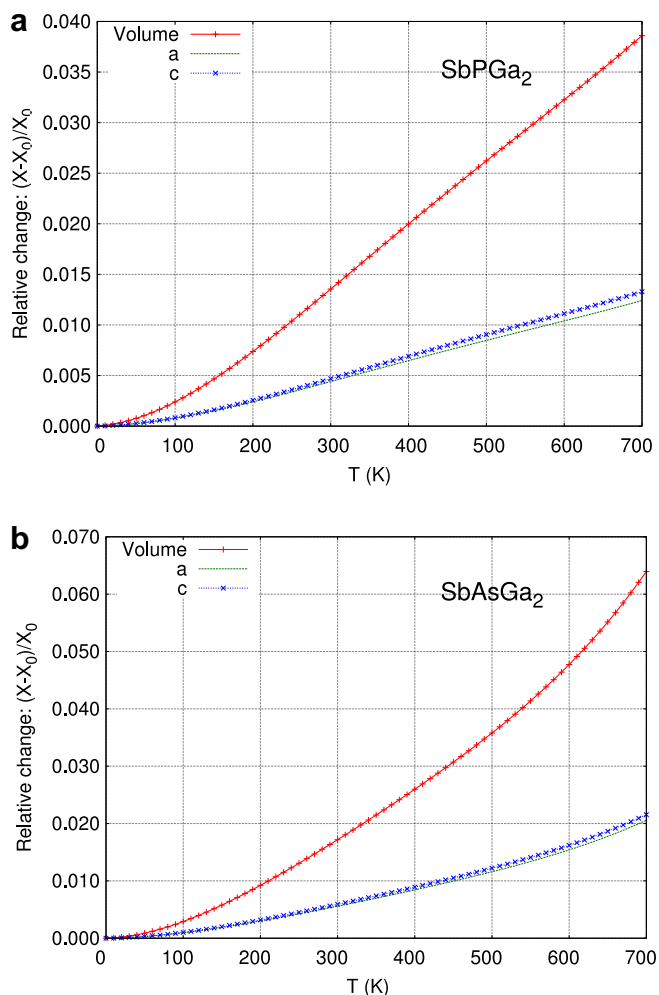
$$\Theta_D = \frac{\hbar}{k_B} \left[6\pi^2 V^{1/2} r \right]^{1/3} \sqrt{\frac{B_S}{M}} f(\sigma), \quad (10)$$

where M is the molecular mass of the compound, r the number of atoms per molecular unit, σ is the Poisson ratio that has been calculated from the elastic constants in a previous section, and the explicit expression for the $f(\sigma)$ function can be found in [24]. In principle, Θ_D depends on the adiabatic bulk modulus, $B_S(V, T)$, but it is usually enough to use the static bulk modulus given by the curvature of the $E(V)$ function:

$$B_S \simeq B_{\text{static}} = V \left(\frac{d^2 E(V)}{dV^2} \right). \quad (11)$$

The curvature of the $E(V)$ function changes with the volume, increasing sharply as the crystal volume decreases, and decreasing in a lesser amount as the crystal expands. This asymmetry between the curvature at the left and at the right of the equilibrium volume is the origin of the volume dependence of Θ_D and it is the main reason behind the capability of the quasi-harmonic Debye model to predict the low temperature behaviour of the crystal, including the $V(T)$ dependency.

Table 4 contains a selection of the thermal properties predicted for SbPGa₂ and SbAsGa₂ at room temperature. The main aspect from these results is the close resemblance of both crystals. The phosphorous compound is a little more compact and has a slightly larger bulk modulus and, correspondingly, Debye temperature. As a consequence, the arsenic crystal shows a slightly larger thermal


Fig. 3. Relative expansion of the chalcopryrite crystals with the temperature.

expansion coefficient. At the room temperature, the C_v heat capacity of both crystals is quite close to the Dulong–Petit classical limit $3rR = 12R$ (99.77 J/mol K) (see Fig. 2).

Fig. 3a and b plots the linear and the cubic expansion of both crystals with the temperature. V , a and c show a similar behaviour with T : at very low temperatures the expansion is negligible and the curves start with a null slope, the slope increases sharply between 20 and 100 K, and above 200 K the expansion arrives to a linear regime. We should remark that the quasi-harmonic Debye model looks reasonable for temperatures that exceed $2\Theta_D$. On the other hand, the expansion is predicted to be quite isotropical, with the c/a ratio remaining almost constant, and the linear expansion coefficients on both different cell lengths being one third of the cubic expansion coefficient.

Even though we have not found experimental values for the thermal properties of the SbPGa₂ and SbAsGa₂ chalcopryrites, the internal consistency of our results represents a quite favorable indication.

4. Conclusion

In summary, we have determined the equilibrium, elastic, and thermal properties of the SbPGa₂ and SbAsGa₂ chalcopryrite crystals using state-of-the-art FPLAPW calculations with a well-known GGA exchange and correlation functional. The calculation of the elastic constants has confirmed the stability of both crystals in

the chalcopyrite structure. The quasi-harmonic Debye model predicts a quite similar behaviour for both crystals. In particular, a remarkably isotropic thermal expansion.

Acknowledgements

One of the author (T.O.) thanks the Laboratory of Theoretical Physics (LPT) Tlemcen, for providing the computational facilities. Oviedo's team is financed by the Spanish Ministerio de Educación y Ciencia and the ERDF of the European Union (Project No. CTQ2006-02976) and belong to the MALTA group (CSD2007-0045 Project, MEC Consolider Ingenio 2010 program). AOR is indebted to the Spanish MEC for a FPU Grant.

References

- [1] J.L. Shay, J.H. Wernick Ternary, *Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties and Applications*, Pergamon Press, Oxford, UK, 1974.
- [2] J.L. Shay, L.M. Schiavone, E. Buehler, J.H. Wernick, *Appl. Phys. Lett.* 43 (1972) 2805.
- [3] B.F. Levine, *Phys. Rev. B* 7 (1973) 2600–2626.
- [4] S. Wagner, J.L. Shay, P. Migliorato, H.M. Kasper, *Appl. Phys. Lett.* 25 (1974) 434.
- [5] L.L. Kazmerski, Y. Juang, *J. Vac. Sci. Technol.* 14 (1977) 769–776.
- [6] P. Korczak, C.B. Staff, *J. Cryst. Growth* 24/25 (1974) 386.
- [7] G.W. Isleler, *J. Cryst. Growth* 41 (1977) 146.
- [8] D.M. Wood, A. Zunger, *Phys. Rev. Lett.* 61 (1988) 1501–1504.
- [9] P. Bogusławski, A. Baldereschi, *Phys. Rev. B* 39 (1989) 8055–8058.
- [10] S.-H. Wei, L.G. Ferreira, A. Zunger, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 8240–8269.
- [11] S.-H. Wei, L.G. Ferreira, J.E. Bernard, A. Zunger, *Phys. Rev. B* 42 (1990) 9622–9649.
- [12] C.-Y. Yeh, A.-B. Chen, A. Sher, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 9138–9151.
- [13] J.E. Bernard, L.G. Ferreira, S.-H. Wei, A. Zunger, *Phys. Rev. B* 38 (1988) 6338.
- [14] T. Ouahrani, Ali Hussain Reshak, A. Otero de la Roza, M. Mebrouki, V. Luaña, R. Khenata, B. Amrani, *The Eur. Phys. J. B* (2009), doi:10.1140/epjb/e2009-00345-6.
- [15] A. Otero de la Roza, T. Ouahrani, V. Luaña, R. Khenata, B. Amrani, *Phys. Status Solidi B*, in press.
- [16] G.K.H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, L. Nordström, *Phys. Rev. B* 64 (2001) 195134.
- [17] K. Schwarz, P. Blaha, G.K.H. Madsen, *Comput. Phys. Commun.* 147 (2002) 71–76.
- [18] A. Otero-de-la Roza, V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* 108 (2009) 800–812.
- [19] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2K, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat, Wien, Austria, 2001 (ISBN 3-9501031-1-2).
- [20] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865–3868.
- [21] P.E. Blöchl, O. Jepsen, O.K. Anderson, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 16223–16233.
- [22] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* 158 (2004) 57–72.
- [23] W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik*, Teubner, Leipzig, 1928.
- [24] A. Reuss, *Z. Angew. Math. Mech.* 9 (1929) 49–58.
- [25] I.R. Shein, A.L. Ivanovskii, *Scr. Mater.* 59 (2008) 1099–1102.
- [26] R. Hill, *Proc. Phys. Soc. Lond. A* 65 (1952).
- [27] S.F. Pugh, *Philos. Mag.* 45 (1954) 823–843.
- [28] M. Catti, *Acta Crystallogr. A* 45 (1989) 20–25.
- [29] J.F. Nye, *Physical Properties of Crystals, Their Representation by Tensors and Matrices*, Oxford Univ. Press, Oxford, USA, 1985.



This article appeared in a journal published by Elsevier. The attached copy is furnished to the author for internal non-commercial research and education use, including for instruction at the authors institution and sharing with colleagues.

Other uses, including reproduction and distribution, or selling or licensing copies, or posting to personal, institutional or third party websites are prohibited.

In most cases authors are permitted to post their version of the article (e.g. in Word or Tex form) to their personal website or institutional repository. Authors requiring further information regarding Elsevier's archiving and manuscript policies are encouraged to visit:

<http://www.elsevier.com/copyright>



Ab-initio study of the structural, linear and nonlinear optical properties of CdAl₂Se₄ defect-chalcopyrite

T. Ouahrani^a, Ali H. Reshak^{b,*}, R. Khenata^c, B. Amrani^c, M. Mebrouki^a, A. Otero-de-la-Roza^d, V. Luaña^d

^a Laboratoire de Physique Théorique, B.P. 119, Université de Tlemcen, Tlemcen 13000, Algeria

^b Institute of Physical Biology, South Bohemia University, Nove Hradky 37333, Czech Republic

^c Laboratoire de Physique Quantique et de Modélisation Mathématique, (LPQ3M), Université de Mascara, Mascara 29000, Algeria

^d Departamento de Química Física y Analítica, Universidad de Oviedo, 33006 Oviedo, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 14 July 2009

Received in revised form

11 September 2009

Accepted 27 September 2009

Available online 22 October 2009

PACS:

70

71.15.Ap

71.15.-m

Keywords:

FP-LAPW

GGA-WC

Electronic properties

Linear and nonlinear optical properties

ABSTRACT

The complex density functional theory (DFT) calculations of structural, electronic, linear and nonlinear optical properties for the defect chalcopyrite CdAl₂Se₄ compound have been reported using the full potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method as implemented in the WIEN2k code. We employed the Wu and Cohen generalized gradient approximation (GGA-WC), which is based on exchange–correlation energy optimization to calculate the total energy. Also we have used the Engel–Vosko GGA formalism, which optimizes the corresponding potential for band structure, density of states and the spectral features of the linear and nonlinear optical properties. This compound has a wide direct energy band gap of about 2.927 eV with both the valence band maximum and conduction band minimum located at the center of the Brillouin zone. The ground state quantities such as lattice parameters (*a*, *c*, *x*, *y* and *z*), bulk modulus *B* and its pressure derivative *B'* are evaluated. We have calculated the frequency-dependent complex $\epsilon(\omega)$, its zero-frequency limit $\epsilon_1(0)$, refractive index $n(\omega)$, birefringence $\Delta n(\omega)$, the reflectivity $R(\omega)$ and electron energy loss function $L(\omega)$. Calculations are reported for the frequency-dependent complex second-order nonlinear optical susceptibilities. We find opposite signs of the contributions of the 2ω and 1ω inter/intra-band to the imaginary part for the dominant component through the wide optical frequency range.

© 2009 Elsevier Inc. All rights reserved.

1. Introduction

Most of ternary adamantane semiconductors with the chemical formula $A^{II}B_2^{III}C_4^{IV}$ crystallize in the defect chalcopyrite (DC) tetragonal structure. This structure is close to the chalcopyrite (CH) [1], expect that the DC compounds contain a crystallographically ordered array of vacancies (stoichiometric voids or vacancies) in the cation sub-lattice. The low packing efficiency of constituent atoms in lattice facilitates the doping of DC compounds by impurities and the formation of solid solutions. Defect chalcopyrite ordered vacancy compounds are a class of materials with high technological interest due to their semiconducting properties, broad band gaps, and potential applications in linear, nonlinear optical and photovoltaic devices [2–5]. In particular, tunable filters based on CdGa₂S₄ and UV photo-detectors based on CdAl₂Se₄ are already used as devices [6,7]. The $A^{II}B_2^{III}C_4^{IV}$ compounds concerned in this paper have cadmium as the group II element, aluminum as the group III element, and selenium as the

group IV element. CdAl₂Se₄ is an interesting ordered-vacancy compound, of which many experimental studies exist [3–5,8,12]. The CdAl₂Se₄ single crystal was grown by the chemical vapor transport method [5]. Spectroscopic ellipsometry and polarized transmission intensity measurements have been used to characterize the optical properties of the ordered-vacancy of this later [4]. X-ray diffraction study at 80 K and at high pressure is also reported by Meenakshi and coworkers [9], they observe a transformation of the (DC) CdAl₂Se₄ to a disordered rock salt type structure and after decompression into a disordered zincblende type structure. Range et al. [10] observed a phase change to spinel structure at 4.5 GPa and 400 °C. From the theoretical viewpoint, Jiang and Lambrecht [11] have investigated the band structure and band gaps of defect chalcopyrite compounds using the linear muffin-tin orbital (LMTO) method.

Recently, several experimental studies have been performed to determine its optical and vibrational properties at zero pressure [3,4,12]. To our knowledge a theoretical study of the electronic and optical properties of the investigated compound has not yet been undertaken. Therefore, we think that it is timely to perform first-principles calculations for structural and optoelectronic calculations within full potential linearized augmented plane wave

* Corresponding author. Fax: +420 386 361231.

E-mail address: maalidph@yahoo.co.uk (A.H. Reshak).

(FP-LAPW) method [13,14]. Hence the effect of the full potential on the linear and nonlinear optical properties can be ascertained.

The rest of the paper has been divided in three parts. In Section 2, we briefly describe the computational techniques used in this study. The most relevant results obtained for the structural, electronic and optical properties of CdAl₂Se₄ compound are presented and discussed in Section 3. Finally we summarize the main conclusions of our work in Section 4.

2. Computational details

Self-consistent FP-LAPW [13,14] calculations on CdAl₂Se₄ were carried out using WIEN2k package [15]. An adequate trade-off between accuracy and cost was achieved by considering a number of basic functions up to $R_{\text{MT}} \times K_{\text{max}}=9$, where R_{MT} is the minimum radius of the muffin-tin spheres and K_{max} gives the magnitude of the largest K vector in the plane wave basis. In order to keep the same degree of convergence, we kept the values of the sphere radii and K_{max} constant over all the crystal geometries considered. We have chosen the muffin-tin radii R_{MT} for Cd, Al and Se to be 2.44, 2.11 and 2.2 atomic units (a.u.), respectively. Additionally, the valence wave functions inside muffin-tin spheres are expanded up to $l_{\text{max}}=10$. The exchange and correlation effects are treated by the Wu and Cohen generalized gradient approximation (GGA-WC) functional [16]. Apart from the standard local density approximation (LDA) and GGA (PBE), a more accurate [17] nonempirical density functional generalized gradient approximation (GGA), as proposed by Wu and Cohen for the exchange–correlation energy, E_{xc} , has been attempted in these calculations. The dependence of the energy on the number of k points in the irreducible wedge of the Brillouin zone (IBZ) has been checked, and the size of the mesh has been set to $10 \times 10 \times 10$ points. Self-consistency is considered to be reached when the total energy difference between successive iterations is $< 10^{-5}$ Ry per formula unit.

The crystal arrangement of our DC is formally similar to the chalcopyrite structure. The A and B cations still form separate AC₄ and BC₄ tetrahedra, but the anion is now surrounded by one B atom, one A atom and one vacant site, whereas the tetragonal unit-cell of the DC compound is formed by roughly doubling the zinc-blende unit cell along a preferred (c -) direction; the ordering may result in a tetragonal distortion defined by $\eta = c/2a < 1$; c and a being the lattice parameters. The basic lattice vectors can be chosen as $2A(0,0,0)$, $2B^1(0,0,0.5)$, $2B^2(0,0.5,0.25)$ and $8C(x, y, z)$, where (x, y, z) are the internal positions parameter for the C atom.

3. Results and discussion

3.1. Structural properties

The internal structure parameters, x , y and z , describing the position of Se atom and the (c/a) ratio are optimized. The obtained values are used to investigate the structural properties. By calculating the total energy at different volumes and fitting the resulting $E(V)$ curve to the empirical Murnaghan equation of state [18], the equilibrium volume, lattice constants, bulk modulus B and its first pressure derivative B' were obtained. Table 1 displays the values of the obtained structural properties compared to previous experimental and theoretical results. Our calculated structural properties show good agreement with the available experimental results [5,8] and the previous theoretical calculation using PBE96-GGA and LDA [3]. We notice that our bulk modulus B and its first-order pressure derivative B' are overestimated compared with PBE96-GGA and LDA results. We would like to

Table 1

The lattice constant a , the c/a ratio and the internal parameters (x, y, z), the bulk modulus B and its first derivative B' of CdAl₂Se₄ compared to experimental and theoretical values.

	This work	Experimental	Theoretical
a (Å)	5.7474	5.7606 ^a 5.740 ^b	5.67 ^c 5.86 ^d
c/a	1.8713	1.86 ^a 1.84 ^b	1.86 ^c 1.86 ^d
x	0.2742	0.2686 ^a 0.272 ^b	0.276 ^c 0.270 ^d
y	0.2620	0.267 ^a 0.261 ^b	0.259 ^c 0.269 ^d
z	0.1388	0.1366 ^a 0.138 ^b	0.140 ^c 0.137 ^d
B	59.854	–	40.1 ^c 31.479 ^d
B'	4.2444	–	5.395 ^c 5.143 ^d

^a Ref. [6].

^b Ref. [9].

^c LDA Ref. [3].

^d GGA91 Ref. [3].

mention that there is no experimental data for the bulk moduli of this compound in the literature.

3.2. Optoelectronic properties

It is well known in the self-consistent band structure calculation within DFT, both LDA and GGA usually underestimate the energy gap [19]. This is mainly due to the fact that they are based on simple model assumptions which are not sufficiently flexible to accurately reproduce the exchange correlation energy and its charge derivative. Engel and Vosko considered this shortcoming and constructed a new functional form of GGA [20] which is able to better reproduce the exchange potential at the expense of less agreement in the exchange energy. This approach called EV-GGA, yields better band splitting and some other properties which mainly depend on the accuracy of exchange correlation potential. The Engel–Vosko GGA approximation [20] seems to yield better band splitting compared to LDA and GGA. Therefore, it is useful to use the EV-GGA for the electronic and optical properties [21,22].

3.2.1. Band structure and density of states

The calculated electronic band structures along the symmetry points of the Brillouin zone and the total densities of states (DOS) of the CdAl₂Se₄ compound are shown in Fig. 1. The overall profile of the valence and conduction bands configuration of our calculated band structures is in fairly good agreement with previous theoretical calculations [3,11]. The valence band maximum (VBM) and the conduction band minimum (CBM) are located at the Γ point resulting in a direct band gap of about 2.927 eV. Our calculated energy band gap is very close to the experimental one (3.07 eV) obtained by Krauß et al. [5].

The valence band region of the band structure is about 13.0 eV wide, and it is divided into three sets we will call them as low-, intermediate-, and higher-energy sets of bands. We have analyzed the contribution of the anion and cations states to each set of bands by decomposing the DOS into s -, p -, and d -orbital contributions. The result is the site-projected partial density of states shown in Fig. 2a–c. The low-energy set of valence bands (–12.72 to –11.24 eV) are derived from Se- s orbitals with a small contribution from Cd- d orbitals (–7.75 to –7.40 eV). The intermediate-energy set of valence bands are derived from the semi-core Cd- d orbitals. The higher-energy set of valence bands can be further divided into two sub-bands. The lower-energy sub-band from –5.5 to –3.2 eV is an Al- s and Se- p bands. The higher-energy sub-band from –3.2 eV up to Fermi energy (E_F) is a Se- p band with a small contribution from Al- p , Cd- d and Cd- s orbitals.

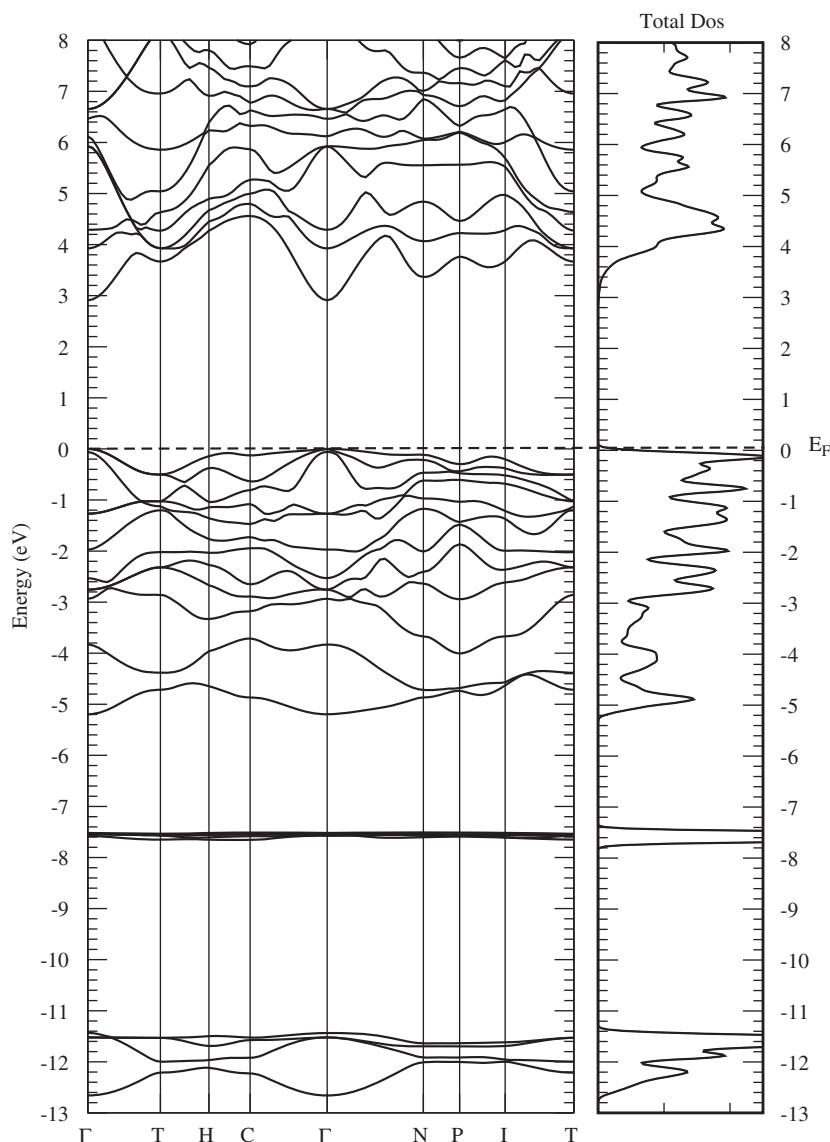


Fig. 1. Calculated band structure and total density of CdAl_2Se_4 .

3.2.2. Linear optical properties

The investigated compound crystallizes in the $\bar{I}4$ space group. This symmetry group has two dominant components of the dielectric tensor. These dielectric functions are $\epsilon_2^{\parallel}(\omega)$ and $\epsilon_2^{\perp}(\omega)$, corresponding to the electric field direction parallel and perpendicular to the crystallographic c axis. The calculation of $\epsilon_2(\omega)$ requires the precise values of energy eigenvalues and electron wavefunctions. These are natural outputs of a band structure calculation.

In order to get the best optical spectra of the dielectric function $\epsilon(\omega)$, a dense mesh of uniformly distributed k -points is required. Hence, the Brillouin zone (BZ) integration was performed with 657 points in the irreducible part of the Brillouin zone. Our calculated optical properties are scissor corrected [23] by 0.143 eV, this value is the difference between the calculated (2.927 eV) and measured (3.07 eV) [5] energy band gap. This could be traced to the fact that DFT calculations usually underestimate the energy gaps. For this reason we have used the scissor correction, which merely makes the calculated energy band gap equal to the experimental one. The dielectric function $\epsilon(\omega)$ can be used to

describe the linear response of the system to electromagnetic radiation, which is related to the interaction of photons with electrons.

Generally there are two contributions to $\epsilon(\omega)$, namely due to intra-band and inter-band transitions. The contribution due to intra-band transitions is crucial only for metals. The inter-band transitions of the dielectric function $\epsilon(\omega)$ can be split into direct and indirect transitions. We neglect the indirect inter-band transitions involving scattering of phonons assuming that they give a small contribution to $\epsilon(\omega)$. To calculate the direct inter-band contributions to the imaginary part of the dielectric function $\epsilon_2(\omega)$, it is necessary to perform summation over the BZ structure for all possible transitions from the occupied to the unoccupied states. Taking the appropriate transition matrix elements into account, we calculated the imaginary part of the dielectric functions $\epsilon_2(\omega)$ using the expressions given in the Refs. [24,25].

Fig. 3 illustrates the imaginary and real parts of the electronic dielectric function $\epsilon(\omega)$ spectrum for a radiation up to 20 eV. Our analysis $\epsilon_2(\omega)$ curve shows that the threshold energy (first critical point) of the dielectric function occurs at 3.07 eV. This point is

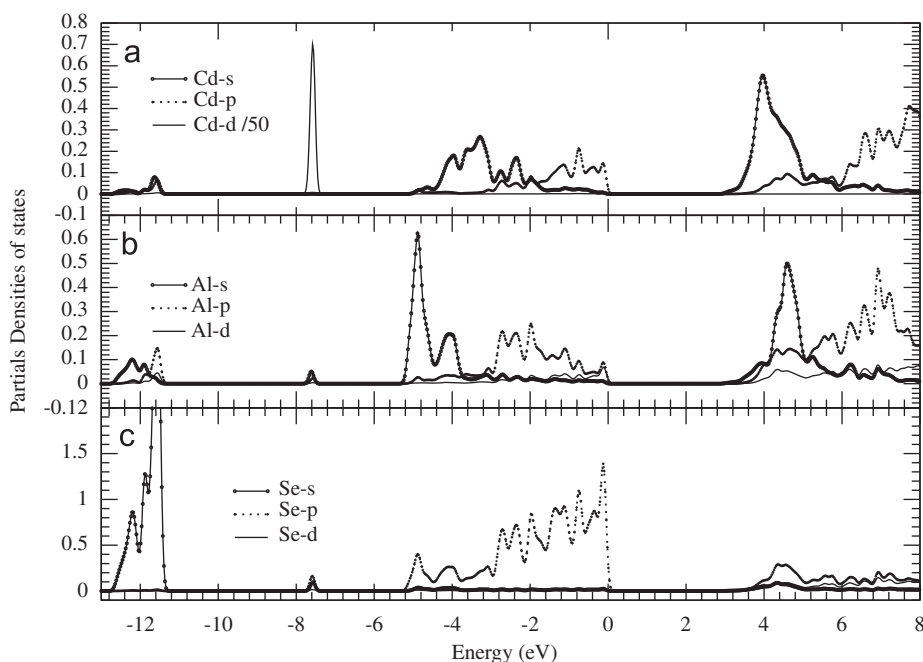


Fig. 2. Calculated partial densities of states for CdAl₂Se₄.

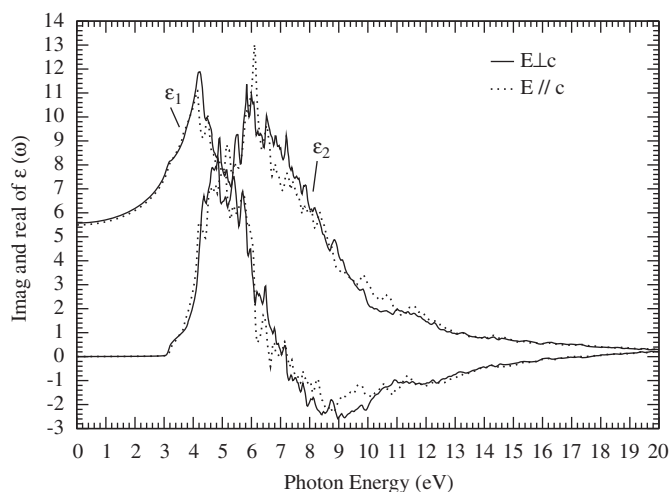


Fig. 3. Calculated imaginary and real parts of the frequency dependent dielectric function $\epsilon(\omega)$ of CdAl₂Se₄: $\epsilon_2^{\parallel}(\omega)$ (light solid curve), $\epsilon_2^{\perp}(\omega)$ (light dotted curve), $\epsilon_1^{\parallel}(\omega)$ (light solid curve) and $\epsilon_1^{\perp}(\omega)$ (light dotted curve).

$\Gamma_v - \Gamma_c$ splitting which gives the threshold for direct optical transitions between the highest valence and the lowest conduction band. This is known as the fundamental absorption edge. The origin of these peaks is attributed to the inter-band transitions from the occupied Cd- (Al-) *p* and Se-*s* states to the unoccupied Cd- (Al-) *p* and Se-*d* states. Beyond these points, the curve increases rapidly. This is due to the fact that the number of points contributing towards $\epsilon_2(\omega)$ increases abruptly. $\epsilon_2^{\parallel}(\omega)$ and $\epsilon_2^{\perp}(\omega)$ display one major peak situated at energies 5.8 and 6.2 eV, respectively. We note an insignificant hump on the left shoulder of the main peak situated at energies 4.8 and 5.2 eV for $\epsilon_2^{\parallel}(\omega)$ and $\epsilon_2^{\perp}(\omega)$, respectively. The magnitudes of $\epsilon_2^{\parallel}(\omega)$ and $\epsilon_2^{\perp}(\omega)$ maxima decrease when we move to higher energies. It is known that peaks in the optical response are caused by the electric-dipole transitions between the valence and conduction bands. In order to identify these peaks we need to consider the optical matrix

Table 2

Calculated, experimental and theoretical values of energy gap E_g (eV) and static constants $\epsilon_1^{\parallel}(0)$, $\epsilon_1^{\perp}(0)$, $n^{\parallel}(0)$ and $n^{\perp}(0)$.

	This work	Experimental	Theoretical
E_g (eV)	2.927	3.07 ^a 3.082 ^b (at 10 K)	2.13 ^c
$\epsilon_1^{\parallel}(0)$	5.575	–	–
$\epsilon_1^{\perp}(0)$	5.496	–	–
$n^{\parallel}(0)$	2.362	2.283 ^d ± 0.005	–
$n^{\perp}(0)$	2.344	2.264 ^d ± 0.005	–

^a Ref. [6].

^b Ref. [11].

^c Ref. [24].

^d Ref. [4].

elements. At the low and high energy range both $\epsilon_2^{\perp}(\omega)$ and $\epsilon_2^{\parallel}(\omega)$ show isotropic behavior, while in the intermediate energies they show anisotropic behavior.

The real part $\epsilon_1(\omega)$ of dielectric function can be evaluated from the imaginary part $\epsilon_2(\omega)$ by using Kramer–Kronig relationship. The static dielectric constant $\epsilon_1(0)$ is given by the low energy limit of $\epsilon_1(\omega)$. Note that we do not include phonon contributions to the dielectric screening. $\epsilon_1(0)$ corresponds to the static optical dielectric constant (ϵ_{∞}). The calculated value of $\epsilon_1^{\parallel}(0)$ and $\epsilon_1^{\perp}(0)$ are listed in Table 2. Our calculations show that there is a weak anisotropy between the extraordinary and ordinary components of $\epsilon_1(\omega)$ and $\epsilon_2(\omega)$.

The refractive index $n(\omega)$, the reflectivity $R(\omega)$ and electron energy loss function $L(\omega)$ can be derived from $\epsilon_1(\omega)$ and $\epsilon_2(\omega)$. In Fig. 4a and b, we show the calculated ordinary and extraordinary components of the refractive index $n(\omega)$ along with experimental data [4]. The refractive index spectrum shows a weak anisotropy between extraordinary and ordinary components. The refractive index reaches a maximum value of about 3.4 and 3.53 at 4.13 and 4.24 eV for $n^{\parallel}(\omega)$ and $n^{\perp}(\omega)$, respectively. The values of calculated $n^{\parallel}(0)$ and $n^{\perp}(0)$ are listed in Table 2. Generally a compound which shows considerable anisotropy in the linear optical susceptibilities

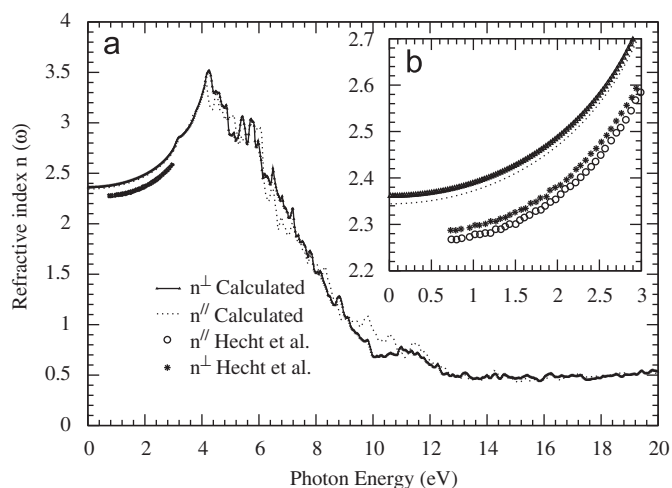


Fig. 4. Calculated refractive index $n(\omega)$ spectra of CdAl_2Se_4 : $n^\perp(\omega)$ (dark solid curve), $n^\parallel(\omega)$ (light dotted curve) along with the experimental data [4]; (\circ -curve) $n^\perp(\omega)$ and ($*$ -curve) $n^\parallel(\omega)$.

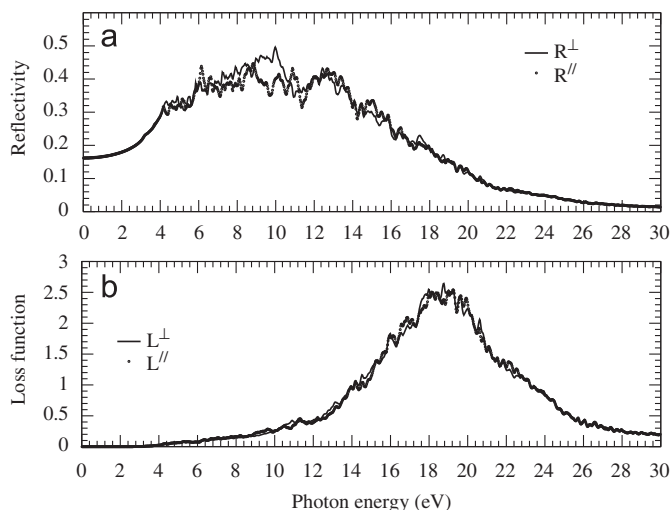


Fig. 5. (a) Calculated reflectivity spectra $R(\omega)$: $R^\perp(\omega)$ (light solid curve) and $R^\parallel(\omega)$ (light dotted curve). (b) Calculated loss function $L(\omega)$: $L^\perp(\omega)$ (light solid curve) and $L^\parallel(\omega)$ (light dotted curve).

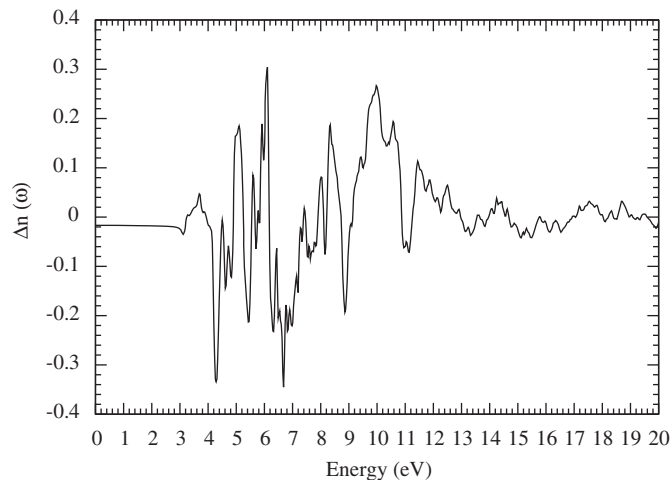


Fig. 6. Calculated $\Delta n(\omega)$ spectrum of CdAl_2Se_4 compound.

favors an important quantity in second harmonic generation (SHG) and optical parametric oscillator (OPO) due to better fulfilling of phase matching conditions, determined by birefringence. The birefringence is the difference between the extraordinary and ordinary refraction indices, $\Delta n = n_e - n_o$, where n_e is the index of refraction for an electric field oriented along the c -axis and n_o is the index of refraction for an electric field perpendicular to the c -axis. Since this compound shows very weak anisotropy as a consequence it possesses small birefringence $\Delta n(\omega)$ (see Fig. 6). Birefringence is important only in the non-absorbing region, which is below the energy gap.

The reflectivity spectra for the ordinary and extraordinary components are shown in Fig. 5a. Again it shows a weak anisotropy between the two components. The energy loss function $L(\omega)$ (see Fig. 5b) shows the main peak in the energy loss function, which defines the screened plasma frequency ω_p [26], are located at 19.0 eV. This main peak corresponds to the abrupt reduction of the reflectivity spectrum $R(\omega)$ and to the zero crossing of $\epsilon_1(\omega)$ (Fig. 6).

3.2.3. Second harmonic generation

The complex second-order nonlinear optical susceptibility tensor $\chi_{ijk}^{(2)}(-2\omega; \omega; \omega)$ can be generally written as the sum of three physically different contributions (see Ref. [27]). For simplicity we call $\chi_{ijk}^{(2)}(-2\omega; \omega; \omega)$ as $\chi_{ijk}^{(2)}(\omega)$. The subscripts i, j , and k are Cartesian indices. It is known from the previous work of Hahn et al. [28] that the structure of CdAl_2Se_4 is $\bar{1}\bar{4}$. The lower symmetry of the defect chalcopyrites S_4 suggests that they will be uniaxial and may also have interesting nonlinear optical properties. While it is true that the lower symmetry will allow other nonzero components of the $\chi_{ijk}^{(2)} = 2d_{ijk}$ tensor, the magnitude of the $\chi^{(2)}$ is known to vary strongly with band gap and the latter is still poorly known. In the point group $\bar{4}2m = D_{2d}$, the symmetry allowed the components $d_{\{14\}} \equiv d_{\{xyz\}} = d_{\{25\}} \equiv d_{\{yxz\}}$ and $d_{\{36\}} \equiv d_{\{zxy\}}$ which are further more equal in the static limit by Kleinman symmetry. In the point group $\bar{4} = S_4$, the allowed components are all of the above and in addition: $d_{\{zxy\}}, d_{\{yxz\}}, d_{\{zyz\}}, d_{\{xxz\}}, d_{\{zyy\}}$ and $d_{\{zxx\}}$. Our calculated second-order nonlinear optical susceptibilities $\chi_{ijk}^{(2)}(\omega)$ are scissors corrected. $\chi_{ijk}^{(2)}(\omega)$ is very sensitive to the scissors correction. The scissors correction has a profound effect on magnitude and sign of $\chi_{ijk}^{(2)}(\omega)$. That is attributed to the fact that the DFT calculations underestimate the energy gaps. Hence when we use the scissors correction it will have a considerable effect on $\chi_{ijk}^{(2)}(\omega)$. It is well known that

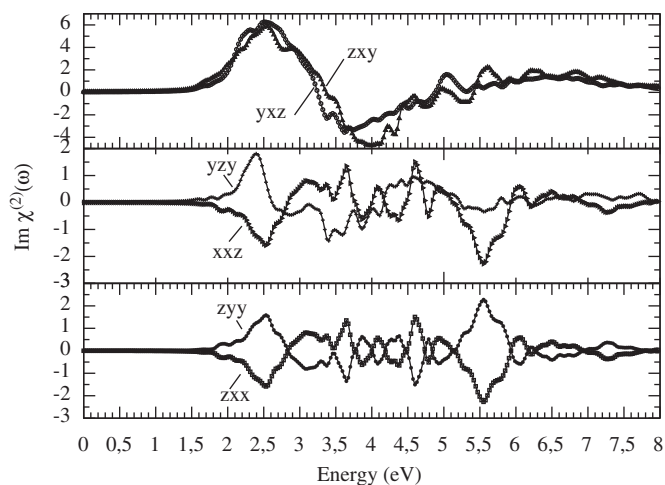


Fig. 7. Calculated $\text{Im} \chi_{zxy}^{(2)}(\omega)$ and $\text{Im} \chi_{yxz}^{(2)}(\omega)$ (upper panel), $\text{Im} \chi_{zyz}^{(2)}(\omega)$ and $\text{Im} \chi_{xxz}^{(2)}(\omega)$ (intermediate panel), $\text{Im} \chi_{zyy}^{(2)}(\omega)$ and $\text{Im} \chi_{zxx}^{(2)}(\omega)$ (lower panel). All $\text{Im} \chi^{(2)}$ are multiplied by 10^{-7} , in esu units.

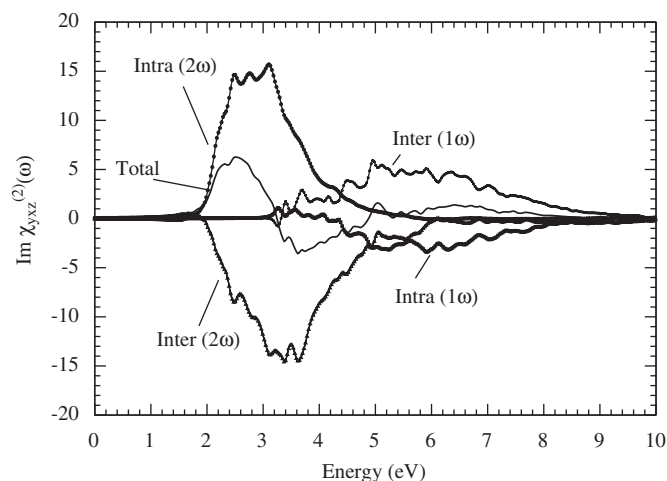


Fig. 8. Calculated total $\text{Im } \chi_{zy}^{(2)}(\omega)$ spectrum along with the intra $(2\omega)/(1\omega)$ - and inter $(2\omega)/(1\omega)$ -band contributions. All $\text{Im } \chi^{(2)}$ are multiplied by 10^{-7} , in esu units.

nonlinear optical properties are more sensitive to small changes in the band structure than the linear optical properties. Hence any anisotropy in the linear optical properties is enhanced in the nonlinear spectra. This is attributed to the fact that the second harmonic response $\chi_{ijk}^{(2)}(\omega)$ involves 2ω resonance in addition to the usual ω resonance. Both the 2ω and ω resonances can be further separated into inter-band and intra-band contributions. The calculated imaginary part of the second harmonic generation (SHG) susceptibility is shown in Fig. 7. A definite enhancement in the anisotropy on going from linear optical properties to the nonlinear optical properties is evident (Fig. 7-first panel). We have calculated the total complex susceptibility of all nonzero components of $\chi_{ijk}^{(2)}(\omega)$. We established that $\chi_{zy}^{(2)}(\omega)$ is the dominant component. We can identify the origin of the peaks in these figures as being $2\omega/\omega$ resonance of the peaks in the linear dielectric function. In Fig. 8, we show the ω and 2ω inter-/intra-band contributions to the $\text{Im } \chi_{zy}^{(2)}(\omega)$ component. We note the opposite signs of the two contributions throughout the frequency range. As can be seen the total second harmonic generation susceptibility is zero below half the band gap. The 2ω terms start contributing at energies $\sim 1/2E_g$ and the ω terms for energy values above E_g . In the low energy regime (≤ 1.535 eV) the SHG optical spectra are dominated by the 2ω contributions. Beyond 3.07 eV (value of the fundamental energy gap) the major contribution comes from the ω term.

One would expect that the structures in $\text{Im } \chi_{ijk}^{(2)}(\omega)$ could be understood from the structures in $\epsilon_2(\omega)$. Unlike the linear optical spectra, the features in the SHG susceptibility are very difficult to identify from the band structure because of the presence of 2ω and ω terms. But we can make use of the linear optical spectra to identify the different resonance leading to various features in the SHG spectra. The first structure in $\text{Im } \chi_{zy}^{(2)}(\omega)$ and $\text{Im } \chi_{yz}^{(2)}(\omega)$ between 1.535 and 3.5 eV is mainly from 2ω resonance and arises from the first structure in $\epsilon_2(\omega)$. The second structure between 3.5 and 4.5 eV is associated with interference between a ω resonance and 2ω resonance and associated with high structure in $\epsilon_2(\omega)$. The last structure from 4.5 to 5.5 is mainly due to ω resonance and associated with the tail in $\epsilon_2(\omega)$.

4. Conclusion

The all electron full potential linearized augmented plane wave method has been used for an *ab initio* theoretical study of the

band structure, total and partial density of states, and the spectral features of the linear and nonlinear optical susceptibilities. Our calculations show that the valence band maximum (VBM) and the conduction band minimum (CBM) are located at the Γ point resulting in a direct band gap of about 2.927 eV. Our calculated energy band gap is very close to the experimental one (3.07 eV). This agreement is attributed to the fact that the Engel–Vosko GGA formalism optimizes the corresponding potential for the band structure calculations. The ground state quantities such as lattice parameters (a , c , x , y and z), bulk modulus B and its pressure derivative B' are evaluated. We found that they are in reasonable agreement with the available experimental data and theoretical calculations. To complete the fundamental characteristics of the investigated compound, we have calculated and analyzed their linear and nonlinear optical susceptibilities. We have calculated the total complex susceptibility of all nonzero components of $\chi_{ijk}^{(2)}(\omega)$ and we found that $\chi_{zy}^{(2)}(\omega)$ is the dominant component. We demonstrate the effect of using a full potential on the band structure, density of states, and the linear and nonlinear optical susceptibilities.

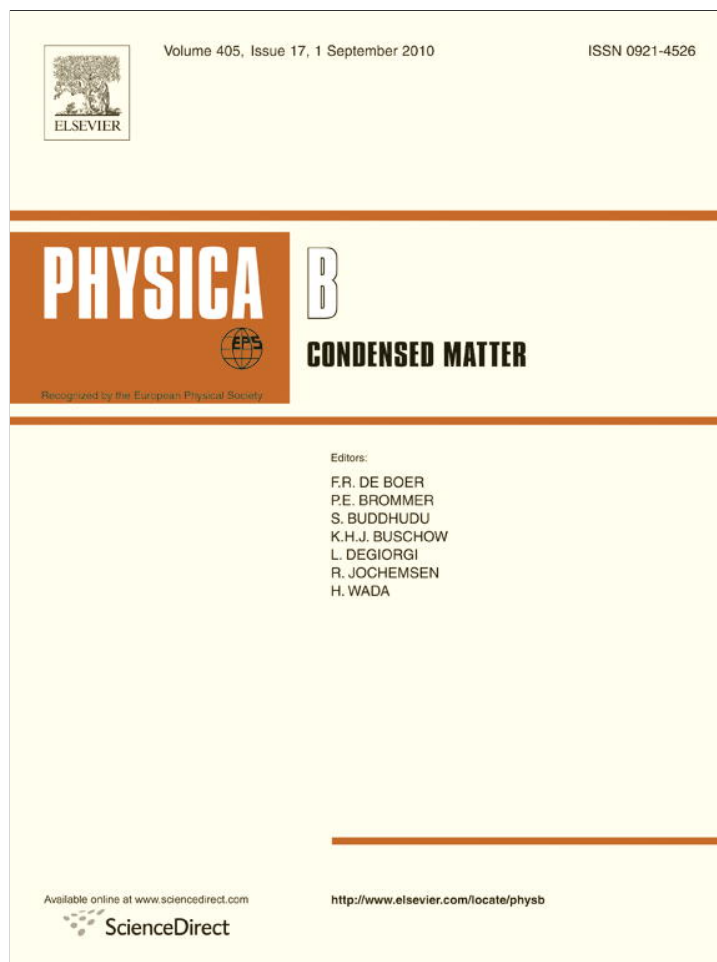
Acknowledgments

We would like to thank the Theoretical Physics Laboratory (LPT) Tlemcen, for the support equipment and finance. For the author Ali Hussain Reshak, the work was supported from the institutional research concept of the Institute of Physical Biology, UFB (no. MSM6007665808).

References

- [1] J.L. Shay, J.H. Wernik, Ternary chalcopyrite semiconductors: growth, electronic properties and applications, Pergamon Press, Oxford, 1974.
- [2] M.A. Gabor, J.R. Tuttle, D.S. Albin, M.A. Contreras, R. Nou, A.M. Hermann, Appl. Phys. Lett. 65 (1994) 198.
- [3] M. Fuentes-Cabrera, O.F. Sankey, J. Phys. Condens. Matter 13 (2001) 1669.
- [4] J.-D. Hecht, A. Eifler, V. Riede, M. Schubert, G. Krauß, V. Krämer, Phys. Rev. B 57 (1998) 7037.
- [5] G. Krauß, V. Krämer, A. Eifler, V. Reide, S. Wenger, Cryst. Res. Technol. 32 (1997) 223.
- [6] A.N. Georgobiani, S.I. Radautsan, I.M. Tiginyanu, Sov. Phys. Semicond. 19 (1985) 121.
- [7] S.I. Radautsan, I.M. Tiginyanu, Jpn. J. Appl. Phys. 32 (Suppl. 3) (1993) 5.
- [8] L. Garbato, F. Ledda, R. Rucci, Prog. Cryst. Growth Charact. 15 (1987) 1–41.
- [9] S. Meenakshi, V. Vijayakumar, B.K. Godwal, A. Eifler, I. Orgzall, S. Tkachev, H.D. Hochheimer, J. Phys. Chem. Solids 67 (2006) 1660.
- [10] K.J. Range, W. Becker, A. Weiss, Z. Naturf. B 23 (1968) 1261.
- [11] X. Jiang, W.R.L. Lambrecht, Phys. Rev. B 69 (2004) 035201.
- [12] A. Eifler, J.-D. Hecht, G. Lippold, V. Reide, W. Grill, G. Krauß, V. Krämer, Physica B 263–264 (1999) 806.
- [13] G.K.H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, L. Nordström, Phys. Rev. B 64 (2001) 195134.
- [14] K. Schwarz, P. Blaha, G.K.H. Madsen, Comput. Phys. Commun. 147 (2002) 71.
- [15] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, an augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties, Vienna University of Technology, Vienna, Austria, 2001.
- [16] Z. Wu, R.E. Cohen, Phys. Rev. B 73 (2006) 235116.
- [17] A. Shaukat, Y. Saeed, N. Ikram, H. Akbarzadeh, Eur. Phys. J. B 62 (2008) 439.
- [18] F.D. Murnaghan, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 30 (1947) 244; J.R. Macdonald, D.R. Powell, J. Res. Nat. Bur. Stand. A 75 (1971) 441.
- [19] P. Dufek, P. Blaha, K. Schwarz, Phys. Rev. B 50 (1994) 7279.
- [20] E. Engel, S.H. Vosko, Phys. Rev. B 47 (1993) 13164.
- [21] L. Lykke, B. Iversen, G.K.H. Madsen, Phys. Rev. B 73 (2006) 195121.
- [22] S.M. Baizae, N. Mousavi, Phys. B Condens. Matter 404 (2009) 2111.
- [23] J.L.P. Hughes, J.E. Sipe, Phys. Rev. B 53 (1996) 10751.
- [24] S. Hufner, R. Claessen, F. Reinert, Th. Straub, V.N. Strocov, P. Steiner, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 100 (1999) 191; R. Ahuja, S. Auluck, B. Johansson, M.A. Khan, Phys. Rev. B 50 (1994) 2128.
- [25] A. Hussain Reshak, I.V. Kityk, S. Auluck, J. Chem. Phys. 129 (2008) 074706.
- [26] M. Fox, Optical Properties of Solids, Academic Press, New York, 1972.
- [27] A.H. Reshak, Ph.D. Thesis, Indian Institute of Technology, Roorkee, India, 2005.
- [28] H. Hahn, G. Franck, W. Kligler, A.D. Störger, Z. Anorg. Allg. Chem. 279 (1955) 241.

Provided for non-commercial research and education use.
Not for reproduction, distribution or commercial use.



This article appeared in a journal published by Elsevier. The attached copy is furnished to the author for internal non-commercial research and education use, including for instruction at the authors institution and sharing with colleagues.

Other uses, including reproduction and distribution, or selling or licensing copies, or posting to personal, institutional or third party websites are prohibited.

In most cases authors are permitted to post their version of the article (e.g. in Word or Tex form) to their personal website or institutional repository. Authors requiring further information regarding Elsevier's archiving and manuscript policies are encouraged to visit:

<http://www.elsevier.com/copyright>



Elastic properties and bonding of the AgGaSe₂ chalcopyrite

Tarik Ouahrani^{a,*}, Alberto Otero-de-la-Roza^b, A.H. Reshak^{c,f}, R. Khenata^{d,g,*}, H.I. Faraoun^e, B. Amrani^d, M. Mebrouki^a, Víctor Luaña^{b,*}

^a Laboratoire de Physique Théorique, B.P. 119, Université de Tlemcen, 13000 Tlemcen, Algeria

^b Departamento de Química Física y Analítica, Universidad de Oviedo, 33006 Oviedo, Spain

^c Institute of Physical Biology, South Bohemia University, Nove Hradý 37333, Czech Republic

^d Laboratoire de Physique Quantique et de Modélisation Mathématique (LPQ3M), Université de Mascara, 29000 Mascara, Algeria

^e Laboratoire d'Etude et Prédiction de Matériaux, LEPM-URMER, Université de Tlemcen, 13000 Tlemcen, Algeria

^f Institute of Nano Electronic Engineering, University Malaysia Perlis, 01000 Kangar, Perlis, Malaysia

^g Department of Physics and Astronomy, Faculty of Science, King Saud University, P.O. Box 2455, Riyadh 11451, Saudi Arabia

ARTICLE INFO

Article history:

Received 20 July 2009

Received in revised form

18 May 2010

Accepted 20 May 2010

Keywords:

FPLAPW calculations

Elastic properties

Quantum theory of atoms in molecules

Chemical bonding in semiconductors

ABSTRACT

Full-potential linearized augmented plane waves (FPLAPW) calculations have been used to determine the equilibrium properties and elastic constants of the chalcopyrite phase of AgGaSe₂. The topological analysis of the electron density shows a clear polar bonding, with the integrated basin charges revealing a clear dominance of the covalent over the ionic character. The bonding analysis also provides a partition of the bulk modulus and compressibility into atomic contributions. Se is seen to dominate the global behavior ($B=51.2$ GPa), with a local bulk modulus intermediate between the values of the other two atoms: 44.8 (Ga), 51.1 (Se), and 56.6 GPa (Ag).

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

$A^I B^III C_2^VI$ chalcopyrites are very important crystals for applications in infrared (IR) non-linear optical devices [1,2]. They have superior properties compared to other non-linear materials due to their high non-linear figure of merit and their reasonably wide infrared transmission range. One of the most promising crystals is the noncentrosymmetric silver selenogallate (AgGaSe₂). Nearly opaque in the visible region but highly transparent in the IR from 0.78 to 18 μm , its figure of merit is $M=1.8d^2/n^3$ and the non-linear susceptibility $\chi^{(2)}(\omega)=66 \times 10^{-12}$ m/V. It has also unique intriguing IR optical properties including large non-linear coefficients and birefringence [3]. Phase matching is theoretically possible from 3 to 18 μm [4]. Its parametric oscillation has already been demonstrated from 7 to 13 μm , and the three-wave mixing process is possible in this materials for wavelength as short as 1.2 μm [5]. In addition, studies on AgGaSe₂ showed that it is a good candidate for frequency-doubling the output of CO₂ laser [6]. Further experimental studies on this intensively characterized

material include: reproduction process [7–12], and theoretical studies: linear optics [13], second order optical response [2], electronic [14] and thermodynamic properties [15,16], as well as thermal influence on the growth conditions of single crystals [17], on the energy gap [18], and on the optical birefringence [19].

The analysis of chemical bonding is a traditional route towards understanding the complex factors relating chemical composition, molecular and crystal geometry, and physical and chemical properties. This enterprise has been traditionally dominated by the intent of developing empirical measurements of the key factors controlling the main trends in the materials behavior. Pauling electronegativities [20], van Arkel [21] and Ketelaar [22] diagrams, radius ratio rules [20], Mooser–Pearson [23] plots, Phillips–Van Vechten [24,25] ionicity scales, Zunger [26], Villars [27], Pettifor [28], and Miedema [29] maps, represent just some of the most successful schemes tried in this quest that started, at least, in the XIX century.

Bader's quantum theory of atoms in molecules (QTAIM) [30–32,34] represents a fundamental departure from the classical theories of bonding. QTAIM is based on the idea of extracting the bonding information from the best available experimental or theoretical electron density by applying quantum mechanical operators in a way that is locally well defined. In recent years QTAIM has been extended to the analysis of other scalar fields that complement the information provided by the electron

* Corresponding authors.

E-mail addresses: tarik_ouahrani@hotmail.com (T. Ouahrani), khenata_rabah@yahoo.fr (R. Khenata), victor@carbono.quimica.uniovi.es (V. Luaña).

density: electron localizing function (ELF), electron density Laplacian, source function, etc. The name quantum chemical topology [33] (QCT) has been proposed for this extension of Bader's work. QCT results could be compared or not to more traditional approaches, but the real purpose is that the results can be permanent, depending only on the quality of the wavefunction analyzed and not on arbitrarily defined concepts.

In this paper we perform an *ab initio* determination of the ground state structural and elastic properties of AgGaSe₂ using the full-potential linearized augmented plane waves (FPLAPW) method. QTAIM [30,31,34] is then used to analyze the chemical bonding properties of the crystal. The article is organized as follows. Section 2 succinctly describes the FPLAPW calculation conditions. Section 3 constitutes most of the article and it is divided into structural (3.1), elasticity (3.2), bonding (3.3), and topological partition of the compressibility (3.4) subsections. Section 3 concludes with a brief review of the main results.

2. Computational details

Self-consistent FPLAPW [35,36] calculations on AgGaSe₂ were carried out using RUNWIEN [37], the new script interface to the WIEN2K package [38]. An adequate trade-off between accuracy and cost was achieved by considering a number of basis functions up to $R_{MT}K_{max}=9$, where R_{MT} is the minimum radius of the muffin-tin spheres and K_{max} gives the magnitude of the largest K vector in the plane wave basis. In order to keep the same degree of convergence, we kept the values of the sphere radii and K_{max} constant over all the crystal geometries considered. We have chosen the muffin-tin radii R_{MT} for Ag, Ga and Se to be 2.37, 2.01 and 2.15 a.u., respectively. The exchange and correlation effects are treated by the Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE96) generalized gradient approximation (GGA) functional [39]. The dependence of the energy on the number of k points in the irreducible wedge of the Brillouin zone (IBZ) has been checked, and the size of the mesh has been set to $10 \times 10 \times 5$ points. Self-consistency is considered to be reached when the total energy difference between successive iterations is less than 10^{-5} Ry per formula unit.

3. Results and discussion

3.1. Structural and electronic equilibrium properties

AgGaSe₂ chalcopyrite phase corresponds to the tetragonal $\bar{I}42d$ space group, with the atoms occupying the Wyckoff positions: 4a, (0,0,0), for Ag; 4b, (0,0,1/2), for Ga; and 8d, ($u,1/4,1/8$), for Se. An ideal cell would correspond to $c/a=2$ and $u=1/4$, equivalent to two cubic zinc blende cells if Ag and Ga were the same atom. The deviation from the ideality is driven by the difference between the Ag–Se and the Ga–Se bonds or, equivalently, between the AgSe₄ and GaSe₄ coordination polyhedra.

The cell energy depends on three geometrical parameters: $E(a,c,u)$ or, equivalently, $E(V,c/a,u)$, where V is the cell volume. We want to determine the best energy as a function of the volume alone, by minimizing with respect to the other geometry parameters, i.e. $E(V) = \min_{\{c/a,u\}} E(V,c/a,u)$. E depends strongly on V , less on the c/a ratio, and it depends very weakly on the internal cell parameter u . Accordingly, the minimization is performed in two steps. First, the optimization of u is based on the calculation of the internal forces acting on the atoms within the unit cell, and the displacement of these atoms until the forces become negligible. This process is achieved by the MINI task included in the standard WIEN2K code. Second the crystal energy is

calculated for a grid of V and c/a values, each point in the grid involving the minimization with respect to the internal cell geometry (i.e. with respect to u). Five to seven values of c/a are typically used for each volume and a polynomial is then fitted to the calculated energies to determine the best c/a ratio. The result is then an optimal curve on the cell energy surface: $(c/a,u)$ as a function of V . This scheme produces also the cell energy $E_{\text{fit}}(V)$, but a slightly improved result is obtained by repeating FPLAPW calculations for the points in the optimal curve: $E(V)=E[V;c/a(V),u(V)]$. Finally, a fit of the $E(V)$ curve to the empirical Murnaghan equation of state [41] is used to determine the equilibrium volume, lattice constants, bulk modulus B and its first pressure derivative B' . The results are presented in Table 1. It is to be noticed that the optimal curve $[V,c/a(V),u(V)]$ will play a fundamental role again in Section 3.4, where we will examine the contribution from the different atoms to B .

The Ag–Se and Ga–Se distances reported in Table 1 are within the errors bars of the sum of the covalent radii obtained from a statistical analysis of more than 228,000 experimental bond lengths from the Cambridge Structural Database [42]: Ga 1.22(3), Se 1.20(4), and Ag 1.45(5) Å. However, the cell volume predicted by our calculation is some 6% larger than the experimental value collected in Ref. [43] and, in consequence, our value for the bulk modulus is some 17% underestimated. Compared to the theoretical properties reported by Chen et al. [44] and by Chahed et al. [14], it is interesting to observe that our calculations with the GGA96 functional are unexpectedly closer to the LDA results than to the GGA91 ones, that use the Perdew–Wang, GGA91, functional [40]. In any case, the three theoretical and the experimental results agree within a reasonable error.

A known effect of LDA and GGA exchange–correlation potentials is the underestimation of the band gap of semiconductors [45]. In order to obtain a more accurate band structure, we have recalculated AgGaSe₂ at the equilibrium geometry using the Engel–Vosko GGA functional [47] (EV-GGA). The EV-GGA improves upon LDA and GGA band structure, although it is ill-suited for the determination of equilibrium geometries and cohesive energies [46]. The calculated electronic band structure along high symmetry lines of the first Brillouin zone of the AgGaSe₂ chalcopyrite are shown in Fig. 1. Both the valence band maximum (VBM) and the conduction band minimum (CBM) are located at the Γ point, leading to a direct gap at Γ , which is consistent with previous theoretical studies on similar chalcopyrites [49]. The band gap has been evaluated to be 0.9 eV, in reasonable agreement with recent first-principles calculations (for instance, 0.71 eV in Ref. [49]), but still far from the experimental value, 1.76 eV [48]. This discrepancy portrays the difficulties of the accurate prediction of band gaps in semiconductors using DFT calculations.

Table 1

The lattice constant a , the c/a ratio, the internal parameters u , the bulk modulus B and its first derivative B' of AgGaSe₂ compared to experimental and theoretical values.

	This work	Ref. [43]	Ref. [44]	Ref. [14]
a (Å)	6.0579	5.985	6.0529	5.838
c/a	1.8644	1.822	1.852	1.888
u	0.2788	0.272	0.2794	0.275
B (GPa)	53.07	63.8	50.7	64.621
B'	4.0076	4	5.02	4.7017
$d(\text{Ag, Se})$ (Å)	2.6720	2.598	2.667	2.570
$d(\text{Ga, Se})$ (Å)	2.4663	2.441	2.457	2.399

Ref. [43] experimental, Ref. [44] LDA, Ref. [14] GGA91.

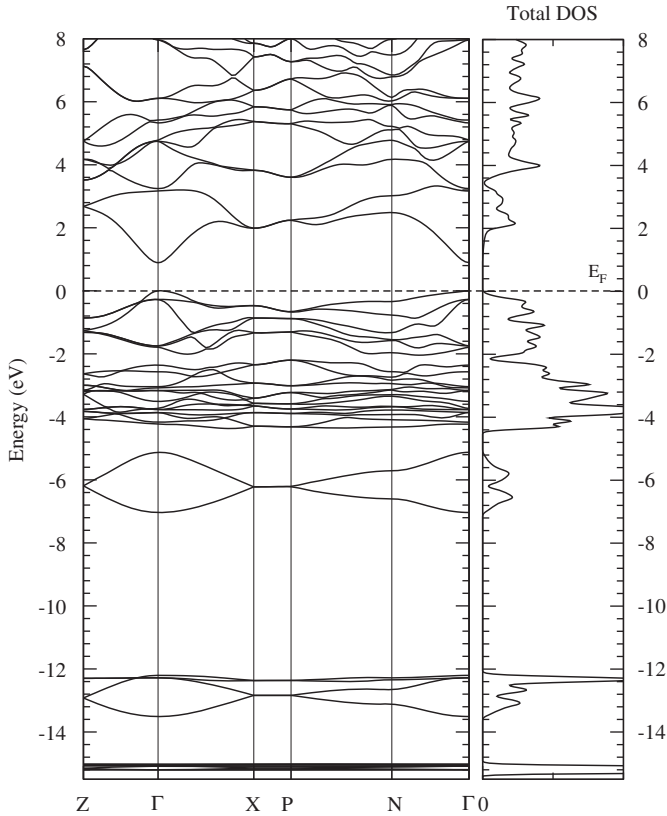


Fig. 1. Calculated (EV-GGA) band structure of AgGaSe₂ at the GGA96 equilibrium geometry.

Table 2
Strains and energy changes for the tetragonal AgGaSe₂ phase. Unlisted δ_i's are set to zero.

Deformation	Strains	$\phi = \Delta E/V$
1	$\delta_1 = \delta_2 = x$	$(C_{11} + C_{12})x^2 + O[x^3]$
2	$\delta_1 = \delta_2 = x$ $\delta_3 = \frac{-x(2+x)}{(1+x)^2}$	$(C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13})x^2 + O[x^3]$
3	$\delta_3 = x$	$C_{33}x^2/2 + O[x^3]$
4	$\delta_1 = \left[\frac{(1+x)}{(1-x)}\right]^{1/2} - 1$ $\delta_2 = \left[\frac{(1-x)}{(1+x)}\right]^{1/2} - 1$	$(C_{11} - C_{12})x^2 + O[x^4]$
5	$\delta_4 = \delta_5 = x$ $\delta_3 = x^2/4$	$C_{44}x^2 + O[x^4]$
6	$\delta_6 = x$ $\delta_1 = \left(1 + \frac{x^2}{4}\right)^{1/2} - 1$ $\delta_2 = \left(1 + \frac{x^2}{4}\right)^{1/2} - 1$	$C_{66}x^2/2 + O[x^4]$

3.2. Elasticity

The elastic constants are calculated by determining the effect on the cell energy of a selection of strain deformations of the unit cell. Each deformation can be described as a change of the Bravais lattice vectors $\mathcal{R} = (\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c})$ of the undisturbed unit cell into $\mathcal{R}' = (\mathbf{a}', \mathbf{b}', \mathbf{c}')$ using a strain matrix $\hat{\delta}$:

$$\mathcal{R}' = \mathcal{R} \cdot \begin{pmatrix} 1 + \delta_1 & \delta_6/2 & \delta_5/2 \\ \delta_6/2 & 1 + \delta_2 & \delta_4/2 \\ \delta_5/2 & \delta_4/2 & 1 + \delta_3 \end{pmatrix}. \quad (1)$$

Symmetry can be used to design an optimal set of deformations under two sometimes competing requirements: (1) use as few deformations as possible and (2) use deformations that keep the highest possible symmetry on the deformed cell. Table 2 presents the six deformations adapted to the tetragonal $\bar{I}42d$ (D_{2d}^{12}) space group (Laue class $\bar{4}2m$), that we have used to calculate the elastic constants of the AgGaSe₂ crystal. There are many possibilities and particular methods that have been proposed in the literature for the calculation of elastic constants [50–56]. Here, we adopt an approach based on the work of Mehl [57,58].

In general, the strain deformations reduce the symmetry of the cell, eventually increasing the number of degrees of freedom that have to be minimized. Deformations 4 to 6 in Table 2, for instance, have four internal coordinates of the atoms within the unit cell that are not fixed by symmetry and must be optimized for each deformed cell geometry. The WIEN2K package [38] facilitates this task by providing a force-driven optimization of the internal cell geometry. Some care must be taken, anyway, to detect and avoid possible jumps to a configuration unrelated to the deformed chalcopyrite structure [65]. On the other hand, small differences in the treatment of cell with different symmetries (for instance, in the sampling of the Brillouin zone) make advisable to repeat the calculation of the undeformed cell forcing the same lowered symmetry than the strained cell.

The calculated elastic constants are reported in Table 3. In general, our results are in good agreement with the experimental data, particularly if we consider the significant differences observed between the wave velocity [63] and neutron scattering measurements [64]. In particular, our shear constants (C_{44} and C_{66}) appear to be no worse than the rest of the elastic constants, even though the inner strain component is particularly difficult in those constants. The comparison with other theoretical calculations also shows an important dispersion of values.

To check the internal consistency of our elastic constants we can compare the bulk modulus reported on Table 1 (53.07 GPa) with an equivalent combination of the C_{ij} 's. Bulk modulus should be bound from above by the Voigt approximation (uniform strain assumption) [59,61]:

$$B_V = \frac{1}{9}(2C_{11} + C_{33} + 2C_{12} + 4C_{13}) = 51.52 \text{ GPa} \quad (2)$$

and from below from the Reuss approximation (uniform stress) [60], which happens to be formally equivalent to the single crystal bulk modulus in this case [57]:

$$B = B_R = \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2}{C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}} = 50.89 \text{ GPa}. \quad (3)$$

We can see that the $[B_R, B_V]$ range is consistent and small, but the independently calculated B is off by some 2–3 GPa. This can be viewed as a very conservative estimation of the error in our elastic constants.

Voigt and Reuss approximations provide, in fact, an estimation of the elastic behavior of an isotropic material, for instance a

Table 3
Elastic constants, C_{ij} in GPa, of the AgGaSe₂ chalcopyrite.

	C_{11}	C_{33}	C_{44}	C_{66}	C_{12}	C_{13}
This work	74.95	59.57	30.10	21.62	41.03	43.03
Expt. Ref. [63]	89.8	58.0	21.7	13.3	65.7	45.1
Expt. Ref. [64]	80.1	70.7	21.2	24.7	51.6	52.6
Theo. Ref. [69]	92	70	26	17	60	56
Theo. Ref. [70]	86.4	72.4	20.3	25.3	55.2	52.9

Ref. [63]: Ultrasonic wave velocity measurements, Ref. [64]: Inelastic neutron scattering, Ref. [69]: Norm-conserving pseudopotentials, LDA, Ref. [70]: Ultrasoft pseudopotentials, GGA.

polycrystalline sample. Such a medium would have a single shear constant, G , upper bounded by

$$G_V = \frac{1}{15}(2C_{11} + C_{33} - C_{12} - 2C_{13} + 6C_{44} + 3C_{66}) = 21.86 \text{ GPa} \quad (4)$$

and lower bounded by

$$G_R = 15/(8s_{11} + 4s_{33} - 4s_{12} - 8s_{13} + 6s_{44} + 3s_{66}) = 18.65 \text{ GPa}, \quad (5)$$

where $\mathbf{s} = \mathbf{C}^{-1}$ is the elastic compliance matrix. We can see that the range on G is large compared with the actual value of the shear modulus. Anyway, Voigt and Reuss limits can be averaged, as proposed by Hill [62], to produce a single estimation of the bulk and shear modulus of the polycrystalline AgGaSe₂: 51.2 and 20.3 GPa, respectively. Those values can be used to determine the Poisson ratio: $\sigma = (3B - 2G)/(6B + 2G) = 0.325$, lying in the typical range of ionic rather than covalent materials [61]. The Young's modulus of the isotropic material would be $E = 9BG/(3B + G) = 53.68 \text{ GPa}$. Furthermore, Pugh's criterion [66] foretells the brittle or ductile behavior of a material based on the value of the (B/G) ratio. The 2.53 calculated for the isotropic AgGaSe₂, well above the 3/4 separation ratio, suggest a ductile deformation failure.

On the other hand, our elastic constants fulfill the mechanical stability criteria for tetragonal systems: $C_{11} > |C_{12}|$, $(C_{11} + C_{12})C_{33} > 2C_{13}^2$, $C_{44} > 0$, $C_{66} > 0$. The chalcopyrite phase is thus predicted to be stable under the calculated conditions, equivalent to zero pressure and temperature. The two anisotropic factors $\alpha_1 = 2C_{44}/(C_{11} - C_{12}) = 1.77$ and $\alpha_2 = C_{66}/C_{44} = 0.72$ largely deviate from the unity, showing the strong elastic anisotropy of the chalcopyrite crystal.

Finally, we can provide a gross prediction of the melting temperature by using the empirical equation fitted by Fine et al. [67]:

$$(T_m/K) = 354 + 4.50[(2C_{11} + C_{33})/3 \text{ GPa}] \pm 500. \quad (6)$$

The estimated $670 \pm 500 \text{ K}$ can be compared with the $T_m = 1130 \text{ K}$ reported for single crystals in the Landolt-Börstein tables [68] or the 850–1000 K range indicated in the catalogs of several producers of NLO components. The wide range of the experimental T_m values probably reflect differences in the crystallinity of the sample. The outcome of Fine et al. equation is thus not bad, even though the error bar is so large that the comparison does not much to assess the quality of our elastic constant values.

3.3. Chemical bonding

In this section, we present an analysis of the electron density in AgGaSe₂ by means of the quantum theory of atoms in molecules (QTAIM) [30,31,34]. As it was stated in the introduction, Bader's QTAIM provides a unique and physically based method for extracting chemical information from the system wavefunction [30,31,34]. The physical basis behind QTAIM is that the virial theorem holds true for a bounded region of the molecule or crystal if and only if that region satisfies the condition that the flux of the electron density gradient becomes zero on every point of the region's boundary surface. This apparently simple theorem becomes, through Schwinger's Lagrangian approach to quantum mechanics, the possibility of partition every molecular and crystal property into non-overlapping and strictly additive contributions from those zero flux bounded regions. The partition is thus driven by the system electron density, $\rho(\mathbf{r})$, an idea that should be cherished by anyone impressed by the Hohenberg-Kohn theorems.

In practice, QTAIM analysis starts by determining the critical points (CP) of the electron density. Those are classified according to the Hessian or curvature matrix into: maxima or nuclear CP's (NCP or n); first order saddle or bond CP's (BCP or b); second order saddle or ring CP's (RCP or r); and minima or cage CP's (CCP or c).

The number of CP's is regulated by topological invariants. In the case of solids Morse's relationships ensures that

$$n - b + r - c = 0, \quad n, c \geq 1, \quad b, r \geq 3 \quad (7)$$

on the repetitive unit cell. It can be noticed that the classification of the electron density critical points resembles closely the classification of the van Hove singularities in the electronic or vibrational density of states. Whereas QTAIM theory originated in the molecular world of quantum chemistry, its application to the electron density in solids has flourished in recent years [71–75].

A NCP, together with all the downwards gradient lines that have their source in the NCP, constitute an *atomic basin* and are the most important of the regions fulfilling the zero flux condition. The zero flux surface that separates two neighbor basins is made of the downwards gradient lines originated in a BCP. Atomic basins are, in solids, equivalent to polyhedra with curved edged and faces. Each face contains a single BCP and corresponds to the zero flux surface, each edge contains a single RCP, and each vertex is a minimum of the electron density or CCP. The polyhedral character is quite evident on the atomic basins of the AgGaSe₂ chalcopyrite, represented in Fig. 2. In fact, all the basins are equivalent to curved tetrahedra. It is also possible to observe in the figure the existence of bond paths between Se and the two other atoms, but not between Ag and Ga, in correspondence with the traditional assumed bonding scheme for this crystal.

Experimental and theoretical electron densities can be the subject of QTAIM analysis. The FPLAPW calculation technique

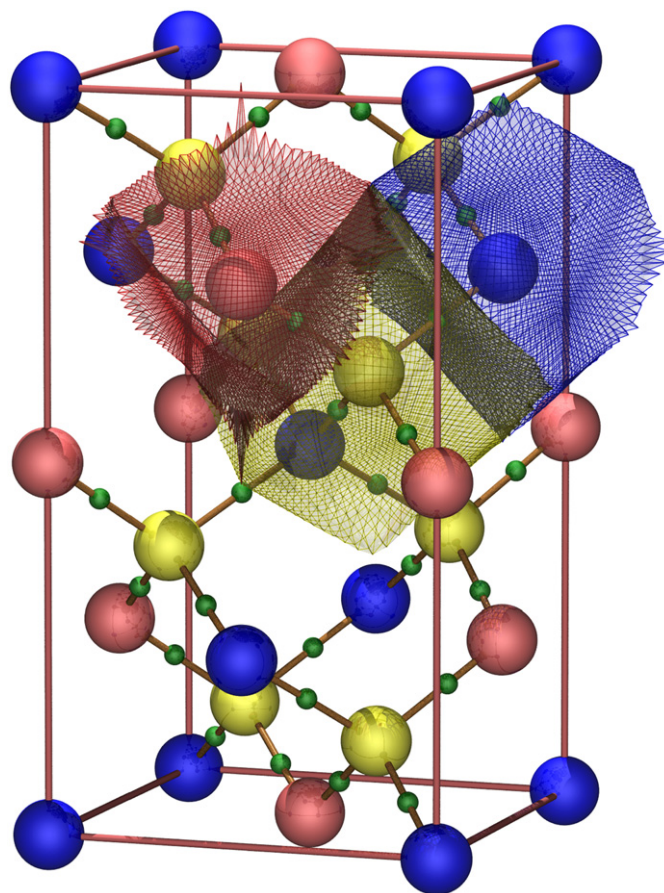


Fig. 2. Unit cell of AgGaSe₂. The larger balls correspond to the atoms (Ag, blue; Ga, red; Se, yellow), and the smaller green balls represent the bond critical points. The molecular graph is represented by sticks. The atomic basins are also shown, with the same color code as the atoms. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

used on this paper has a number of advantages and some disadvantages for the QTAIM analysis. On the positive side, FPLAPW it is one of the most accurate methods available for obtaining the electron density of solids and provides directly the all-electron density required for the topological analysis, as it avoids using pseudopotentials. The negative counterpart is that the basis set, and thus the density, is composed of discontinuous functions, so it is possible that spurious CPs appear on the surface of the muffin tins. Care has been taken, through a set of numerical tests, to check the goodness of our electron density in this respect.

Accordingly, the electron density of AgGaSe₂ has been obtained at the equilibrium geometry found in Section 3.1, but the calculation has been repeated under some more strict conditions. Namely, the FPLAPW parameters $R_{mt}K_{max}=9.0$ and $R_{mt}(\text{Ag, Ga, Se})=(2.37, 2.01, 2.15)$ bohr yields a density without CPs on the muffin tin surface, and the results that follow are drawn from it. Additionally, the working representation of ρ consists of an expansion of up to $L_{max}=6$ spherical harmonics inside the muffin tins, and 8206 non-equivalent reciprocal space lattice vectors (62863 total) in the Fourier expansion of the interstitial density. This FPLAPW calculation has been carried again using the Runwien [37] interface and the QTAIM analysis has been done with the CRITIC [76] code.

The location and properties of the critical points of AgGaSe₂ are presented in Table 4. The Ag and Ga atoms occupy fixed Wyckoff positions (4a and 4b, respectively,) of the I42d space group, while Se is in a 8d position, with one degree of freedom. Two non-equivalent types of bonds, of rings and of cages appear, for a total of 96 critical points within the tetragonal unit cell. The bond paths link Se with both Ag and Ga. The bond between Se and Ag is located slightly closer to the Ag atom (2.425 bohr) than to the Se (2.623 bohr). The BCP bonding Se and Ga is also closer to the cation ($d_{b-Ga}=2.0195$, $d_{b-Se}=2.637$). The bond radii defined from those distances have been shown to produce quantitative predictions about topological and structural stability in halides and ionic crystals in general [77]. The bond paths are almost straight although they are not forced to be so by symmetry: the angle between bond paths at the BCP deviate less than 2% from a straight line.

The electron density at the bond critical points is small and the electron density Laplacian is close to zero, positive in the case of the Se–Ag BCP, and negative in the case of the Se–Ga BCP. To interpret the meaning of those values we must take into account that we are examining fourth and fifth row elements, that show much smaller valence densities than their upper rows counterparts. The negative value of $\nabla^2\rho_b(\text{Se,Ga})$ should be considered the

telltaling evidence of a small but significant covalent character. The actual values of ρ_b and $\nabla^2\rho_b$ can be used to determine the bond order character, but we lack the calculations of the reference molecular compounds needed to calibrate such a relationship. Fig. 3 shows a significant deviation from a spherical distribution of charge but it also shows that the electron density is not well concentrated along the bond paths. Overall, we should describe AgGaSe₂ bonding as strongly polar with a significant degree of covalency. There are more topological evidences that we can check to confirm this point.

Table 5 presents the topological volume and charges that result from integrating the properties of the atomic basins depicted in Fig. 2. Se is the largest volume basin and, as there are also a double number of Se atoms compared to either Ag or Ga, that means that most of the cell volume, 60.3% actually, is occupied by Se atoms. Ag and Ga occupy 23.9% and 15.7%, respectively. The atomic charges reveal a net transfer of electrons

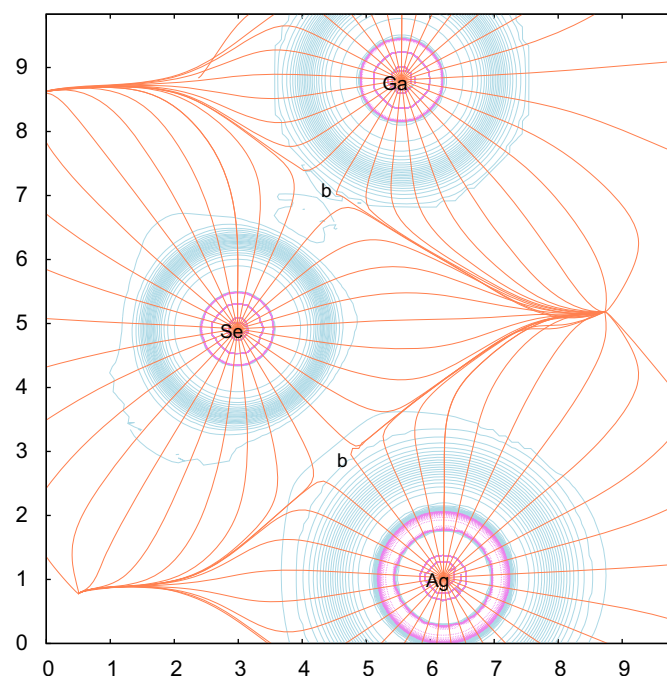


Fig. 3. Contour plot of the Laplacian of the electron density in a plane containing the three non-equivalent atoms of AgGaSe₂. A number of gradient paths originating from the nuclei are represented. The selected plane is not a symmetry plane, which explains the crossing of some gradient paths. Also, the bond critical points do not lie exactly on the plane, being displaced by approximately 0.02 bohr. The x- and y-axis labels measure distances in bohr.

Table 4
Crystallographic position and properties of the AgGaSe₂ electron density critical points.

Type	Wyck.	Position	$\rho(\mathbf{r}_c)$	$\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$
Ag	4a	(0,0,0)	–	–
Ga	4b	(0,0,1/2)	–	–
Se	8d	(0.2788,1/4,1/8)	–	–
b_1	16e	(0.8647,0.8805,0.0595)	0.05051	+0.08019
b_2	16e	(0.6100,0.4062,0.9456)	0.06777	–0.01511
r_1	16e	(0.6234,0.8836,0.9308)	0.00283	+0.00661
r_2	16e	(0.8793,0.6275,0.9457)	0.00307	+0.00763
c_1	8c	(0,1/2,0.0162)	0.00180	+0.00452
c_2	8d	(3/4,0.7471,7/8)	0.00175	+0.00384

The first column labels the symmetry unique critical points in the unit cell: nuclei (Ag, Ga, Se), bonds (b_1 connects Se–Ag and b_2 bonds Se–Ga), rings (r_1 and r_2) and cages (c_1 and c_2). The rest of columns enlist: Wyckoff position, coordinates of the CP in the unit cell, value of the electron density, and of its Laplacian. Atomic units are used on the last two columns.

Table 5
Atomic properties of AgGaSe₂.

Atom	Wyck.	χ	ν (bohr ³)	Q
Ag	4a	1.93	166.970	+0.2807
Ga	4b	1.81	109.721	+0.9957
Se	8d	2.55	210.410	–0.6386
Total			2790.040	–0.0035
Cell			2788.546	0.0

In column order, it is shown the multiplicity in the conventional unit cell, the Pauling electronegativities, the integrated atomic volume and the topological charge. The compared topological and cell values of volume and charge measure the precision of the integration.

from both Ag and Ga to the Se atoms. The final charges, however, are far from the nominal oxidation states +1 (Ag), +3 (Ga) and –2 (Se), about one third of that nominal values. We can determine a single parameter describing the global charge transfer by averaging the ratios between the actual charges and the nominal oxidation states:

$$c = \frac{1}{N} \sum_{\Omega=1}^N \frac{Q(\Omega)}{OS(\Omega)} = 31.3\% \quad (8)$$

This c index has been proved to describe the *degree of ionicity* of the crystal [78], $1 - c$ being a degree of covalency. The value of AgGaSe₂ for the c index is similar to the values found on III–V zinc blende crystals, for instance, showing a significant but not dominant ionic contribution to the crystal bonding.

There is a second topological index that has been proposed as a global measurement of the degree of metallicity: the electron density *flatness* defined as [78]

$$f = \frac{\rho_c^{min}}{\rho_b^{max}} \quad (9)$$

where ρ_c^{min} is the minimal electron density found on the unit cell (it necessarily corresponds to a CCP) and ρ_b^{max} is the maximal electron density among BCP's. This flatness has values close to 1 on typical metallic compounds and close to 0 on localized bonding compounds. Together, c and f have been shown to provide a classification of the crystal topologies into the three Ionic-Covalent-Metallic prototypes [78] that closely resembles the van Arkel and Ketelaar classical triangle [21,22] based on electronegativities. The low f value obtained for AgGaSe₂ (2.6%) excludes a significant metallic character for the bonding and place our crystal on the covalent to ionic edge, closer to the covalent than to the ionic corner. This is clearly compatible with the band gap observed in Fig. 1.

We can compare the topological value for c with other classical measurements of the bond ionicity character. The difference in Pauling electronegativities, for instance, corresponds to a 12–15% ionic character for the Ag–Se and Ga–Se bonds. More akin to solids, the Phillips and Van Vechten ionicity scale [24,25], initially proposed for $A^N B^{8-N}$ binary crystals, has been extended to chalcopyrites by Xue et al. [79], obtaining a very large ionic degree for both the Ag–Se (70.8%) and Ga–Se (71.6%) bonds. Our topological analysis of the FPLAPW electron density is then placed between the highly covalent prediction of Pauling scale and the largely ionic prediction of Xue et al. However, as it was noticed on the paper introduction, QTAIM does not pretend just being another scale but providing an objective analysis of the bonding information contained in the electron density. Maybe our calculated FPLAPW electron density is wrong for some yet unknown reason, but the analysis that extracts c and f from the density is not. QTAIM provides, in this respect, a truly neutral and objective way of comparing experimental and theoretical electron densities obtained from diverse sources and methods.

3.4. QTAIM partition of the compressibility and bulk modulus

We will end this section by analyzing the contribution of each of the Ag, Ga and Se atomic basins to the crystal bulk modulus. The analysis is based on the partition of the cell volume into basin volumes, that compress differently upon the application of hydrostatic pressure [80,81].

The compressibility and bulk modulus of the bulk crystal are defined as

$$\kappa = \frac{1}{B} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right). \quad (10)$$

Table 6

QTAIM partition of the compressibility and bulk modulus into atomic basin contributions.

Ω	f_{Ω}	κ_{Ω} (TPa ⁻¹)	B_{Ω} (GPa)
Ag	0.2384	17.6751	56.5769
Ga	0.1573	22.3340	44.7748
Se ₂	0.6031	19.5627	51.1178
Total		19.5269	51.2137

Taking into account the partition of the cell volume into atomic basin contributions

$$\kappa = \sum_{\Omega} f_{\Omega} \kappa_{\Omega} \quad \text{and} \quad \frac{1}{B} = \sum_{\Omega} f_{\Omega} \frac{1}{B_{\Omega}} \quad (11)$$

where $f_{\Omega} = V_{\Omega}/V$ is the fraction of the cell volume occupied by the Ω basin, and

$$\kappa_{\Omega} = \frac{1}{B_{\Omega}} = -\frac{1}{V_{\Omega}} \left(\frac{\partial V_{\Omega}}{\partial p} \right). \quad (12)$$

The local compressibility of a basin is thus defined equivalently to the compressibility of the whole crystal. The bulk magnitude, by the above equations, results from averaging the local compressibilities in such a way that the contribution from a basin is proportional to the volume fraction occupied by the basin in the crystal.

The actual calculation is done by following again the optimal $[c/a(V), u(V)]$ curve described in Section 3.1. The slope of the $E(V)$ curve is used to determine the pressure for the points along the curve, i.e. the static $p(V) = -\partial E/\partial V$ equation of state. The topological analysis of the electron density is repeated, and the basin volumes integrated, for nine points along the curve, centered around the equilibrium geometry and covering a range of 650–750 bohr³ for the volume of the primitive cell.

The QTAIM partition of the AgGaSe₂ compressibility and bulk modulus is presented in Table 6. We can notice, first, a small error in the total κ and B , compared to the results already discussed in Sections 3.1 and 3.2, which is mostly due to the errors in the integrated volume of the atomic basins. The error, anyway, is small enough to not influence the analysis of the partition. The Se atoms occupy most of the cell volume (60.3%) and, accordingly, their contribution dominates the crystal compressibility. The local compressibilities are ordered according to the atomic number: $\kappa_{Ga} > \kappa_{Se} > \kappa_{Ag}$. This appears to contrast shockingly with the results already published on oxides and ionic crystals in general [80,81], where the anionic species are significantly easier to compress than the cations. The local compressibilities in Table 6 are, however, consistent with the small topological charges found for this crystal and confirm the essentially covalent character of AgGaSe₂.

An important aspect of this topological partition of the bulk modulus is the transferability of the atomic local contributions. From a fundamental point of view, the local compressibilities depend only on the atomic basins [82,83], particularly on the basin shapes. As far as this shape is maintained in different crystals the κ_{Ω} contributions will be conserved. In the practice, this has already been proved, to within a few percent, in oxides [80,81] and nitrides [84]. It remains to be seen up to which point selenides follow the same trend.

4. Conclusion

The covalent polar nature of the bonding in this chalcopyrite crystal is far from being a surprise. Rather, it is mostly an assumed

condition associated to the tetrahedral coordination. However, the topological analysis of the electron density has revealed that the actual charge transferred between atoms is, in fact, quite small, about one third of the nominal oxidation states. In agreement with this low charge transfer, the local atomic compressibilities follow the order of their atomic numbers, $\kappa(\text{Ga}) < \kappa(\text{Se}) < \kappa(\text{Ag})$, in sharp contrast with the typical results for oxides, where the highly charged oxide is clearly the most compressible component of the crystal. Overall, the elastic behavior of the AgGaSe_2 crystal is dominated by the Se contribution, up to the point that $\kappa_{\text{bulk}} \approx \kappa(\text{Se})$. It remains to be seen if this result can be generalized to other chalcopyrites.

Acknowledgements

We are grateful to an anonymous referee, whose severe and founded criticisms have been instrumental on a deep revision and improvement of the manuscript. Oviedo's team is financed by the Spanish Ministerio de Innovación y Ciencia and the ERDF of the European Union (projects nos. CTQ2006-02976 and CTQ2009-08376) and belong to the MALTA group (CSD2007-0045 project, MEC Consolider Ingenio 2010 program). AOR is indebted to the Spanish MEC for a FPU Grant.

References

- [1] B.F. Levine, Phys. Rev. B 7 (1973) 2600.
- [2] A.H. Reshak, Physica B 369 (2005) 243.
- [3] N.B. Singh, R.H. Hopkins, J.D. Feichtner, J. Mater. Sci. 21 (1986) 837.
- [4] G. Boyd, H.M. Kasper, J.H. Mcfee, F.G. Storz, IEEE J. Quantum Electron. QE-8 (1972) 900.
- [5] R.S. Feigelson, R.K. Route, Opt. Eng. 26 (2) (1987) 113.
- [6] P.G. Schunemann, K.L. Schepler, P.A. Budni, MRS Bull. 23 (1998) 45.
- [7] S.M. Patel, V.G. Kapale, Thin Solid Films 148 (1987) 143.
- [8] M. Kurasava, S. Kobayashi, F. Kaneko, K. Oishi, S.I. Ohta, J. Cryst. Growth 167 (1996) 151.
- [9] T. Çolakoğlu, M. Parlak, Appl. Surf. Sci. 254 (2008) 1569.
- [10] H.C. Hsue, H.H. Chen, S.Y. Kuo, C.S. Chang, W.F. Hsieh, Thin Solid Films 419 (2002) 237.
- [11] A. Kinoshita, H. Matsuo, K. Yoshino, T. Ikari, K. Kakimoto, Phys. Status Solidi (c) 3 (2006) 2903.
- [12] H. Karaagac, M. Parlak, Appl. Surface Sci. 255 (2009) 5999.
- [13] S.N. Rashkeev, W.R.L. Lambrecht, Phys. Rev. B 63 (2001) 165212.
- [14] A. Chahed, O. Benhelal, S. Laksari, B. Abbar, B. Bouhaf, N. Amrane, Physica B 367 (2005) 142.
- [15] S.-F. Zhu, J. Liu, B.-J. Zhao, H.-A. Jianh, Z.-H. Li, Cryst. Rex Technol. 30 (1995) 1165.
- [16] H. Neumann, Phys. Rev. B 75 (2007) 224301.
- [17] P. Korczak, C.B. Staff, J. Cryst. Growth 24/25 (1974) 386.
- [18] S. Ozaki, M. Sasaki, S. Adachi, Phys. Stat. Sol. (a) 203 (2006) 2648.
- [19] G.C. Bhar, L.K. Samant, Phys. Stat. Sol. (a) 67 (1980) 735.
- [20] L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond, Cornell University Press, Cornell, New York, 1960 (First published in 1939).
- [21] A.E. van Arkel, Molecules and Crystals, Butterworths, London, 1949 (First published in Dutch in 1941).
- [22] J.A.A. Ketelaar, Chemical Constitution, second ed., Elsevier, Amsterdam, 1958 (First published in Dutch in 1947).
- [23] E. Mooser, W.B. Pearson, Acta Cryst. 12 (1959) 1015.
- [24] J.C. Phillips, Rev. Modern Phys. 42 (1970) 317.
- [25] J.A. Van Vechten, Phys. Rev. 182 (1969) 891.
- [26] A. Zunger, Phys. Rev. B 22 (1980) 5839.
- [27] P. Villars, J. Less-Common Metals 92 (1983) 215.
- [28] D.G. Pettifor, J. Phys. C: Solid State Phys. 19 (1986) 285.
- [29] A.R. Miedema, Physica B 182 (1992) 1.
- [30] R.F.W. Bader, Atoms in Molecules. A Quantum Theory, Oxford University Press, Oxford, 1990.
- [31] R.F.W. Bader, Chem. Rev. 91 (1991) 893.
- [32] P.L.A. Popelier, Atoms in Molecules: An Introduction, Prentice-Hall, Upper-Saddle River, New Jersey, 2000.
- [33] P.L.A. Popelier, Struct. Bond. 115 (2005) 1.
- [34] R. Boyd, C. Matta (Eds.), Recent Advances in the Quantum Theory of Atoms in Molecules, Wiley-VCH, Weinheim, 2006.
- [35] G.K.H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, L. Nordström, Phys. Rev. B 64 (2001) 195134.
- [36] K. Schwarz, P. Blaha, G.K.H. Madsen, Comput. Phys. Comm. 147 (2002) 71.
- [37] A. Otero-de-la-Roza, V. Luaña, Comput. Phys. Comm. 180 (2009) 800.
- [38] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, An augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties, Vienna University of Technology, Vienna, Austria, 2001.
- [39] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [40] Y. Wang, J.P. Perdew, Phys. Rev. B 44 (1991) 13298.
- [41] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30 (1947) 244; J.R. Macdonald, D.R. Powell, J. Res. Nat. Bur. Stand. A 75 (1971) 441.
- [42] B. Cordero, V. Gómez, A.E. Platero-Prats, M. Revés, J. Echeverría, E. Cremades, F. Barragán, S. Álvarez, Dalton Trans. (2008) 2832.
- [43] J.L. Shay, J.H. Wernik, Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties and Applications, Pergamon Press, Oxford, 1974.
- [44] S. Chen, X.G. Gong, S.-H. Wei, Phys. Rev. B 75 (2007) 205209.
- [45] A. Hussain Reshak, R. Khenata, I.V. Kityk, K.J. Plucinski, S. Auluck, J. Phys. Chem. B 113 (2009) 5803.
- [46] P. Dufek, P. Blaha, K. Schwarz, Phys. Rev. B 50 (1994) 7279.
- [47] E. Engel, S.H. Vosko, Phys. Phys. Rev. B 47 (1993) 13164.
- [48] L.C. Tang, M.H. Lee, C.H. Yang, J.Y. Huang, C.S. Chang, J. Phys.: Condens. Matter 15 (2003) 6043.
- [49] A.H. Reshak, Physica B 369 (2005) 243253.
- [50] Y. Le Page, P. Saxe, Phys. Rev. B 63 (2001) 174103.
- [51] Y. Le Page, P. Saxe, Phys. Rev. B 65 (2002) 104104.
- [52] F. Jona, P.M. Marcus, Phys. Rev. B 63 (2001) 094113.
- [53] L. Fast, J.M. Wills, Phys. Rev. B 51 (1995) 17431.
- [54] M. Catti, Acta Cryst. A 41 (1985) 494.
- [55] M. Catti, Acta Cryst. A 45 (1989) 20.
- [56] M. Catti, A. Pavese, R. Dovesi, C. Roetti, M. Causà, Phys. Rev. B 44 (1991) 3509.
- [57] M.J. Mehl, J.E. Osburn, D.A. Papaconstantopoulos, B.M. Klein, Phys. Rev. B 41 (1990) 10311; M.J. Mehl, J.E. Osburn, D.A. Papaconstantopoulos, B.M. Klein, Phys. Rev. B 42 (1991) 5362(E).
- [58] M.J. Mehl, Phys. Rev. B 47 (1993) 2493.
- [59] W. Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik, Teubner, Leipzig, 1928.
- [60] A. Reuss, Z. Angew. Math. Mech. 9 (1929) 49.
- [61] I.R. Shein, A.L. Ivanovskii, Scripta Materiali 59 (2008) 1099.
- [62] R. Hill, Proc. Phys. Soc. Lond. A 65 (1952) 349.
- [63] D. Eimerl, J. Marion, E.K. Graham, H.A. McKinstry, S. Haussühl, IEEE J. Quantum Electron. QE-27 (1991) 142.
- [64] R. Fouret, P. Derollez, A. Laamyem, B. Hennion, J. Gonale, J. Phys.: Condens. Matter 9 (1997) 6579.
- [65] K.B. Panda, K.S. Ravi Chandran, Acta Materialia 54 (2006) 1641.
- [66] S.F. Pugh, Philos. Mag. 45 (1954) 823.
- [67] M.E. Fine, L.D. Brown, H.L. Marcus, Script. Metall. 18 (1984) 951.
- [68] O. Madelung, U. Rössler, M. Schulz, Landolt-Börnstein—Group III Condensed Matter 41E, 2000.
- [69] B.B. Karki, S.J. Clark, M.C. Warren, H.C. Husueh, G.J. Ackland, J. Crain, J. Phys.: Condens. Matter 9 (1997) 375.
- [70] J. Łażewski, H. Neumann, K. Parlinski, J. Appl. Phys. 93 (2003) 3789.
- [71] A. Martín Pendás, A. Costales, V. Luaña, Phys. Rev. B 55 (1997) 4275.
- [72] A. Martín Pendás, A. Costales, V. Luaña, Phys. Rev. B 55 (1997) 4285.
- [73] A. Martín Pendás, A. Costales, V. Luaña, Phys. Rev. B 102 (1998) 6937.
- [74] C. Gatti, Z. Kristall. 220 (2005) 399.
- [75] V. Luaña, A. Costales, P. Mori-Sánchez, M.A. Blanco, A. Martín Pendás, Acta Cryst. A 60 (2004) 434.
- [76] A. Otero-de-la-Roza, M.A. Blanco, A. Martín Pendás, V. Luaña, Comput. Phys. Comm. 180 (2009) 157.
- [77] A. Martín Pendás, A. Costales, V. Luaña, J. Phys. Chem. B 102 (1998) 6937.
- [78] P. Mori-Sánchez, A. Martín Pendás, V. Luaña, J. Amer. Chem. Soc. 124 (2002) 14721.
- [79] D. Xue, K. Betzler, H. Hesse, Phys. Rev. B 62 (2000) 13546.
- [80] A. Martín Pendás, A. Costales, M.A. Blanco, J.M. Recio, V. Luaña, Phys. Rev. B 62 (2000) 13970.
- [81] J.M. Recio, R. Franco, A. Martín Pendás, M.A. Blanco, L. Pueyo, R. Pandey, Phys. Rev. B 63 (2001) 184101.
- [82] R.F.W. Bader, J.R. Cheeseman, C. Chang, M.T. Carroll, J. Amer. Chem. Soc. 109 (1987) 7968.
- [83] R.F.W. Bader, P. Becker, Chem. Phys. Lett. 148 (1988) 452.
- [84] P. Mori-Sánchez, M. Marqués, A. Beltrán, J.Z. Jiang, L. Gerward, J.M. Recio, Phys. Rev. B 68 (2003) 064115.

physica **p** status **s** solidi **S**

www.interscience.wiley.com

reprints

physica status solidi ^a
www.pss-a.com
applications and materials science
Editor's Choice
Highly efficient all-nitride phosphor-converted white light emitting diode
(Regina Mueller-Mach et al., p. 1727)
WILEY-VCH
www.pss-a.com

physica status solidi ^b
www.pss-b.com
basic solid state physics
Current Trends in Electronic Structure: Embedding and Linear Scaling Techniques
Thomas Beck, and Eduardo Hernandez
SPECIAL ISSUE
www.pss-b.com

physica status solidi ^c
www.pss-c.com
current topics in solid state physics
Resonance feedback color center lasers in wide band gap materials excited by a pair of chirped femtosecond pulses
(Anderson et al., p. 637)
www.pss-c.com

physica status solidi ^{rrl}
www.pss-rapid.com
rapid research letters
Isolated trap
Crystal
www.pss-rapid.com

physica status solidi ^{rapid}
www.pss-rapid.com
rapid research letters

Structural, electronic, linear, and nonlinear optical properties of ZnCdTe₂ chalcopyrite

Tarik Ouahrani^{*1}, Ali H. Reshak^{**2,3}, R. Khenata^{***4,5}, H. Baltache⁴, B. Amrani⁴, and A. Bouhemadou^{5,6}

¹Laboratoire de Physique Théorique, Université de Tlemcen, B.P. 230, Tlemcen 13000, Algeria

²Institute of Physical Biology, South Bohemia University, Nove Hradý 37333, Czech Republic

³School of Microelectronic Engineering, University of Malaysia Perlis (UniMAP), Block A, Kompleks Pusat Pengajian, 02600 Arau Jejaw, Perlis, Malaysia

⁴Laboratoire de Physique Quantique et de Modélisation Mathématique, Université de Mascara, Mascara 29000, Algeria

⁵Department of Physics and Astronomy, Faculty of Science, King Saud University, P.O. Box 2455, Riyadh 11451, Saudi Arabia

⁶Faculty of Sciences, Department of Physics, University of Setif, Setif 19000, Algeria

Received 4 October 2009, revised 26 June 2010, accepted 14 July 2010

Published online 12 August 2010

Keywords density functional theory, electronic structure, FP-LAPW, generalized gradient approximation, nonlinear optics, optical properties

* Corresponding author: e-mail tarik_ouahrani@hotmail.com

** e-mail maalidph@yahoo.co.uk

*** e-mail khenata_rabah@yahoo.fr, Phone: +213 45802923, Fax: +213 45802923

We report results of first-principles density functional calculations using the full-potential linearized augmented plane wave method. The generalized gradient approximation (GGA) and the Engel–Vosko-GGA (EV-GGA) formalism were used for the exchange–correlation energy to calculate the structural, electronic, linear, and nonlinear optical properties of the chalcopyrite ZnCdTe₂ compound. The valence band maximum and the conduction band minimum are located at the Γ -point, resulting in a direct band gap of about 0.71 eV for GGA and

1.29 eV for EV-GGA. The results of bulk properties, such as lattice parameters (a , c , and u), bulk modulus B , and its pressure derivative B' are evaluated. The optical properties of this compound, namely the real and the imaginary parts of the dielectric function, reflectivity, and refractive index, show a considerable anisotropy as a consequence ZnCdTe₂ possesses a strong birefringence. In addition, the extinction coefficient, the electron energy loss function, and the nonlinear susceptibility are calculated and their spectra are analyzed.

© 2010 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

1 Introduction Ternary chalcopyrite compounds appear to be promising candidates for solar-cells applications [1], light-emitting diodes [2], nonlinear optics [3], and optical frequency conversion applications in solid state based on tunable laser systems. These have potentially significant advantages over dye lasers because of their easier operation and the potential for more compact devices. Tunable frequency conversion in the mid-infrared (IR) is based on optical parametric oscillators (OPOs) using pump lasers in the near IR [4]. On the other hand frequency doubling devices also allow one to expand the range of powerful lasers in the far IR such as the CO₂ lasers to the mid-IR [4–6].

ZnCdTe₂ chalcopyrite structure has been a favorite test bench for theoreticians in the development of methods that predict the properties of mixed alloys. Zn _{x} Cd _{$1-x$} Te is the

basic element in the fabrication of the solid-state detectors below X-ray, beta ray, gamma ray, cosmic ray, and IR electromagnetic (EM) radiation detection observed in medicine [7], astronomy [8], and high energy physics [9]. Zn _{x} Cd _{$1-x$} Te has commonly been prepared for characterization as a single crystal grown by the Bridgman method [10–13] and the traveling heater technique [14]. The optical and magnetic properties of Zn _{x} Cd _{$1-x$} Te alloys have also been experimentally studied [15, 16]. Pelant et al. [17] showed that Zn_{0.87}Cd_{0.13}Te, have interesting properties for application in the nonlinear optical field. Lets cite just a few of the most relevant works such as: empirical [18], semiempirical [19], or first-principles [20] pseudopotential approaches, as well as tight binding approach [21]. However, throughout these works the d-metal bands have been ignored, assuming them to be a part of the chemically inert atomic

cores. Nevertheless, Zunger and co-workers [22–26] included the d-orbitals in their calculations and gave different predictions of the band gap for this compound and other tetrahedrally chalcopyrite compounds. The d-orbitals have significant importance on the band gaps, cohesive energy, and equilibrium lattice parameters; as a consequence they will influence the other electronic properties.

A recent study [27] has shown that the optical properties of the Zn_{0.5}Cd_{0.5}Te are very interesting in its chalcopyrite phase. The following question arises: Can this compound be used in the field of nonlinear optics? To answer this question, we addressed ourselves for comprehensive theoretical calculation for the electronic structure, linear, and nonlinear optical properties for the ZnCdTe₂ chalcopyrite compound based on density functional theory (DFT). We therefore think that it is worthwhile to perform these calculations to complete the exciting theoretical works for this compound.

The rest of the paper is organized as follows: in Section 2, we present the method of calculation; in Section 3, results and discussion for structural, electronic, and the origin of the linear and nonlinear optical properties are presented; and in Section 4, we present the summary of our work.

2 Method of calculation The present calculations are performed using a full-relativistic version of the full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method [28, 29] as incorporated in Wien2k package [30]. In order to achieve energy eigenvalues convergence, the wave functions in the interstitial regions were expanded in plane wave with a cutoff $R_{\text{MT}} \times K_{\text{max}} = 9$, where R_{MT} is the minimum radius of the muffin-tin spheres and K_{max} gives the magnitude of the largest k vector in the plane wave expansion. Inside the spheres, the valence wave functions were expanded up to $l_{\text{max}} = 6$. In order to keep the same degree of convergence for all the lattice constants, we kept the values of the sphere radii and K_{max} constant over all the range of lattice spacing considered. However, Fourier expanded charge density was truncated at $G_{\text{max}} = 12$ (Ryd)^{1/2}. The R_{MT} (muffin-tin radii) are taken to be 2.54, 2.35, and 2.56 atomic unit (a.u.) for Cd, Zn, and Te, respectively. The exchange and correlation effects are treated by the Perdew–Burke–Ernzerhof generalized gradient approximation (GGA) [31]. The Engel–Vosko-GGA (EV-GGA) formalism [32], is applied to optimize the corresponding potential for calculating the band structure and optical properties. The self-consistent calculations are considered to be converged when the total energy of the system is stable within 10^{-5} Ryd. The integrals over the Brillouin zone (BZ) are performed up to 102 k -points (grid of $10 \times 10 \times 10$ meshes, equivalent to 1000 k -points in the entire BZ) in the irreducible BZ, using the tetrahedron Scheme [33].

In Table 1, we present the calculated equilibrium lattice constants (a and c), internal structural parameters u , bulk modulus (B), and its first pressure derivative (B') for ZnCdTe₂ chalcopyrite compound. It is seen that the structure of this compound is rather similar to that of the ideal twice

Table 1 The lattice constant, a , the c/a ratio; the internal parameters u , the bulk modulus B and its first derivative B' of ZnCdTe₂ compared to theoretical values in Refs. [21, 25].

	a (Å)	c/a	u	B	B'
this work	6.4496	1.974	0.2271	39.4274	4.8598
Ref. [25]	6.263	–	0.2271	48.050	4.60
Ref. [21]	6.302	1.982	–	46.105	–

zinc-blende cell characterized by its rapport $c/a \approx 2$ and its internal structural parameter which describe the position of Te atoms $u \approx 0.25$. The computed lattice constants and internal parameters are in good agreement to those obtained by Yeh et al. [21] using the tight binding calculations. Our calculation predicts the bulk modulus of about 39.43 GPa. This value is smaller than 46.105 and 48.050 GPa, which is obtained by Yeh et al. [21] and Wei et al. [25], respectively. We believe that the FP-LAPW calculation is more accurate than the tight binding calculation, so we stand for our results due to internal consistency and the truly *ab initio* character of our calculations.

3 Results and discussion

3.1 Band structure and densities of states Now we discuss our results pertaining to the electronic properties of the investigated compound via the energy band structure and density of states. Figure 1 shows the calculated

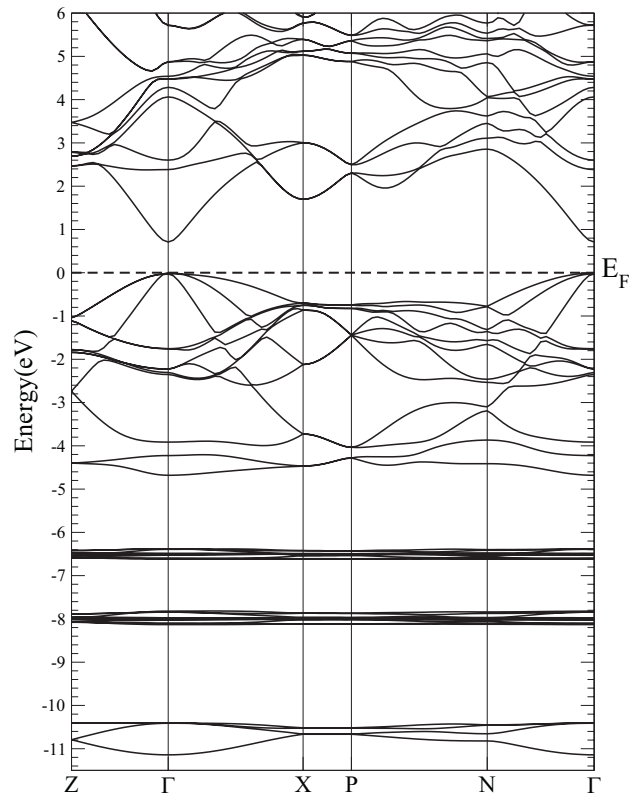


Figure 1 Calculated band structure of ZnCdTe₂.

electronic band structure at the equilibrium volume within EV-GGA as a prototype since the band profiles are quite similar for both GGA and EV-GGA with a small difference in details. The results of our calculations show that the overall band profiles are in fairly good agreement with the LDA-LAPW calculations [25] for the valence band (VB) and conduction band (CB) configuration. Predicting both the VB maximum (VBM) and CB minimum (CBM) are located at Γ -point resulting in a direct band gap ($\Gamma_c - \Gamma_v$). The calculated GGA band gap value is found to be 0.70 eV. This value is lower than the experimental value (1.99 eV) [25] and not far from the value of 0.71 eV obtained by same authors, using LDA-LAPW method. We worth noting that the above experimental value is estimated from the experimental band gaps value of the binary constituent CdTe [34] and ZnTe [35] as an average ($[E_g(\text{ZnTe}) + E_g(\text{CdTe})]/2$). This underestimation could be expected since in the self-consistent band structure calculations within DFT both LDA and GGA are known to underestimate the value of band gaps [36, 37]. This is mainly due to the fact that they have oversimplified forms that are not sufficiently flexible to accurately reproduce both the exchange–correlation energy and its charge derivative. In order to correct the value of the energy gap we have used the Engel–Vosko GGA formalism (EV-GGA) [32], which proved to improve the results for quantities that depend on the energy eigenvalues, including the band gaps [38]. The value of the calculated band gap with EV-GGA turn out to be 1.29 eV.

The VB region is divided into three zones, which we have called; low-, intermediate-, and higher-energy sets of bands. We have analyzed the contribution of the anion and cation's states to each set of bands by decomposing the total density of states into s-, p-, and d-orbital contributions. The calculated site-projected partial density of states is displayed in Fig. 2. There is not just one way to perform this atom and orbital decomposition, so the results should be interpreted qualitatively. Clearly, the low-energy set of the VBs ranging from -11 to -10 eV arise mainly from Te 5s states. We notice that there is a weak hybridization between Te 5s and

Cd 4d states. The intermediate energy sub-bands situated at about -8 and -6 eV consists entirely of Cd 4p and Zn 3d states, respectively. The top of the VB and the bottom of the CB are mainly composed of Te 5p binding levels and Cd 5p, Zn 4p antibinding levels, respectively. Continuing upward in energy, it is clear from Fig. 2 that the investigated compound is semiconductor. In the CB, the structure situated between 2.0 and 4.0 eV which forms the band gap is mainly Zn/Cd-s states hybridized with Te-p states. The amplitude of the anion p-derived VBM is relatively close to the cation d levels. The effect of the Zn 3d and Cd 4d states is not negligible for the various properties.

3.2 Linear optical properties The linear response of the system to EM radiation can be described by mean of the dielectric function $\varepsilon(\omega)$, which is related to the interaction of photons with electrons. Generally, there are two contributions to $\varepsilon(\omega)$, namely intra- and inter-band transitions. The contribution from intra-band transitions is crucial only for metals. The inter-band transitions can further be split into direct and indirect transitions. Here, we neglect the indirect inter-band transitions which involve scattering of phonon and are expressed to give only a small contributions to $\varepsilon(\omega)$. To calculate the direct inter-band contributions to the imaginary parts of the dielectric function $\varepsilon_2(\omega)$, one must sum up all possible transitions from the occupied to the unoccupied states taking the appropriate transition dipole matrix elements into account.

We have adopted the random phase approximation [39] treating the response of the electrons in solids. Starting from the well-known Lindhard formula: the imaginary part of the dielectric function $\varepsilon_2(\omega)$ can be calculated from the momentum matrix elements between the occupied and the unoccupied wave functions, giving rise to the selection rules. The real part of the dielectric function $\varepsilon_1(\omega)$ can be derived from the imaginary part by the Kramers–Kronig relationship [40–42]. In the calculations of the optical properties, a dense mesh of uniformly distributed \mathbf{k} -points is required. Here, the BZ integration was performed with 1470 \mathbf{k} -points in the irreducible part of the BZ for both linear and nonlinear optical properties. The half-width Lorentzian broadening is taken to be 0.005 eV. Our optical properties are scissors corrected [43] by 0.7 eV. This value is the difference between our calculated energy gap (1.29 eV) and that predicted (1.99 eV) in Ref. [25].

Since ZnCdTe_2 crystallizes in the $\bar{1}42d$ space group, this symmetry group has two independent components of the dielectric function, namely $\varepsilon^{\parallel}(\omega)$ and $\varepsilon^{\perp}(\omega)$. The frequency–dielectric functions $\varepsilon^{\parallel}(\omega)$ and $\varepsilon^{\perp}(\omega)$ corresponds to the electric field (\mathbf{E}) parallel and perpendicular to the crystallographic c -axis. The calculations of these dielectric functions require the precise values of the energy eigenvalues and electron wave functions. These are natural outputs of the band structure calculations.

The extinction coefficient for a particular substance is a measure of how well it absorbs EM radiation (EM waves). If the EM wave can pass through very easily, the material has a

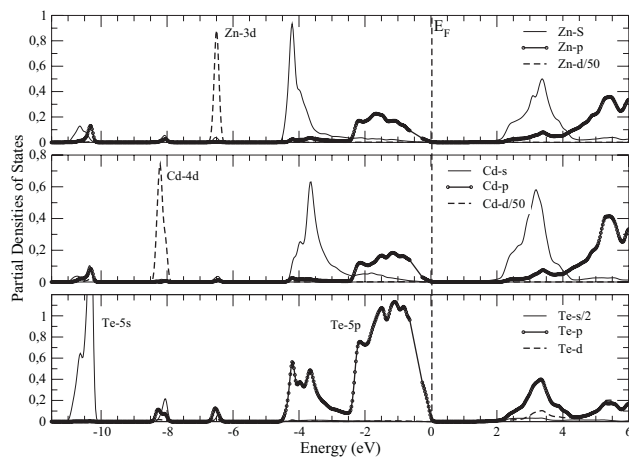


Figure 2 Partial densities of states of ZnCdTe_2 .

low extinction coefficient. Conversely, if the radiation hardly penetrates the material, but rather quickly becomes extinct within it, the extinction coefficient is high. The knowledge of both real and imaginary parts of the dielectric function allows the calculations of important optical functions such as the refractive index $n(\omega)$ and the extinction coefficient $k(\omega)$ using the following expressions:

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

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

Figure 3a and b displays the imaginary and real parts of the electronic dielectric function $\varepsilon(\omega)$ spectrum for the photon energy ranging up to 12 eV, respectively. As it can be seen that the optical spectra of $\varepsilon_1(\omega)$ exhibits anisotropy in the two directions (in basal-plane ($\varepsilon_{\perp}^{\parallel}(0) = 6.62$) and z-axis ($\varepsilon_{\parallel}^{\parallel}(0) = 6.66$)) with a very small difference in the static limit. The amplitude of the main peak of $\varepsilon_1^{\perp}(\varepsilon_{\parallel}^{\parallel})$ is 13.67 (13.31) situated at the energy of 3.55 (3.52) eV.

The imaginary part $\varepsilon_2(\omega)$ of ZnCdTe₂ compound shows considerable anisotropy between the extraordinary and the ordinary component. The fundamental gap of 1.99 eV produces a singularity in $\varepsilon_2(\omega)$ at the threshold energy (first critical point) of 1.99 eV. This point is $\Gamma_v - \Gamma_c$ splitting, which gives the threshold for direct optical transitions between the highest valence and the lowest CB. This is known as the fundamental absorption edge. The origin of this edge is attributed to the inter-band transitions from the occupied Te 5p states to the unoccupied Cd/Zn-p and Te-d states. Beyond these points (first critical points), the curve increases rapidly. This is due to the fact that the number of points contributing towards $\varepsilon_2(\omega)$ increases abruptly. Note that we do not include phonon contributions to the dielectric screening.

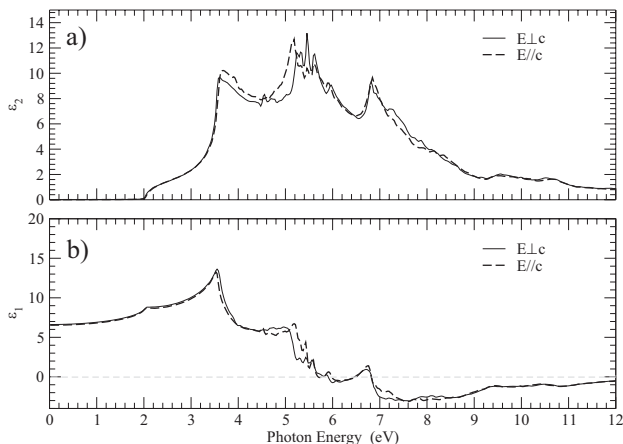


Figure 3 Calculated (a) imaginary and (b) real part of the electronic dielectric function $\varepsilon(\omega)$ of ZnCdTe₂ for the both polarizations ($E \parallel c$) and ($E \perp c$).

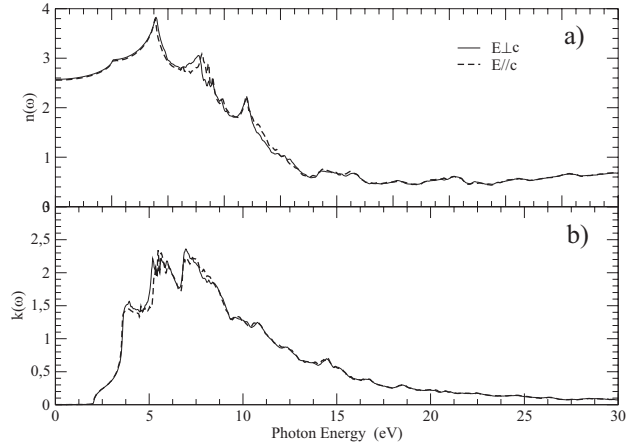


Figure 4 Calculated (a) refractive index $n(\omega)$ and (b) extinction coefficient $k(\omega)$ spectra for ZnCdTe₂ compound: (solid line) $E \perp c$, (dashed line) $E \parallel c$.

In Fig. 4a and b, we show the extinction coefficient $k(\omega)$ and the refractive index $n(\omega)$ in the basal-plane and along the direction of c -axis. As the extinction coefficient $k(\omega)$ (Fig. 4b) is related to the decay or damping of the oscillation amplitude of the incident electric field, the extinction coefficient decreases with increasing the incident photon wavelength. The refractive index spectrum shows (Fig. 4a) an anisotropic behavior between the extraordinary and the ordinary component.

The refractive index reaches a maximum value of 3.82 at about 3.56 eV, and 3.79 at about 3.54 eV for $n_{\parallel}(\omega)$ and $n_{\perp}(\omega)$, respectively. The refractive index and the extinction coefficient both oscillate. The values of the refractive index in the limit of zero frequency $n_{\parallel}(0)$ and $n_{\perp}(0)$ are about 2.58 and 2.55, respectively.

We should mention that these components show a considerable anisotropy in the linear optical susceptibilities which favors an important quantity in second harmonic generation (SHG) and OPO due to better fulfilling of phase matching conditions, determined by birefringence [44]. Figure 5 displays the birefringence $\Delta n(\omega) = (n_c(\omega) - n_o(\omega))$ (n_c and n_o being refraction index for an electric field oriented along the c -axis and perpendicular to the c -axis, respectively). The $\Delta n(\omega)$ spectrum shows a strong oscillation around zero in the energy range up to 7 eV. Birefringence is important only in the non-absorbing region, which is below the energy gap, since we have found that the maximal birefringence $\Delta n(0)$ is about -0.02 . Thus, ZnCdTe₂ is expected to be phase-matchable. The large birefringence ensures phase matching in wide frequency range.

The reflectivity $R(\omega)$ and the electron energy loss $L(\omega)$ spectra for the investigated compound in the basal-plane and along the c -axis direction are displayed in Fig. 6a and b. The measured reflectivity spectra by Sobolev et al. [45] at 90 and 293 K are given in the inset of Fig. 6a. The calculated $R(\omega)$ rises between 0.0 and 3.66 eV. This absorption edge normally takes place between the top of the valance band,

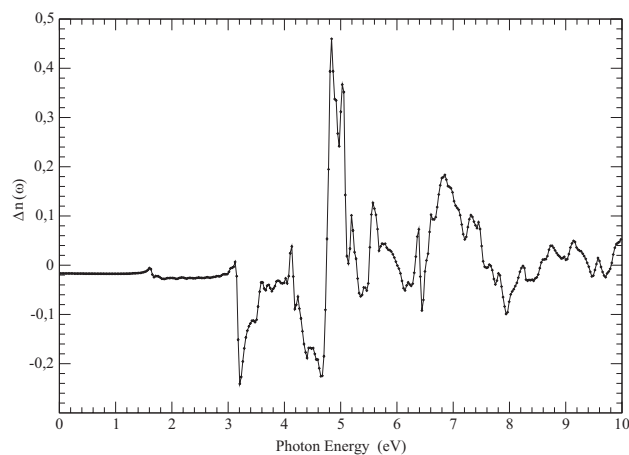


Figure 5 Calculated $\Delta n(\omega)$ spectrum of ZnCdTe_2 compound.

Te 5p and the bottom of the CB, Zn 4p and Cd 5p at the Γ -point in the BZ. The maximum reflectivity of this compound occurs in the energy range between 6.50 and 9.0 eV, which is in the ultra-violet region; thus, this compound can serve as possible shields for ultra-violet radiations. The plot of the energy loss function $L(\omega)$ shows a broader peak situated at about 15.5 eV. This peak defines the screened plasma frequency ω_p [40] and corresponds to the abrupt reduction of the reflectivity spectrum $R(\omega)$ and to the zero crossing of $\varepsilon_1(\omega)$.

3.3 Second harmonic generation For non-centrosymmetric ZnCdTe_2 compound, which belongs to the $I\bar{4}2d$ (D_{2d}^{12}) space group type with Laue class $\bar{4}2m$, there are two independent non-zero tensor components; namely $\chi_{123}^{(2)}(-2\omega; \omega; \omega)$ and $\chi_{312}^{(2)}(-2\omega; \omega; \omega)$ (with 1, 2, and 3 are the polarization directions: 1 = x, 2 = y, and 3 = z). In the first order responses (linear responses) functions, only the

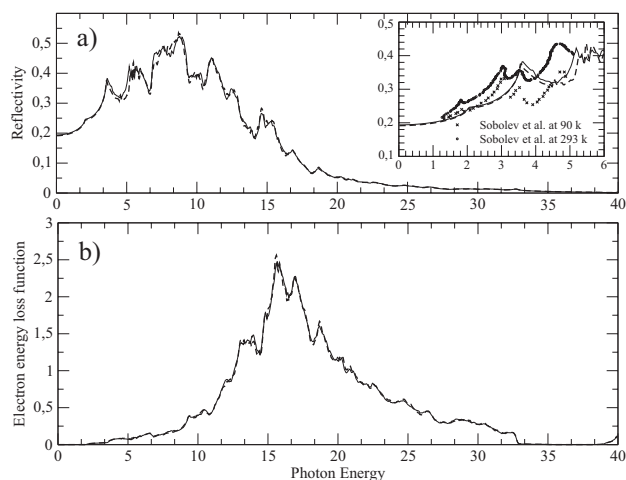


Figure 6 Calculated (a) reflectivity spectra $R(\omega)$ and (b) loss function $L(\omega)$ of ZnCdTe_2 compound.

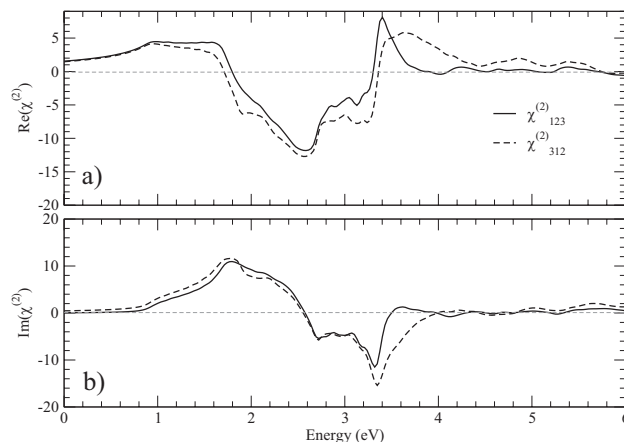


Figure 7 Calculated (a) real and (b) imaginary part of $\chi_{123}^{(2)}(\omega)$ and $\chi_{312}^{(2)}(\omega)$ for the ZnCdTe_2 compound. All (Im) and (Re) $\chi^{(2)}$ are multiplied by 10^{-7} esu.

inter-band terms appear and involve only the square of matrix elements, which ensure, for example that $\varepsilon_2(\omega)$ is positive. The second harmonic response involves 2ω resonance in addition to the usual ω resonance. Both ω and 2ω resonances can be additionally separated into inter-band $\chi_{\text{inter}}^{(2)}(-2\omega; \omega; \omega)$, intra-band $\chi_{\text{intra}}^{(2)}(-2\omega; \omega; \omega)$ contributions and the modulation on inter-band terms by intra-band terms $\chi_{\text{mod}}^{(2)}(-2\omega; \omega; \omega)$ [46–49]. In general $\chi_{ijk}^{(2)}(-2\omega; \omega; \omega)$ can be written as $\chi_{ikj}^{(2)}(\omega)$.

The nonlinear optical properties are more sensitive to small changes in the band structure than the linear optical properties. Hence any anisotropy in the linear optical properties is enhanced in the nonlinear spectra. This is attributed to the fact that the second harmonic response involves 2ω resonance in addition to the usual ω resonance. Figure 8 illustrates the contributions of the ω and 2ω terms. As it can be seen that the 2ω inter/intra terms start contributing at energy $\sim 1/2E_g$ and the ω inter/intra at energy

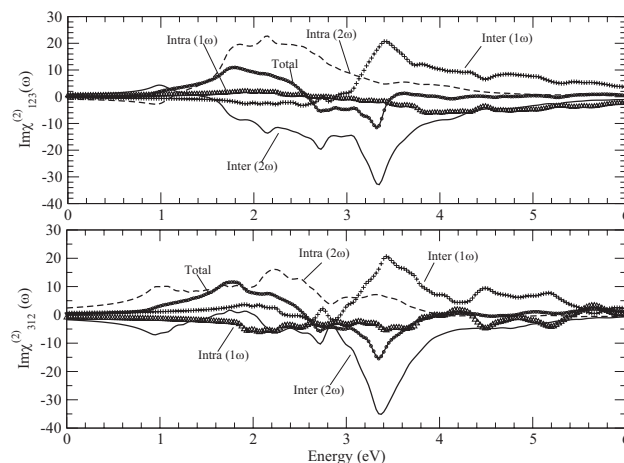


Figure 8 Calculated total (a) $\text{Im}\chi_{123}^{(2)}(\omega)$ and (b) $\text{Im}\chi_{312}^{(2)}(\omega)$ spectra along with the intra-(2ω)/(1ω) and inter-(2ω)/(1ω) band contributions. All are multiplied by 10^{-7} esu for the ZnCdTe_2 compound.

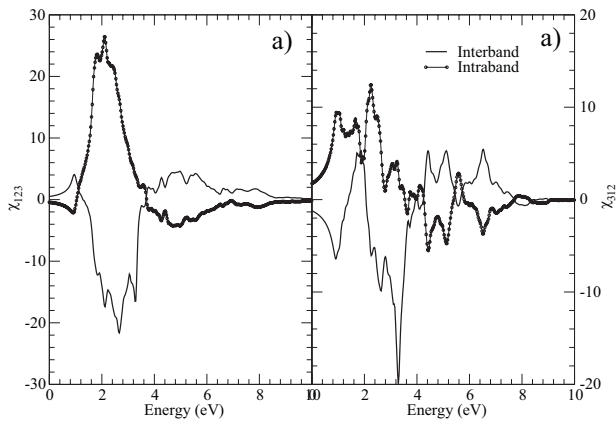


Figure 9 Calculated total (a) $\text{Im}\chi_{123}^{(2)}(\omega)$ and (b) $\text{Im}\chi_{312}^{(2)}(\omega)$ spectra along with the intra- and inter-band contributions.

value equal to E_g . These contributions have comparable absolute values but different signs in the wide energy region. This results from an almost exact cancellation between the inter- and intra-band contributions [50] (see Fig. 9). This means that the reasonable description of the total SHG cannot be achieved if one of these components is ignored. We would like to mention that the contribution of the $\chi_{\text{mod}}^{(ijk)}(\omega)$ component is very small.

We have calculated the total complex susceptibility of the SHG tensor $\chi_{123}^{(2)}$ and $\chi_{312}^{(2)}$. We have found that $\chi_{123}^{(2)}$ is the dominant compound, which shows the largest total $\chi_{123}^{(2)}(0)$ value of about 1.55×10^{-8} esu. The real and imaginary parts of $\chi_{123}^{(2)}(\omega)$ and $\chi_{312}^{(2)}(\omega)$ are shown in Fig. 7a and b, respectively. Following this figure, it is clear that the SHG coefficient $\chi^{(2)}$ is significant in the entire range of the optical photon energy ($\hbar\omega$). The lack of experimental data prevents any conclusive comparison with experiment over a large spectral energy range.

4 Conclusion We have performed first-principles calculations of the structural properties, band structures, density of states, linear, and nonlinear optical properties for the ZnCdTe₂ crystal within a framework of FP-LAPW method. The evaluations are based on the energy band structure calculations. The calculated energy gap (1.29 eV) using EV-GGA is in reasonable agreement with the experimental one (1.99 eV). The imaginary and real parts of the frequency-dependent dielectric function, refraction index, and reflectivity show a considerable anisotropy (for instance $\Delta n(0) = -0.02$). Also, the results for the dielectric static constant and refractive index in the limit of zero frequency are calculated. Calculations are reported for the frequency dependent on complex part of second order nonlinear optical susceptibilities. The linear and nonlinear optical susceptibilities are scissors corrected to match the value of the energy gap from the DFT calculations with the experimental value. We note that any anisotropy in the linear optical susceptibilities will significantly enhance the nonlinear optical susceptibilities. The 2ω and ω inter-/intra-band

contributions to the imaginary part of $\chi^{(2)}(\omega)$ show opposite signs of the two contributions throughout the frequency range. This fact may be used in the future for molecular engineering of the crystals.

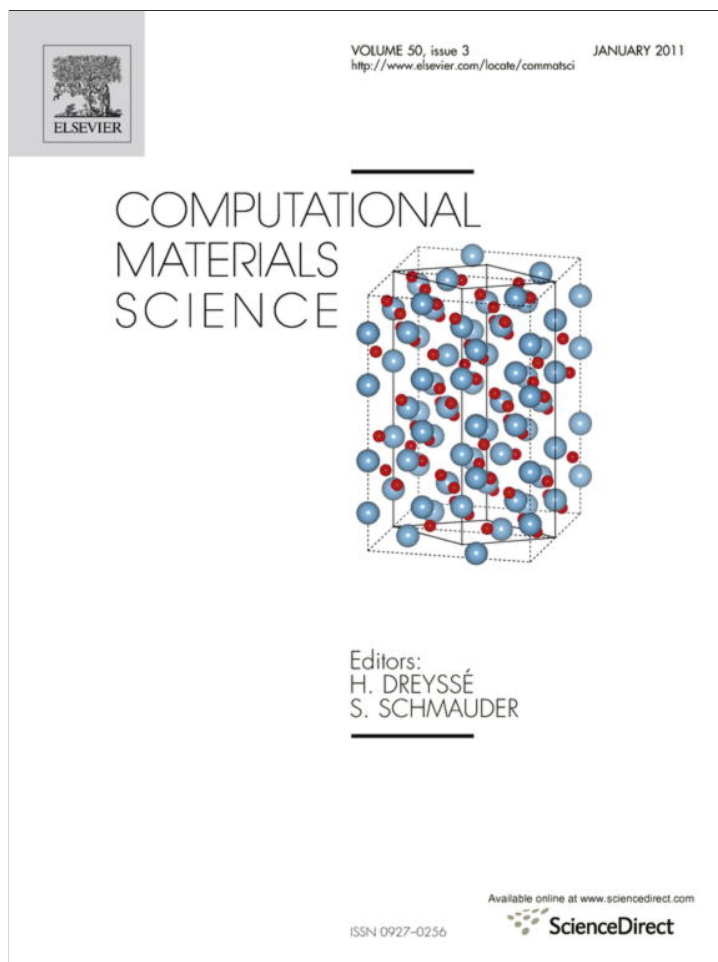
Acknowledgements The author (T.O.) thanks M. Mebrouki from LPT Tlemcen laboratory for his kind help. Author A. H. Reshak was supported by the institutional research concept of the Institute of Physical Biology, UFB (No. MSM6007665808) and the program RDI of the Czech Republic, the project CENAKVA (No. CZ.1.05/2.1.00/01.0024).

References

- [1] L. L. Kazmerski, *Nuovo Cimento* **D2**, 2013 (1983).
- [2] J. L. Shay, L. M. Schiavone, E. Buehler, and J. H. Wernick, *J. Appl. Phys.* **43**, 2805 (1972).
S. Wagner, J. L. Shay, B. Tell, and H. M. Kasper, *Appl. Phys. Lett.* **22**, 351 (1973).
- [3] B. F. Levine, *Phys. Rev. B* **7**, 2600 (1973), and references therein.
- [4] F. K. Hopkins, *Laser Focus World* **31**, 87 (1995).
- [5] G. C. Catella and D. Burlage, *MRS Bull.* **23**, 28 (1998).
- [6] S. N. Rashkeev and W. R. L. Lambrecht, *Phys. Rev. B* **63**, 165212 (2001).
- [7] S. Miyajima, K. Imagawa, and M. Matsumoto, *Med. Phys.* **29**, 1421 (2002).
- [8] A. Parsons, S. Barthelemy, F. B. Brisa, N. Gehrels, J. Naya, J. Odom, S. Singh, C. Stahl, J. Tueller, and B. Teagarden, *Proc. SPIE* **2806**, 432 (1996).
- [9] T. Watanabe, H. Sekiya, K. Takahisa, M. Tanikawa, and Y. Ito, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Rev. A* **436**, 155 (1999).
- [10] J. J. Kennedy, P. M. Amirtharaj, P. R. Boyd, S. B. Qadri, R. C. Bobbyn, and G. G. Long, *J. Cryst. Growth* **86**, 93 (1986).
- [11] S. P. Tobin, J. P. Tower, P. W. Norton, D. Chandlerhorowitz, P. M. Amirtharaj, V. C. Lopes, W. M. Duncan, A. J. Syllaios, C. K. Ard, N. C. Giles, J. Lee, R. Balasubramanian, A. B. Bollong, T. W. Steiner, M. L. W. Thewalt, D. K. Bowen, and B. K. Tanner, *J. Electron. Mater.* **24**, 697 (1995)
- [12] F. G. Sánchez-Almazán, H. Navarro-Contreras, G. Ramírez-Flores, M. A. Vidal, O. Zelaya-Angel, M. E. Rodríguez, and R. Baquero, *J. Appl. Phys.* **79**, 7713 (1996)
- [13] S. M. Johnson, S. Sen, and M. H. Kalisher, *J. Vac. Sci. Technol. B* **9**, 1897 (1991).
- [14] K. Oettinger, D. M. Hofmann, Al. L. Efros, B. K. Meyer, M. Salk, and K. W. Benz, *J. Appl. Phys.* **71**, 4523 (1992).
- [15] O. Zelaya-Angel, J. G. Mendoza-Alvarez, M. Becerril, H. Navarro-Contreras, and L. Tirado-Mejía, *J. Appl. Phys.* **95**, 6284 (2004).
- [16] M. Becerril, H. Silva-López, and O. Zelaya-Angel, *Rev. Mex. Fis.* **50**, 588 (2004).
- [17] I. Pelant, D. Ohlmann, O. Crégut, R. Granger, R. Triboulet, and B. Hönerlage, *Solid State Commun.* **85**, 815 (1993).
- [18] M. L. Cohen and T. K. Bergstresser, *Phys. Rev. B* **141**, 789 (1966).
- [19] J. Ihm and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **20**, 729 (1979).
- [20] K. J. Chang, S. Froyen, and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **28**, 4736 (1983).
- [21] C.-Y. Yeh, A.-B. Chen, and A. Sher, *Phys. Rev. B* **43**, 9138 (1991).
- [22] S.-H. Wei and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **37**, 8958 (1988).
- [23] J. E. Jaffe and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **29**, 1882 (1984).

- [24] S.-H. Wei and A. Zunger, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 7 (1990).
- [25] S.-H. Wei, L. G. Ferreira, J. E. Bernard, and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **42**, 9622 (1990).
- [26] S.-H. Wei, L. G. Ferreira, and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **41**, 8240 (1990).
- [27] H. Rozale, A. Lazreg, A. Chahed, and P. Ruterana, *Superlattice Microstruct.* **46**, 554 (2009).
- [28] G. K. H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, and L. Nordström, *Phys. Rev. B* **64**, 64 (2001).
- [29] K. Schwarz, P. Blaha, and G. K. H. Madsen, *Comput. Phys. Commun.* **147**, 147 (2002).
- [30] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, *WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (Vienna University of Technology, Vienna, Austria, 2001), ISBN 3-9501031-1-2.
- [31] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [32] E. Engel and S. H. Vosko, *Phys. Rev. B* **47**, 13164 (1993).
- [33] P. E. Blöchl, O. Jepsen, and O. K. Anderson, *Phys. Rev. B* **49**, 16223 (1994).
- [34] B. Gil and D. J. Dunstan, *Semicond. Sci. Technol.* **6**, 428 (1991).
- [35] M. Lidner, G. F. Schötz, P. Link, H. P. Wagner, W. Kuhn, and W. Gebhardt, *J. Phys.: Condens. Matter* **4**, 6401 (1992).
- [36] G. Onida, L. Reining, and A. Rubio, *Rev. Mod. Phys.* **74**(2), 601 (2002).
- [37] S. Fahy, K. J. Chang, S. G. Louis, and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **35**, 7840 (1989).
- [38] P. Dufek, P. Blaha, and K. Schwarz, *Phys. Rev. B* **50**, 7279 (1994).
- [39] C. Ambrosch-Draxl and J. O. Sofo, e-print arXiv: cond-mat/0402523.
- [40] M. Fox, *Optical Properties of Solids* (Oxford University Press, New York, 2001), p. 6.
- [41] S. Hufner, R. Claessen, F. Reinert, Th. Straub, V. N. Strocov, P. Steiner, R. Ahuja, S. Auluck, B. Johansson, and M. A. Kan, *Phys. Rev. B* **50**, 2128 (1994).
- [42] H. Z. Tributsch, *Naturforschung A* **32A**, 972 (1977).
- [43] J. L. P. Hughes and J. E. Sipe, *Phys. Rev. B* **53**, 10751 (1996).
- [44] A. H. Reshak, S. Auluck, and I. V. Kityk, *J. Solid State Chem.* **181**, 789 (2008).
- [45] V. V. Sobolev, G. Maksimova, and S. G. Kroytor, *Phys. Status Solidi B* **103**, 499 (1981).
- [46] S. N. Rashkeev, W. R. L. Lambrecht, and B. Segall, *Phys. Rev. B* **57**, 9705 (1998).
- [47] S. Sharma, J. K. Dewhurst, and C. Ambrosch-Draxl, *Phys. Rev. B* **67**, 165332 (2003).
- [48] A. H. Reshak, PhD thesis, Indian Institute of Technology, Roorkee, India, 2005.
- [49] A. H. Reshak (Ed.), *Advances in Condensed Matter Physics* (Research Signpost, Kerala, India, 2009), ISBN 978-81-308-0336-4.
- [50] D. E. Aspnes, *Phys. Rev. B* **6**, 4648 (1972).

Provided for non-commercial research and education use.
Not for reproduction, distribution or commercial use.



This article appeared in a journal published by Elsevier. The attached copy is furnished to the author for internal non-commercial research and education use, including for instruction at the authors institution and sharing with colleagues.

Other uses, including reproduction and distribution, or selling or licensing copies, or posting to personal, institutional or third party websites are prohibited.

In most cases authors are permitted to post their version of the article (e.g. in Word or Tex form) to their personal website or institutional repository. Authors requiring further information regarding Elsevier's archiving and manuscript policies are encouraged to visit:

<http://www.elsevier.com/copyright>



Contents lists available at ScienceDirect

Computational Materials Science

journal homepage: www.elsevier.com/locate/commsatsciDensity functional calculation for the first and second harmonic generation of the chalcopyrite Ga₂AsSbAli H. Reshak^{a,b,*}, T. Ouahrani^{c,*}, R. Khenata^{d,e,*}, A. Otero-de-la-Roza^f, V. Luaña^f, H. Baltache^d^a Institute of Physical Biology, South Bohemia University, Nove Hradky 37333, Czech Republic^b School of Microelectronic Engineering, University Malaysia Perlis (UniMAP), Block A, Kompleks Pusat Pengajian, 02600 Arau Jejawi, Perlis, Malaysia^c Laboratoire de Physique Théorique, École Préparatoire Sciences et Techniques, B.P. 230, Tlemcen 13000, Algeria^d Laboratoire de Physique Quantique et de Modélisation Mathématique, Université de Mascara, Mascara 29000, Algeria^e Department of Physics and Astronomy, Faculty of Science, King Saud University, P.O. Box 2455, Riyadh 11451, Saudi Arabia^f Departamento de Química Física y Analítica, Universidad de Oviedo, 33006 Oviedo, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 6 February 2010

Received in revised form 29 September 2010

Accepted 20 October 2010

Keywords:

Chalcopyrite

FP-LAPW

Electronic properties

Linear and nonlinear optical properties

ABSTRACT

An *ab initio* study of the band structure, density of states, topology of the electron density and the spectral features of the linear and non-linear optical properties of the Ga₂AsSb chalcopyrite are presented. The lattice parameters (*a*, *c*), the internal structure parameter, *u*, describing the position of Ga atom and the (*c/a*) ratio are optimized. The covalent bonding character is predicted via analyzing the electron density at the equilibrium geometry. The linear optical properties namely the real and imaginary parts of dielectric function, reflectivity, electron energy loss function and refractive index are calculated. This compound has a large uniaxial dielectric anisotropy and a large negative birefringence. Based on the density functional theory the non-linear optical properties are calculated and their spectra are analyzed.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The enormous potential for technological applications of non-linear optics (NLO), ranging from optical communications and computing to solid-state laser systems, has recently heightened the interest in this field. In addition to the borate crystal [1], and inorganic crystalline salts such as potassium dihydrogen phosphate (KH₂PO₄, KDP) [2], chalcopyrites crystals with general formula A₂^{III}X^VY^V [3–5] find extensive applications in laser and NLO technologies. For instance, mixed dimeric cyclic compounds [R₂GaYY'R']₂ with Ga₂PAs, Ga₂PSb, and Ga₂AsSb core have been used as precursors toward nanocrystalline gallium-poor GaP_xAs_{1-x}GaP_xSb_{1-x}–GaAs_xSb_{1-x} [6], used as photovoltaic sensitive materials in solar cells [7,8] or light-emitting diodes [9].

Experimentally, the synthesis of Ga₂AsSb is difficult because of the positive mixing enthalpy that induces a miscibility gap in the GaAs/GaSb phase diagram [10]. However, the potential importance of Ga₂AsSb and other III–V alloys fueled several experimental studies that access the mixed phase via growth techniques [11,12]. Jen et al. [12] have been used electron diffraction measurements to

characterize the (1 0 0) GaAs_{1-x}Sb_x layers with the *x* ≈ 0.5 grown by organometallic vapor phase epitaxy. The measurement reveals that ordered phases are formed during growth. In addition to the zinc-blend {2 0 0} and {2 2 0} spots, two ordered phases are observed. The simple, tetragonal L1₀ (AuCu-I) type phase consists of alternating {1 0 0} oriented GaAs and GaSb layers. Only the two variants with the tetragonal *c*-axes perpendicular to the growth direction are observed. At least two variants are observed for the chalcopyrite E1₁ structure with alternating {2 1 0} oriented GaAs and GaSb layers. In this work we choose to study the properties only of the chalcopyrite structure.

A number of calculations [13–19] were done in the 1990s, dealing with the structural, electronic and thermodynamic properties of chalcopyrites, and particularly with Ga₂AsSb. Unlike the other chalcopyrite structure compounds, such as II–IV–V₂ or I–III–VI₂ compounds, the material considered in this studies is essentially a III–V alloy: a common cation GaAs_xSb_{1-x} alloy for *x* = 0.5. Reshak [20] predict that the non-centro-symmetric GaSb and GaAs parent compounds possess good non-linear optical properties. However, from above we found no comprehensive work related to the optical properties; such as birefringence, real and imaginary parts of dielectric function, reflectivity, electron energy loss function, refractive indices and non-linear optical properties of Ga₂AsSb chalcopyrite phase of GaAs_xSb_{1-x} layers, although their potential NLO applications have been emphasized. In our previous work we study the elastic and thermodynamic properties of both Ga₂PSb

* Principal corresponding authors. Tel.: +420 777729583; fax: +420 386361390 (A.H. Reshak).

E-mail addresses: maalidph@yahoo.co.uk (A.H. Reshak), tarik_ouahrani@hotmail.com (T. Ouahrani), khenata_rabah@yahoo.fr (R. Khenata).

and Ga₂AsSb crystals [21] and the electronic structure, linear and non-linear optical properties of the GaP, GaAs, GaSb binary systems [20]. As natural extension of our previous work we thought it would also be interesting to perform calculations on the electronic structure, linear and non-linear optical properties of Ga₂AsSb. The calculation of the elastic constants has confirmed the stability of both crystals in the chalcopyrite structure and the quasi-harmonic Debye model predicts a quite similar behavior for both Ga₂PSb and Ga₂AsSb crystals and, in particular, a remarkably isotropic thermal expansion. The related chalcopyrite compound Ga₂PSb [21] shows interesting non-linear optical properties which further justifies this work as a probe into the effect of replacing P by As on the electronic structure and linear and non-linear optical properties. The methodology employed is the full potential linear augmented plane wave (FP-LAPW) method [22,23] and the procedure used to perform the NLO study is based on the Aspnes [24], Sipe and Gharamani [25] and Aversa and Sipe [26] methods.

The most important technical details of our calculations are discussed in Section 2. The core of the article appears in Section 3, where the results are presented and analyzed: crystal structure and geometry, band structure, densities of state, topological analysis of the electron density, linear and non-linear optical properties. The article ends with a short exposition of the main results.

2. Computational method

The semiconducting ternary Ga₂AsSb compound belongs to the A₂^{III}X^VY^V family, crystallizing in the chalcopyrite structure with the space group *I42d* (*D*_{2d}¹²). This structure is characterized by three free parameters: the lattice constant *a*, the internal structure parameter, *u*, describing the position of Ga atom and the ratio *c/a*, which are not fixed by the symmetry. We have performed calculations using all-electron full potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method to solve the Kohn Sham DFT equations by using the WIEN2K code [27] and the RUNWIEN [28] script interface. The exchange and correlation effects are treated by the Perdew–Burke–Ernzerhof generalized gradient approximation GGA-PBE [29].

In order to achieve sufficient convergence in band energies, which is crucial for the optical constant determination, the wave functions in the interstitial regions were expanded in plane waves with a cut-off $K_{\max} = 9/R_{\text{MT}}$, where R_{MT} denotes the smallest atomic sphere radius and K_{\max} gives the magnitude of the largest *K* vector in the plane wave basis expansion. The muffin-tin radii were taken to be 2.45, 2.22 and 2.0 atomic units for Sb, As and Ga, respectively. The valence wave functions inside the spheres were expanded up to $l_{\max} = 6$ while the charge density was Fourier expanded up to $G_{\max} = 12$ (a.u.)⁻¹. Self-consistency was achieved by use of 102 **k**-points in the irreducible part of Brillouin zone (IBZ). The density of electronic states and the linear optical properties was calculated using 1470 **k**-points and the non-linear optical properties using 1800 **k**-points in the IBZ. The dependence of the total energy on the number of **k**-points in the irreducible wedge of the first Brillouin zone (BZ) has been explored within the linearized tetrahedron scheme [30]. The self-consistency is considered to be achieved when the total energy difference between succeeding iterations is less than 10⁻⁵ Ryd per formula unit. The internal parameter, *u* and the (*c/a*) ratio have been optimized. The equilibrium values are found to be equal 0.273 and 1.9901 for (*u*) and (*c/a*), respectively. These values are used as the starting point to investigate the structural properties. By calculating the total energy at different volumes and fitting the result to the empirical Murnaghan equation of

state [31], the equilibrium lattice constant (*a*) was obtained to be equal 5.9923 Å.

3. Optoelectronic properties

3.1. Band structure and density of states

It is widely recognized [32] that the use of the LDA and GGA leads to an underestimation of the band gaps in semiconductors. Since this energy band differences enter the denominators of the expressions involved in the calculation of response functions, it is not surprising that the latter tends to be overestimated, which leads to an error of 10–30% in linear response. The problem is aggravated in higher-order responses by the fact that denominators occur in higher powers [33]. In addition, both of LDA and GGA functional are not sufficiently flexible to reproduce the exchange correlation energy and its charge derivative with accuracy [34]. The Engel–Vosko approximation (EV-GGA) [35] seems to yield better band splitting compared to LDA and GGA. Therefore, we have selected the EV-GGA approach to determine the electronic and optical properties of Ga₂AsSb.

Fig. 1a, displays the calculated electronic band structure and the total density of states (DOS) of Ga₂AsSb. For clarity, we have added in Fig. 1b the assignments proposed for the direct interband transitions from valence band to conduction band [56] and summarized in Table 1. Recently, the values of the interband energetic distances have been shown at the high-symmetry points T, Γ and N in the Brillouin zone (BZ) of the calculated band structure of CuGaSe₂ by Laksari et al. [36]. Additionally, Ahuja et al. [37] have published a theoretical band structure of CuGaSe₂ along various symmetry directions including not only the T, Γ and N points but also the Z, X and P points of the BZ. This band structure is similar to the published theoretical band structure of Jaffe and Zunger [38,39], but is calculated along various symmetry directions, which open additional opportunities in the interpretation and localization of the observed electronic transitions.

The valence band maximum (VBM) and the conduction band minimum (CBM) are located at Γ point, resulting in a direct band gap (Γ – Γ) of 0.52 eV. Our calculated band gap is in reasonable agreement with the experimental data (0.78 eV) [40] and the previous calculation results (0.57 eV) [41]. We have analyzed the contribution of the anion and cation's states to each set of bands by decomposing the total density of states into *s*-, *p*-, and *d*-orbital contributions. The results of the site-projected partial density of states are shown in Fig. 2. There is not just one way to perform this atom and orbital decomposition, so the results should be interpreted qualitatively. The lower valence bands ranging from –15.51 to –15.0 eV has significant contribution from Ga-*d* orbitals. The intermediate subband between –12.59 and –8.58 eV, originates from Sb/As/Ga-*s* orbitals. The higher-energy set of valence bands can be further divided into two subbands. The lower-energy subband from –7.18 to –2.68 eV is originates from Ga-*s* and Sb/As-*p* band. The higher-energy subband from –2.68 eV up to Fermi level (E_F) are consists of Sb/As/Ga-*p* states. The conduction band running from 0.52 eV consists of admixture of Sb- *s/p/d*, As-*s/p/d* and Ga-*s/p* states. From the partial density of states one can see that there exist a strong hybridization between Ga-*p* and Ga-*s* between –4 eV up to E_F .

A direct view on the crystal bonding is provided by the electron density and, particularly, by its topological properties [42–44]. Fig. 3 shows the electron density on a plane that contains simultaneously the three types of atoms, and the only two types of bonds that are present in the crystal: As–Ga and Sb–Ga. The shape of the outer density lines enclosing each atom reveal the importance of the multipolar deformation, particularly on As and Sb. The bond

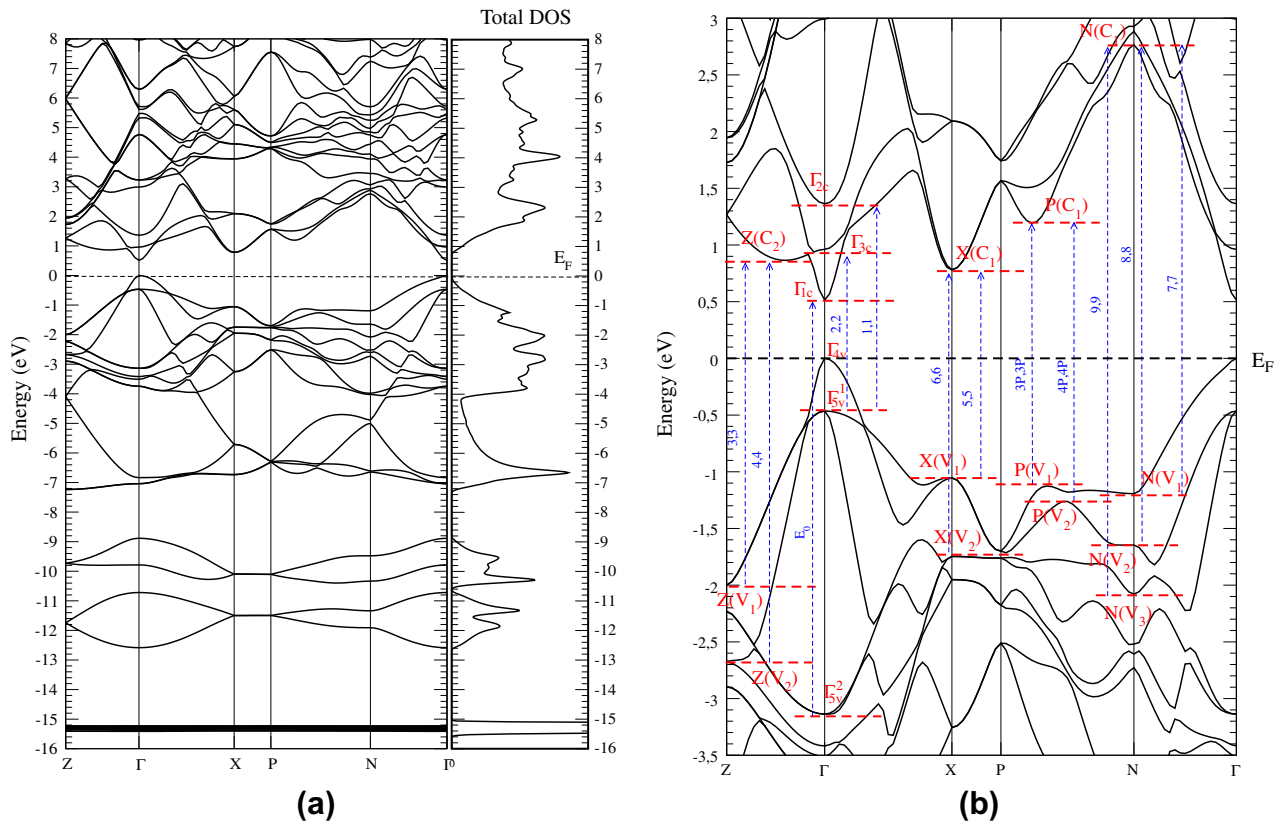


Fig. 1. Calculated (a) band structure and total density of states for Ga₂AsSb and (b) the assignments of the predicted transitions.

Table 1

The main peak positions (in eV) and the calculated origins of major contributions to structure in $\epsilon_2(\omega)$.

Energy of main peak positions (see Fig. 4b) of optical structure (eV) of $\epsilon_2(\omega)$ shifted by scissors = 0.26 eV	Major contribution transitions	
	Transitions from Fig. 1b	Energy (eV)
0.780	$\Gamma_{4v} \rightarrow \Gamma_{1c}$	0.520
1.667	$\Gamma_{5v}^1 \rightarrow \Gamma_{3c}$ (2,2)	1.414
2.163	$X(V_1) \rightarrow X(C_1)$ (5,5)	1.799
2.200	$\Gamma_{5v}^1 \rightarrow \Gamma_{2c}$ (1,1)	1.850
2.483	$P(V_1) \rightarrow P(C_1)$ (3P,3P)	2.292
2.779	$P(V_2) \rightarrow P(C_1)$ (4P,4P)	2.460
3.161	$Z(V_1) \rightarrow Z(C_2)$ (3,3)	2.865
3.198	$Z(V_2) \rightarrow Z(C_2)$ (4,4)	3.511
3.986	$\Gamma_{5v}^2 \rightarrow \Gamma_{1c}$ (E_0)	3.664
4.196	$N(V_1) \rightarrow N(C_1)$ (7,7)	3.946
4.590	$N(V_2) \rightarrow N(C_1)$ (8,8)	4.424
5.156	$N(V_3) \rightarrow N(C_1)$ (9,9)	4.838

paths are straight lines, typical of a non-stressed geometry. A significant charge transfer exists from Ga to the As and Sb atoms, in correspondence with the electronegativities of the three atoms. The topological charges, however, are far from the nominal oxidation states: +0.496 (Ga), -0.331 (Sb), and -0.650 (As). On the other hand, the bond critical points accumulate a large electron density compared to the minima of the electron density, giving rise to a far from flat electron density in the valence zone: the *flatness index* is only 2.7% [45]. The situation of the titled crystal on a topological van Arkel-Ketelaar diagram would correspond to the covalent-ionic edge, much closer to the covalent than to the ionic vertex [46].

3.2. Linear optical properties

The linear response of the system to electromagnetic radiation can be described by means of the dielectric function $\epsilon(\omega)$ which is related to the interaction of photons with electrons. Two kinds of contributions to $\epsilon(\omega)$ are usually distinguished, namely intraband and interband electronic excitations. Intraband transitions are typically ignored in calculations of the linear response at zero temperature for semiconductors. The imaginary part of the dielectric function $\epsilon_2(\omega)$ can be calculated from the momentum matrix elements between the occupied and unoccupied wavefunctions, giving rise to the selection rules. We have adopted the random phase approximation (RPA) [54] treatment of the response of the electrons in solids. Starting from the well known Lindhard formula: the real part $\epsilon_1(\omega)$ of the dielectric function can be evaluated from the imaginary part $\epsilon_2(\omega)$ by the Kramer–Kronig relationship [47]. All the other optical constants can be derived from $\epsilon_1(\omega)$ and $\epsilon_2(\omega)$. A dense mesh of uniformly distributed \mathbf{k} -points is required to calculate the optical spectra of the dielectric function, $\epsilon(\omega)$. Hence, the Brillouin zone integration was performed with 1470 \mathbf{k} -points in the irreducible part of the Brillouin zone for linear optical properties. A scissors correction [1,4,20,32,48] of about 0.26 eV has been used to adjust the calculated energy band gap to the experimental data.

Fig. 4, displays the imaginary and real parts of the electronic dielectric function $\epsilon(\omega)$ spectrum for a radiation up to 10 eV. As it can be seen, the optical spectra for both $\epsilon_1(\omega)$ and $\epsilon_2(\omega)$ of Ga₂AsSb compound, show a considerable anisotropy between extraordinary (*//*) and ordinary (\perp) components. The analysis of $\epsilon_2(\omega)$ curve shows that the threshold energy (first critical point) of the dielectric function occurs at ~ 0.78 eV. This point is the $\Gamma_v - \Gamma_c$ splitting, which gives the threshold for direct optical

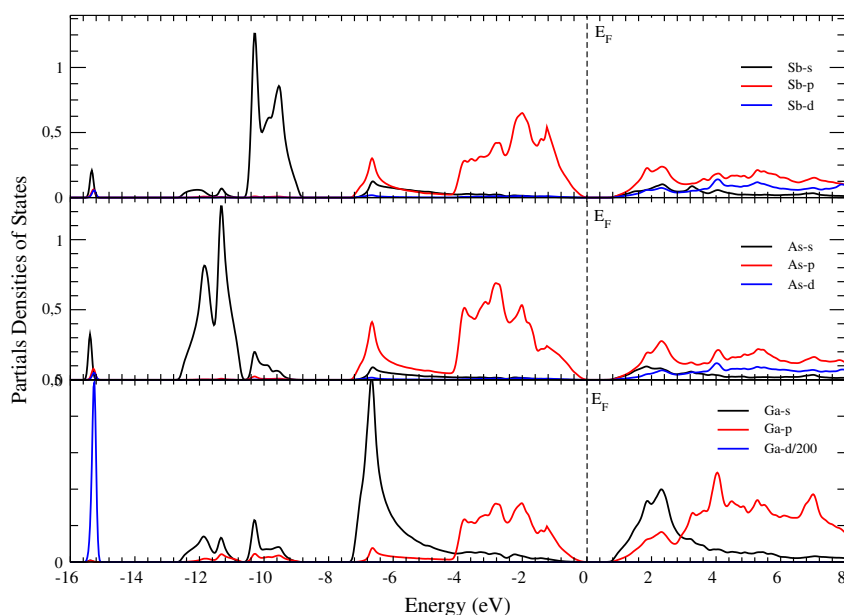
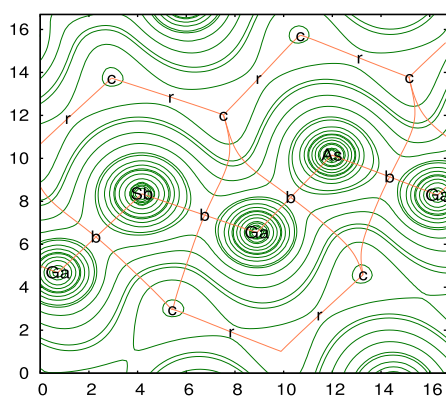

 Fig. 2. Partial densities of states of Ga₂AsSb.


Fig. 3. Electron density of the Ga₂AsSb chalcopyrite, represented in a plane that contains the three atoms and the only two bonds Sb-Ga and As-Ga which are found in this crystal, b, r, and c are the bond ring and cage critical points, as defined in Bader's Quantum Theory of Atoms in Molecules [34,35]. Iso-density levels correspond to $\{1, 2, 4, 8\} \times 10^{-4} \text{ a.u.}$. Bond paths and the limits of the atomic basins are represented by thick lines. The length scales are in bohr.

transitions between the highest valence and the lowest conduction band. This is known as the fundamental absorption edge. The origin of this edge is attributed to the direct interband transitions from the occupied Sb-(As)-p and Ga-s/p states to the unoccupied Sb-(As)-p and Ga-s states, as it is assigned in our bonding analysis. The structures observed in the $\epsilon_2(\omega)$ spectra are attributed to interband critical points (CPs) (see Fig. 4b) and different peaks which are related to regions of the band structure (Fig. 1b) with a singular point in the electronic density of states. An accurate knowledge of the dielectric function over a wide range of wavelengths is indispensable for many applications. As a result the spectrum of the dielectric function $\epsilon_2(\omega)$ was analyzed (Van Hove singularities) related to the electronic band structure [56] at the actual high-symmetry point X, P, Z, N and Γ and summarized in Fig. 1b and Table 1. The static dielectric constant $\epsilon_1(0)$ is given by the low energy limit of $\epsilon_1(\omega)$. It is necessary to emphasize that we do not include phonon contributions to the dielectric screening, and $\epsilon_1(0)$ corresponds to the static optical dielectric constant. The estimated optical dielectric constants $\epsilon_1^{\parallel}(0)$ and $\epsilon_1^{\perp}(0)$, are 11.50 and 12.29,

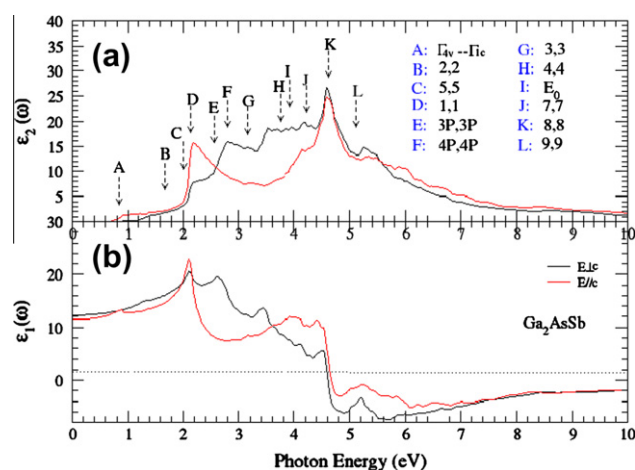


Fig. 4. Calculated (a) real and (b) imaginary parts of the electronic dielectric function $\epsilon(\omega)$ of Ga₂AsSb for the both polarizations ($E_{\parallel c}$) and ($E_{\perp c}$).

respectively. The uniaxial anisotropy [49] $\delta\epsilon = (\epsilon_0^{\parallel} - \epsilon_0^{\perp})/\epsilon_0^{\text{tot}}$ is -0.068 , indicating a strong anisotropy of the dielectric function. In Fig. 5, we show the calculated ordinary and extraordinary components of the refractive indices. The refractive indices spectrum shows an anisotropic behavior between the two components. The refractive indices reach the maximum value of about 4.92 at 2.12 eV, and 4.58 at 2.13 eV for $n^{\parallel}(\omega)$ and $n^{\perp}(\omega)$, respectively. The values of refractive index at zero frequency $n^{\parallel}(0)$ and $n^{\perp}(0)$, are about 3.4 and 3.5, respectively.

The reflectivity spectra $R(\omega)$ for the ordinary and extraordinary components are shown in Fig. 6a. Again it shows a considerable anisotropy between the two components. The electron energy loss function $L(\omega)$ is an important factor describing the energy loss of a fast electron traversing in a material. The prominent peaks in $L(\omega)$ spectra represent the characteristic associated with the plasma resonance (a collective oscillation of the valence electrons) and the corresponding frequency is the so-called plasma frequency ω_p . $L(\omega)$ is displayed in Fig. 6b, the main peak is located at 16.35 eV, which defines the screened plasma frequency ω_p [50].

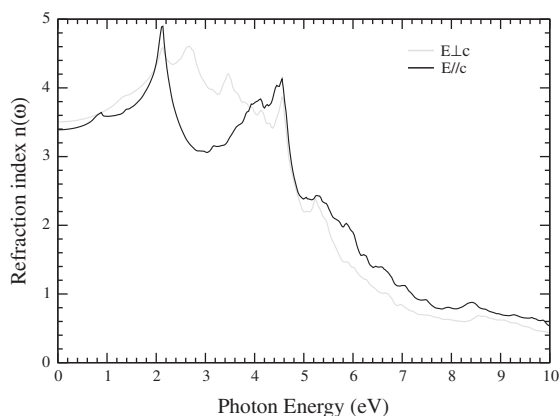


Fig. 5. Calculated refractive index $n(\omega)$ for Ga_2AsSb compound: (black) n^\perp , (gray) n^\parallel .

This main peak corresponds to the abrupt reduction of the reflectivity spectrum and to the zero crossing of $\epsilon_1(\omega)$.

According to the literature [51], non-centro-symmetric compound which shows considerable anisotropy in the linear optical properties also shows to an important extent second harmonic generation (SHG) and optical parametric oscillation (OPO) due to better fulfilling of phase matching conditions, determined by birefringence.

Fig. 7 shows the birefringence $\Delta n(\omega)$ dispersion for this compound. It is clear that the birefringence is important only in the non-absorbing spectral range, which is below the energy gap. As we noticed from Fig. 5, this compound shows a considerable anisotropy between $n^\parallel(\omega)$ and $n^\perp(\omega)$, as a consequence, it possesses a large birefringence $\Delta n(\omega)$. The birefringence can be calculated from the linear response functions from which the anisotropy of the index of refraction is determined. The birefringence is the difference between the extraordinary and ordinary refraction indices, $\Delta n(\omega) = n^\parallel(\omega) - n^\perp(\omega)$, where $n^\parallel(\omega)$ is the index of refraction for an electric field oriented along the \mathbf{c} -axis and $n^\perp(\omega)$ is the index of refraction for an electric field perpendicular to the \mathbf{c} -axis. We find that this crystal possesses a negative birefringence at zero energy equal to about -0.1 and -0.2 at $\lambda = 1064$ nm.

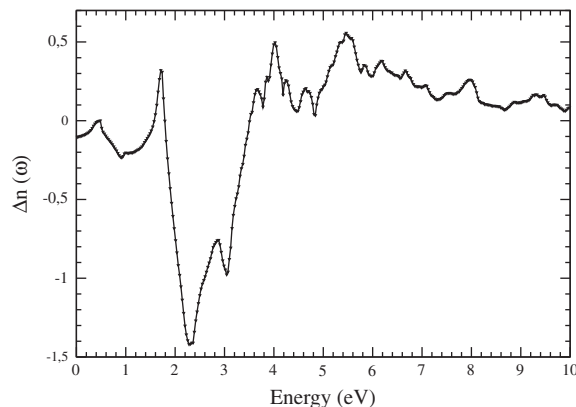


Fig. 7. Calculated $\Delta n(\omega)$ for Ga_2AsSb compound.

3.3. Second harmonic generation

The calculations of non-linear optical properties are much more complicated than the linear one. The difficulties concern both the numeric and the physics, because more conduction bands and more \mathbf{k} -points are required to reach the maximum accuracy. We have calculated the complex second-order non-linear optical susceptibility tensor $\chi_{ijk}^{(2)}(-2\omega; \omega; \omega)$ using the expressions given in Refs. [52–55]. Crystals belong to the $I42d(D_{2d}^{12})$ space group type with Laue class $42m$, possess two independent non-zero tensor components; namely $\chi_{123}^{(2)}(-2\omega; \omega; \omega)$ and $\chi_{321}^{(2)}(-2\omega; \omega; \omega)$. For simplicity we denote them by $\chi_{123}^{(2)}(\omega)$ and $\chi_{312}^{(2)}(\omega)$ (where 1, 2 and 3 are the polarization directions: 1 = x, 2 = y and 3 = z). In the first order responses (linear responses) functions, only the interband terms appear and involve only the square of matrix elements, which ensures, for example that $\epsilon_2(\omega)$ is positive. The second harmonic generation involves 2ω resonance in addition to ω resonance. Both ω and 2ω resonances can be additionally separated into interband $\chi_{inter}^{(2)}(\omega)$, intraband $\chi_{intra}^{(2)}(\omega)$ contributions and the modulation on interband terms by intraband terms $\chi_{mod}^{(2)}(\omega)$ [43–46]. The contribution of the $\chi_{mod}^{(2)}(\omega)$ component is very small. Matrix element effects are much stronger in non-linear case. The real and imaginary parts of the products of matrix

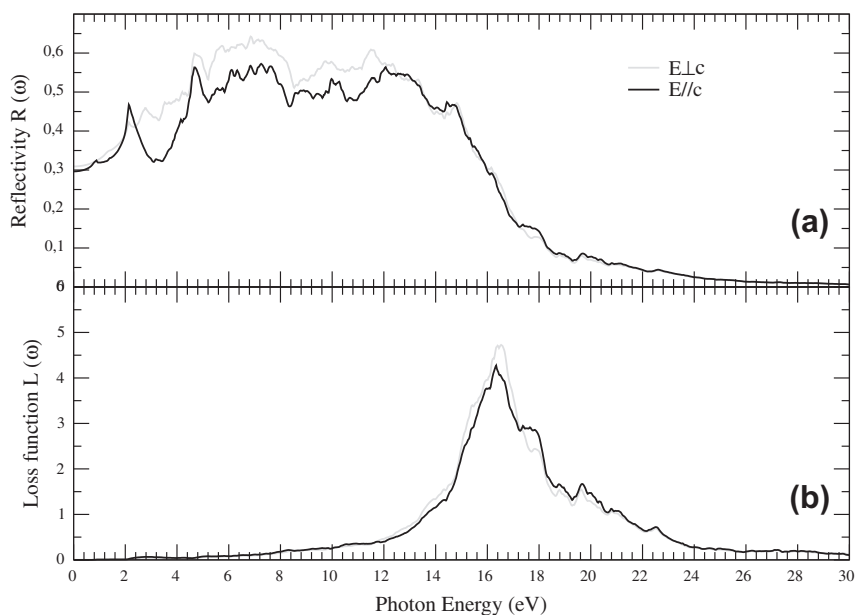


Fig. 6. Calculated: (a) reflectivity spectra $R(\omega)$ and (b) loss function $L(\omega)$ of Ga_2AsSb compound.

elements that control the strength of a given resonance in $\chi_{ijk}^{(2)}(\omega)$ can be positive or negative. The non-linear optical properties are scissors corrected [1,4,20,32,48] by around 0.26 eV to adjust the calculated energy band gap to the experimental one. The non-linear optical properties are more sensitive to small changes in the band structure than the linear optical properties. Hence any anisotropy in the linear optical properties is enhancing the non-linear spectra. This is attributed to the fact that the second harmonic response involves 2ω resonance in addition to the usual ω resonance. As it is showed in Fig. 8, definite enhancement in the anisotropy on going from linear optical properties to the non-linear optical properties is evident. We should emphasize that it is convenient to analyze the 2ω – and ω – resonant contributions in the SHG separately as the two parts have features at different energies. Fig. 9a and b displays the analysis of the band-to-band contributions of the ω and 2ω terms. As might be expected, the location of the structures in both parts of $\chi^{(2)}$ coincided with those in the dielectric function. It should be noted that the threshold for 2ω parts occurs at the half energy of the threshold for ω part, as a result, only the 2ω inter/intra terms contributes to $\chi_{123}^{(2)}(\omega)$ ($\chi_{312}^{(2)}(\omega)$) in the energy rang below the fundamental energy band gap.

The intra and inter (2ω)/(ω) contributions for both $\chi_{123}^{(2)}$ and $\chi_{312}^{(2)}$ components have comparable absolute values with different sign [24–26]. One would expect that the structures in $\text{Im} \chi_{ijk}^{(2)}(\omega)$ could

be understood from the structures in $\epsilon_2(\omega)$ [1,51]. Unlike the linear optical spectra, the features in the SHG susceptibility are very difficult to identify from the band structure because of the presence of 2ω and ω terms. But we can make use of the linear optical spectra to identify the different resonance leading to various features in the SHG spectra. Comparing total and inter/intra contributions, we note that the total second harmonic generation in the first region labeled A1,2 is zero below half the band gap for $\text{Im} \chi_{123}^{(2)}(\omega)$ ($\text{Im} \chi_{312}^{(2)}(\omega)$). In the structure labeled C1,2 between 0.78–1.7 (0.78–1.81) eV is mainly from 2ω intraband resonance and arises from the first structure in $\epsilon_2(\omega)$. The structures labeled D1,2 and E1,2 between 1.7–4.12 (1.81–5.26) eV are associated with interference between ω resonance and 2ω resonance and associated with high structure in $\epsilon_2(\omega)$. The last structures labeled F1,2 are mainly due to ω resonance and associated with the tail in $\epsilon_2(\omega)$. In Fig. 10, we display our calculated $|\chi_{123}^{(2)}(\omega)|$ and $|\chi_{312}^{(2)}(\omega)|$. The first peak for $|\chi_{123}^{(2)}(\omega)|$ ($|\chi_{312}^{(2)}(\omega)|$) is located at 2ω equal to 2.9 (3.0) eV with peak values of about 285 (615) pm/V. We have calculated the values of $|\chi_{123}^{(2)}(\omega)|$ and $|\chi_{312}^{(2)}(\omega)|$ at zero energy and at $\lambda = 1064$ nm and we found that the value of $|\chi_{123}^{(2)}(0)|$ and $|\chi_{312}^{(2)}(0)|$ is equal to 20.0 pm/V which is larger than the value of $|\chi_{123}^{(2)}(0)|$ for GaAs (8.3 pm/V) and smaller than the value of $|\chi_{123}^{(2)}(0)|$ for GaSb (25.1 pm/V) Ref. [20]. In the static limit, the two components $|\chi_{123}^{(2)}(0)|$ and $|\chi_{312}^{(2)}(0)|$ are equal according to the Kleninman

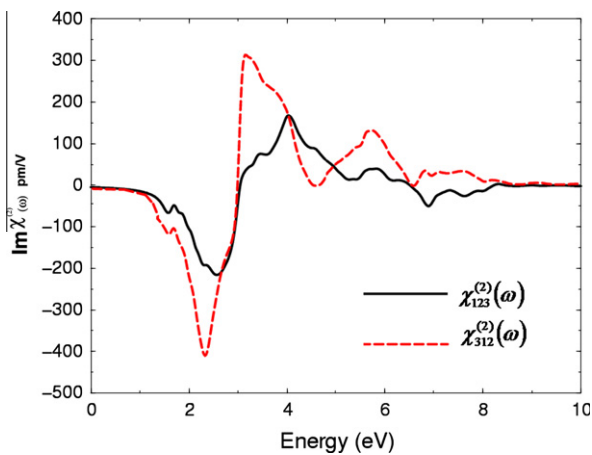


Fig. 8. Calculated $\text{Im} \chi_{123}^{(2)}(-2\omega; \omega; \omega)$ and $\text{Im} \chi_{312}^{(2)}(-2\omega; \omega; \omega)$ for the Ga₂AsSb compound. All $\text{Im} \chi_{ijk}^{(2)}(-2\omega; \omega; \omega)$ are in pm/V.

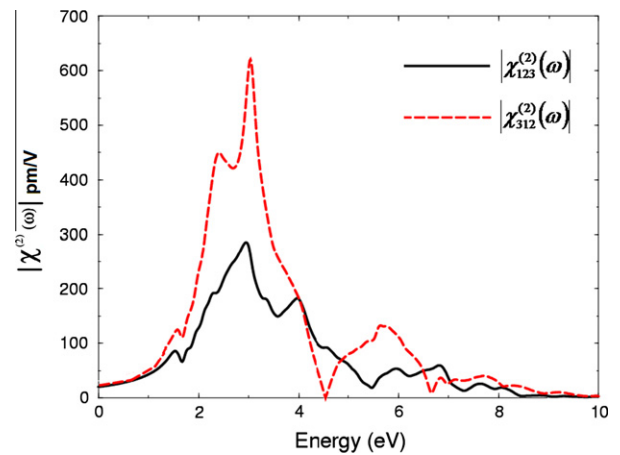


Fig. 10. Calculated absolute value of $\chi_{123}^{(2)}(-2\omega; \omega; \omega)$ and $\chi_{312}^{(2)}(-2\omega; \omega; \omega)$. All components are in pm/V.

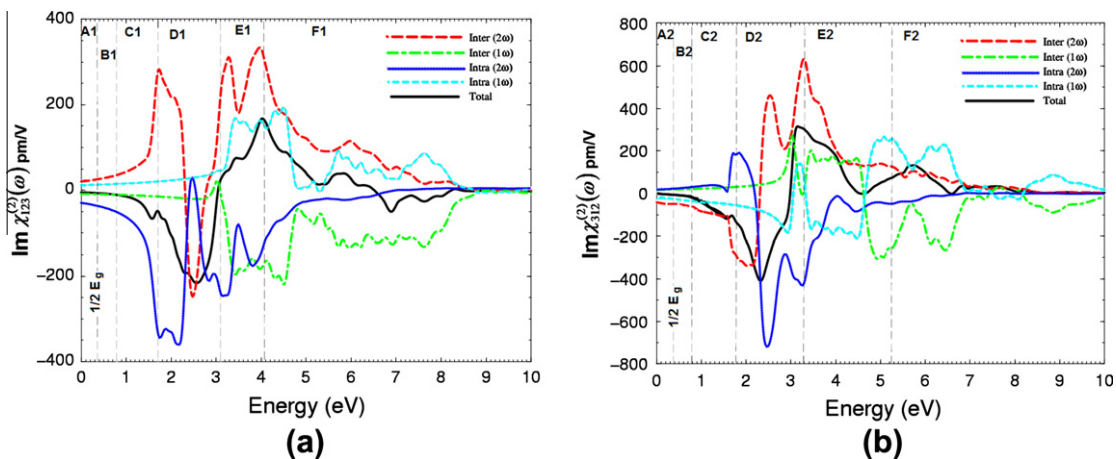


Fig. 9. Calculated total (a) $\text{Im} \chi_{123}^{(2)}(-2\omega; \omega; \omega)$ and (b) $\text{Im} \chi_{312}^{(2)}(-2\omega; \omega; \omega)$ spectra along with the intra-(2ω)/(ω) and inter-(2ω)/(ω) band contributions. All components are in pm/V.

permutation symmetry, which dictates additional relation between tensorial components beyond the purely crystallographic symmetry. The values of $|\chi_{123}^{(2)}(\omega)|$ and $|\chi_{312}^{(2)}(\omega)|$ at $\lambda = 1064$ nm are around 52.0 and 74.0 pm/V respectively.

4. Conclusions

In this work we have performed first principle calculations of the structural properties, band structures, density of states, and the linear and non-linear optical properties for the Ga_2AsSb crystal within the framework of FP-LAPW method. The evaluations are based on calculations of the energy band structure. The calculated energy gap (0.52 eV) using EV-GGA is in reasonable agreement with the experimental one (0.78 eV). The analysis of total valence charge density indicates a polar covalent bonding character, with charges that amount to some 16–20% of the nominal oxidation values. The imaginary and real parts of the frequency dependent dielectric function, refraction index and reflectivity show a considerable anisotropy. Also, the results for the dielectric static constant and refractive index at zero frequency are calculated.

Calculations are reported for the frequency dependent on complex part of second-order non-linear optical properties. The linear and non-linear optical properties are scissors corrected to match the value of the energy gap from the DFT calculations with the experimental value. We note that any anisotropy in the linear optical properties will significantly enhance the non-linear optical properties. The 2ω and ω inter-/intra-band contributions to the imaginary parts of $\chi^{(2)}(\omega)$ show opposite signs of the two contributions throughout the frequency range. This fact may be used in the future for molecular engineering of the crystals.

We found that the value of $|\chi_{123}^{(2)}(0)|$ and $|\chi_{312}^{(2)}(0)|$ is equal to 20.0 pm/V, in the static limit, these two components are equal according to the Kleninman permutation symmetry, which dictates additional relation between tensorial components beyond the purely crystallographic symmetry. The values of $|\chi_{123}^{(2)}(\omega)|$ and $|\chi_{312}^{(2)}(\omega)|$ at 1064 nm are around 52.0 and 74.0 pm/V respectively.

To the best of our knowledge, the linear and non-linear optical properties of these compounds have not been measured or calculated yet. Hence, we believe that our study may be considered as a quantitative theoretical prediction for such properties, and still awaits experimental confirmation.

In comparison with our previous work on Ga_2PSb , we found that replacing P by As has significant on;

1. The value of the energy gap is reduced from 0.83 eV to 0.52 eV when we moved from P to As using the same approximation.
2. The bandwidth of the CB and VB is increases and shifted towards Fermi energy, while the core bands reduces and shifted towards lower energies.
3. We notice that the hybridization between Sb-p and Sb-d is reduced when we moved from P to As.
4. All the structures in the linear optical properties are shifted towards lower energies by around 0.42 eV, and the structure of the linear optical properties at zero frequency are shifted towards higher energies.
5. The structures in the non-linear optical properties are shifted towards lower energies by around 0.21 eV, with reducing the amplitudes.

Acknowledgements

For the author Ali Hussain Reshak this work was supported from the institutional research concept of the Institute of Physical Biology, UFB (No. MSM6007665808), the program RDI of the Czech

Republic, the project CENAKVA (No. CZ.1.05/2.1.00/01.0024), the grant No. 152/2010/Z of the Grant Agency of the University of South Bohemia. The School of Microelectronic Engineering, University Malaysia Perlis (UniMAP), Block A, Kompleks Pusat Pengajian, 02600 Arau Jejawi, Perlis, Malaysia.

References

- [1] A.H. Reshak, S. Auluck, I.V. Kityk, *Phys. Rev. B* 75 (2007) 245120.
- [2] J. Zhuang, L. Yan, C. Liu, Z. Su, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2009 (2009) 2529.
- [3] J.L. Shay, J.H. Wernick, Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties and Applications, Pergamon Press, Oxford, UK, 1974.
- [4] A.H. Reshak, *PMC-Physics B* 1 (2008) 12.
- [5] A.H. Reshak (Ed.), *Advances in Condensed Matter Physics*, Signpost, Kerala, India.
- [6] E.E. Foos, R.J. Jouet, R.L. Wells, A.L. Rheingold, L.M. Liable-Sands, *J. Organomet. Chem.* 582 (1999) 45.
- [7] S. Wagner, J.L. Shy, P. Migliorato, H.M. Kasper, *Appl. Phys. Lett.* 25 (1974) 434.
- [8] L.L. Kazmerski, Y.J. Jund, *J. Vac. Sci. Technol.* 14 (1977) 769.
- [9] J.L. Shay, L.M. Schiavone, E. Buehler, J.H. Wernick, *J. Appl. Phys.* 43 (1972) 2805.
- [10] J. Pesetto, G.B. Stringfellow, *J. Cryst. Growth* 62 (1981) 1.
- [11] Y.E. Ihm, N. Otsuka, J. Klem, H. Morkoc, *Appl. Phys. Lett.* 51 (1987) 2013.
- [12] H.R. Jen, M.J. Cherng, G.B. Stringfellow, *Appl. Phys. Lett.* 48 (1986) 1603.
- [13] L.K. Teles, L.G. Ferreira, L.M.R. Scolfaro, J.R. Leite, *Phys. Rev. B* 69 (2004) 245317.
- [14] P. Boguslawski, A. Baldereschiv, *Phys. Rev. B* 31 (1989) 8055.
- [15] S.-H. Wei, L.G. Ferreira, A. Zunger, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 8240.
- [16] S.-H. Wei, L.G. Ferreira, J.E. Bernard, A. Zunger, *Phys. Rev. B* 42 (1990) 9622.
- [17] C.-Y. Yeh, A.-B. Chen, A. Sher, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 9138.
- [18] J.E. Bernard, L.G. Ferreira, S.-H. Wei, A. Zunger, *Phys. Rev. B* 38 (1988) 6338.
- [19] T. Ouahrani, A. Otero-de-la-Roza, R. Khenata, V. Luaña, B. Amrani, *Comput. Mater. Sci.* 47 (2010) 655.
- [20] A.H. Reshak, *Eur. Phys. J. B* 47 (2005) 503–508.
- [21] T. Ouahrani, A.H. Reshak, A. Otero de la Roza, M. Mebrouki, V. Luaña, R. Khenata, et al., *Eur. Phys. J. B* 72 (2009) 361.
- [22] G.K.H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, L. Nordström, *Phys. Rev. B* 64 (2001) 195134.
- [23] K. Schwarz, P. Blaha, G.K.H. Madsen, *Comput. Phys. Commun.* 147 (2002) 71.
- [24] D.E. Aspnes, *Phys. Rev. B* 6 (1972) 4648.
- [25] J.E. Sipe, E. Ghahramani, *Phys. Rev. B* 48 (1993) 11705.
- [26] C. Aversa, J.E. Sipe, *Phys. Rev. B* 52 (1995) 14636.
- [27] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz Wien2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Crystal Properties, Vienna University of Technology, Vienna, Austria, 2001.
- [28] A. Otero-de-la Roza, V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* 108 (2009) 800.
- [29] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [30] P.E. Blöchl, O. Jepsen, O.K. Anderson, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 16223.
- [31] F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 30 (1944) 244.
- [32] A.H. Reshak, R. Khenata, I.V. Kityk, K.J. Plucinski, S. Auluck, *J. Phys. Chem.* 113 (2009) 5803.
- [33] S.N. Rashkeev, W.R.L. Lambrecht, B. Segall, *Phys. Rev. B* 57 (1998) 3905.
- [34] P. Dufek, P. Blaha, K. Schwarz, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 7279.
- [35] E. Engel, S.H. Vosko, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 13164.
- [36] S. Laksari, A. Chahed, N. Abbouni, O. Benhelal, B. Abbar, *Comput. Mater. Sci.* 38 (2006) 223.
- [37] R. Ahuja, S. Auluck, O. Eriksson, J.M. Wills, B. Johansson, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 53 (1998) 357.
- [38] J.E. Jaffe, A. Zunger, *Phys. Rev. B* 28 (1983) 5822.
- [39] J.E. Jaffe, A. Zunger, *Phys. Rev. B* 29 (1984) 882.
- [40] R.M. Cohen, M.J. Cherng, R.E. Benner, G.B. Stringfellow, *J. Appl. Phys.* 57 (1985) 4817.
- [41] D. Teng, J. Shen, K.E. Newman, B.-L. Gu, *J. Phys. Chem. Solids* 30 (1991) 1109.
- [42] R.F.W. Bader, *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*, Oxford UP, Oxford, UK, 1990.
- [43] A. Otero-de-la-Roza, M.A. Blanco, A. Martín Pendás, V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* 180 (2009) 157.
- [44] A. Martín Pendás, A. Costales, V. Luaña, *Phys. Rev. B* 55 (1997) 4275.
- [45] P. Mori-Sanchez, A. Martín Pendás, V. Luaña, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 14721.
- [46] C. Ambrosch-Draxl, J.O. Sofo, e-print arXiv: cond-mat/0402523.
- [47] H.Z. Tributsch, *Naturforsch* 32A (1977) 972.
- [48] B.F. Levine, *Phys. Rev. B* 7 (1973) 2600 (and references therein).
- [49] A.H. Reshak, S. Auluck, I.V. Kityk, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 12 (2009) 14.
- [50] M. Fox, *Optical Properties of Solids*, Academic Press, New York, 1972.
- [51] A.H. Reshak, S. Auluck, I.V. Kityk, *J. Solid State Chem.* 181 (2008) 789.
- [52] A.H. Reshak, PhD thesis, Indian Institute of Technology, Roorkee, India, 2005.
- [53] S.N. Rashkeev, W.R.L. Lambrecht, B. Segall, *Phys. Rev. B* 57 (1998) 9705.
- [54] S. Sharma, J.K. Dewhurst, C. Ambrosch-Draxl, *Phys. Rev. B* 67 (2003) 165332.
- [55] J.L.P. Hughes, J.E. Sipe, *Phys. Rev. B* 53 (1996) 10751.
- [56] S. Levchenko, N.N. Syrбу, V.E. Tezlevan, E. Arushanov, S. Doka-Yamigno, Th. Schedel-Niedrig, M. Ch. Lux-Steiner, *J. Phys.: Condens. Matter* 19 (2007) 456222.



FP-LAPW investigation of structural, electronic, linear and nonlinear optical properties of ZnIn_2Te_4 defect-chalcopyrite

Y. Ayeb^a, T. Ouahrani^b, R. Khenata^{c,d,*}, Ali H. Reshak^{e,f,*}, D. Rached^{g,*}, A. Bouhemadou^{d,h}, R. Arrar^a

^a University of Laghouat, B.P. 37G route de Ghardaia, 03000 Laghouat, Algeria

^b Laboratoire de Physique Théorique, B.P. 119, Université de Tlemcen, 13000 Tlemcen, Algeria

^c Laboratoire de Physique Quantique et de Modélisation Mathématique (LPQ3M), Université de Mascara, 29000 Mascara, Algeria

^d Department of Physics and Astronomy, Faculty of Science, King Saud University, P.O. Box 2455, Riyadh 11451, Saudi Arabia

^e Institute of Physical Biology, South Bohemia University, Nove Hradý 37333, Czech Republic

^f School of Microelectronic Engineering, University Malaysia Perlis (UniMAP), Block A, Kompleks Pusat Pengajian, 02600 Arau Jejawi, Perlis, Malaysia

^g Laboratoire des Matériaux Magnétiques, Département de Physique, Faculté des Sciences, Université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbès, Sidi Bel Abbès-22000, Algeria

^h Laboratory for Developing New Materials and their Characterization, Department of Physics, Faculty of Science, University of Setif, 19000 Setif, Algeria

ARTICLE INFO

Article history:

Received 5 August 2010

Received in revised form 22 September 2010

Accepted 23 September 2010

Available online 23 October 2010

Keywords:

FP-LAPW

Defect-chalcopyrite

Electronic structure

Optical properties

ABSTRACT

A theoretical study of structural, electronic, linear and nonlinear optical properties of ZnIn_2Te_4 defect-chalcopyrite is presented using the full-potential linearized augmented plane-wave (FP-LAPW) method. The exchange and correlation potential is treated by the generalized-gradient approximation (GGA). Moreover, the Engel and Vosko GGA formalism (EV-GGA) is also used to improve the band gap results. The lattice parameters (\mathbf{a} , \mathbf{c}) and the atomic positions (x , y and z) are optimized and found in good agreements with the available experimental data. Our calculations performed for band structure and density of state show that the valence band maximum (VBM) and conduction band minimum (CBM) are located at Γ resulting in a direct energy gap of about 0.89 eV for GGA and 1.20 eV for EV-GGA. The linear optical properties namely, the real and imaginary parts of the dielectric function and the reflectivity spectrum are calculated. This compound possesses a considerable negative birefringence. Based on the density functional theory the nonlinear optical properties are calculated and their spectra are analyzed.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Zinc indium telluride (ZnIn_2Te_4) is tetrahedrally coordinated $A^{II}B^{III}X_4^V$ defective compound. Its structure is still contradictory discussed in the literature. Some studies suggest it as a defect-chalcopyrite (DC) with ($I4$) structure and other reports suggest a defect-stannite structure ($I42m$) for this compound. Both structures are tetragonal and structurally related to the cubic sphalerite structure ($F43m$), commonly known as zinc-blende with only differences arising due to slightly deviations on the atomic positions of the anions. An excellent discussion of the different crystal structures of this family of compounds can be found in Georgobiani et al. [1] and Bernard and Zunger [2]. This family of semiconductors shows a great interest of technological applications as possible infrared-transmitting windows materials. They are also applied in various nonlinear optical devices and as gyro-tropic media in

narrow-band optical filters. In addition, this compound appears to be promising candidate for optoelectronic application due to their high values of nonlinear susceptibility, optical activity, intense luminescence, and high photosensitivity. Some compounds like CdGa_2Se_4 and CdAl_2S_4 have already found practical applications as tunable filters and ultra-violet photodetectors [3,4]. The low packing of constituent atoms in lattice of this family compound facilitates the doping by impurities. This has arisen a technological importance of these compounds and led them to play an important role in the optimization of solar cells [5].

Recently, Ozaki et al. [6,7] have carried out a detailed experimental study using the X-ray photoelectron spectroscopy and the spectroscopic ellipsometry measurements on the optical properties of both amorphous and crystalline forms of ZnIn_2Te_4 compound. The authors [6,7] obtained an energy band gap value (E_g) of 1.13 eV for the amorphous ZnIn_2Te_4 and 1.4 eV for the crystalline form of ZnIn_2Te_4 . Ganguli and co-workers [8] have reported a theoretical investigation of the electronic and optical properties by using the tight binding linear muffin-tin orbitals (TB-LMTO) method. Jian and Lambrecht [9] studied the electronic band structure of ZnIn_2Te_4 and other ordered semi conducting defect-chalcopyrite compounds, by introducing an empirical correction for the band gap obtained by the local density approximation within the

* Corresponding authors. Address: Laboratoire de Physique Quantique et de Modélisation Mathématique (LPQ3M), Université de Mascara, 29000 Mascara, Algeria (R. Khenata), Institute of Physical Biology, South Bohemia University, Nove Hradý 37333, Czech Republic (A.H. Reshak). Fax: +213 48 54 62 26.

E-mail addresses: khenata_rabah@yahoo.fr (R. Khenata), maalidph@yahoo.co.uk (A.H. Reshak), rachdj@yahoo.fr (D. Rached).

linear muffin-tin (LMTO) method. The obtained band gap of ZnIn_2Te_4 by Jian and co-workers [9] is found to be 1.90 eV and 1.03 eV with and without correction, respectively. Neumann et al. [10] studied the infrared reflectivity of ZnIn_2Te_4 in the wave range from 170 to 4000 cm^{-1} at room temperature. They determined the mean optical dielectric constant ϵ_∞ to be 7.1 ± 0.3 . A single harmonic oscillator model has described the measured infrared reflectivity. Boltivets and co-authors [11] used the optical absorption and the photoconductivity measurements to evaluate the fundamental absorption edge of the ZnIn_2Te_4 compound in its defect-chalcopyrite phase.

From the above it is clear that there are very few reported theoretical studies on the electronic and the optical properties of ZnIn_2Te_4 compound. Moreover, till now, there is no theoretical study used the full-potential method has been performed on this material. We are not aware of any theoretical and experimental studies on the linear and nonlinear optical properties of the investigated compound. The aim of this paper is to achieve a comparative and complementary study of the structural, electronic, linear and nonlinear optical properties for the investigated compound by using the full-potential linearized augmented plane-wave method (FP-LAPW) [12,13] and the Aspnès approach [14,15] for the nonlinear calculations.

This paper is organized as follows: In Section 2, we briefly described the employed method and the details of calculations. In Section 3, the results are presented and compared with the available experimental data and theoretical results. Conclusions are given in Section 4.

2. Computational details

The calculations reported here were carried out using the full-potential linearized augmented plane-wave (FP-LAPW) method incorporated in WIEN2K computer package [16]. The FP-LAPW method expands the Kohn–Sham orbitals in atomic-like orbitals inside the muffin-tin (MT) atomic spheres and plane-waves in the interstitial regions. The Kohn–Sham equations were solved using the gradient generalized approximation (GGA-PBE) of Perdew–Burke–Ernzerhof [17], which is based on exchange–correlation energy optimization to calculate the total energy. Also we have used the Engel–Vosko GGA formalism (EV-GGA) [18], which optimizes the corresponding potential for band structure calculations. For each system, we first compute the nearest-neighbour distances at their equilibrium geometries and then we determined the optimal set of muffin-tin radii (R_{MT}). The resulting values are 1.8, 2.2 and 2.5 atomic units (a.u.) for Zn, In and Te, respectively. In the interstitial region, a plane-wave expansion with $R_{MT}K_{\max}$ equal to nine was used. The potential and the charge density were Fourier expanded up to $G_{\max} = 12\text{ (a.u.)}^{-1}$. The valence wave functions inside the atomic muffin-tin-spheres were expanded up to $l = 10$. The dependence of the total energy on the number of \mathbf{k} -points in the irreducible wedge of the first Brillouin zone (BZ) has been explored within the linearized tetrahedron scheme [19] by performing the calculation for 144 \mathbf{k} -points within the irreducible Brillouin zone (IBZ). The self-consistency was achieved since the total energy difference between successive iterations was less than 10^{-5} Ryd per formula unit.

3. Results and discussions

3.1. Geometry and structure optimization

The crystal arrangement of the defect-chalcopyrite AB_2C_4 in the ($I\bar{4}$) space group, is formally similar to the chalcopyrite structure, with a tetragonal distortion defined by $\eta = c/2a < 1$; c and a being

the lattice parameters. The equivalent atomic positions in this structure are $2A(0, 0.5, 0.25)$, $2B1(0, 0, 0)$, $2B2(0.5, 0, 0.25)$ and $8C(x, y, z)$, where (x, y, z) are the internal positions parameter for the C atom. We start by the optimization of the internal positions x , y and z , based on the calculation of the internal forces acting on the atoms within the unit cell, and the displacement of these atoms until the forces become negligible according to Hellmann–Feynman theorem (see Ref. [20]). The optimized values of x , y and z are used to calculate the total energies for grid of V and c/a values, each point in the grid involving a full minimization with respect to the internal cell geometry (i.e. with respect to x , y and z). Then the total energies are computed for a specified volume at the optimized value of the atomic position (x, y, z) and c/a ratio. The calculated total energies versus volume ($E(V)$ curve) are fitted to the empirical Murnaghan’s equation of state [21] to determine the ground state properties such as the equilibrium lattice parameters a and c , the bulk modulus B_0 , and the pressure derivative of the bulk modulus B' . The computed lattices parameters are $a = 6.494\text{ \AA}$, $c/a = 1.9844$ and the internal positions are $(x = 0.2485, y = 0.250, z = 0.1256)$, very close to the Garbato et al. work [22]. The predicted bulk modulus and its first derivative are respectively, $B = 41.8951\text{ GPa}$ and $B' = 4.6381$. One can see from the Table 1 that our predicted structural parameters are in good agreement with the available theoretical and experimental data.

3.2. Band structure and density of states

Now we turn our attention to study the electronic properties of ZnIn_2Te_4 compound by calculating the energy band structure and density of states. In Fig. 1, we show the electronic band dispersion curves of the investigated compound along some high symmetry directions of the Brillouin zone calculated at equilibrium volume within the GGA approximation.

The results of our calculations show that the overall band profiles are in fairly good agreement with the TB-LMTO-LDA [8] and LMTO-ASA (Atomic sphere approximation) [9] calculations for the valence and conduction band configuration. Predicting the valence band maximum (VBM) and conduction band minimum (CBM) at the Γ point resulting in a direct band gap material. The energy band gap value has been evaluated to be 0.89 eV and 1.20 eV by using GGA and EV-GGA respectively. The calculated EV-GGA band gap is larger than that obtained with GGA and in good agreement to the value 1.37 eV obtained by TB-LMTO calculations. The different values of the experimental band gap of ZnIn_2Te_4 compound have been found varied between 1.40 and 1.90 eV [11,24–26]. Our calculated band gap is underestimated in comparison with the experimental data. The reason of this underestimation of the band gap for both LDA and GGA is that the Kohn–Sham one particle equation does not provide the quasiparticle excitation energies [27,28]. We worth noting that the Engel and Vosko’s GGA formalism (EV-GGE) yields better band gap than the GGA, but it seems do not reproduce a prefect agreement with the

Table 1

The lattice constant a , the c/a ratio, the internal parameters (x, y, z) , the bulk modulus B and its first derivative B' of ZnIn_2Te_4 compared to experimental and theoretical values.

	a (Å)	c/a	x	y	z	B (GP)	B'
This work	6.494	1.9844	0.2485	0.250	0.1256	41.895	4.6381
Ref. [22]	6.12	2.00	0.261	0.221	0.130	–	–
Ref. [8]	6.11	2.00	0.25	0.25	0.125	–	–
Ref. [23]	6.11	2.00					

Ref. [22]: Garbato et al.

Ref. [8]: TB-LMTO: Ganguli et al.

Ref. [23] experimental data from Hahn et al.

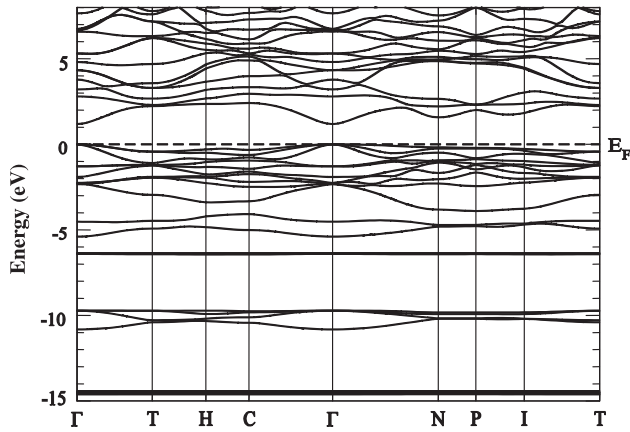


Fig. 1. The calculated band structure of ZnIn_2Te_4 using EV-GGA.

experimental work. On reason of this discrepancy, is that in the calculations, the crystal is assumed to be at $T = 0$ K and thus contributions from lattice vibrations that are present at room temperature measurements are not included. Hence, in order to reduce error between theory and experiment, the EV-GGA must be improved also with more appropriate exchange and correlation potential. The quasiparticle GW remains a successful approximation for the calculation of the excitation energies, yielding an energy band gap value close to the measured one [29].

Density of states gives insight into various structures of the electronic band structure. Indeed the valence bandwidth is about 15.0 eV, this band is divided into three sets of bands: A high set of bands centered at -2.5 eV with a bandwidth of 7.0 eV, a low set centered at -14.5 eV with a narrow bandwidth of 1.0 eV and an intermediate set centered at -10.5 eV with a bandwidth of 1.5 eV. We have analyzed the contribution of anions and cations states to each set of bands by decomposing the DOS into s-, p- and d-orbital contribution. The total and the partial density of states are shown in Fig. 2. The highest sub-band of the valence band is essentially due to Zn-d-states around -7.0 eV, a least contribution of In-s and Te-s orbitals at -5.0 eV, and a very weak contribution of In/Te-p states at around -2.0 eV. In the intermediate

sub-band we have the states arising out of the In/Te-s states at -10.5 eV. The third sub-band at -14.5 eV formed by one peak due to the In-d states.

3.3. Optical properties

The study of the dielectric function $\varepsilon(\omega)$ is a traditional route towards understanding the optical properties of solids. So, in order to determine the diagonal components of the dielectric function $\varepsilon(\omega)$, we have adopted the random phase approximation (RPA) [30], treating the response of the electron system for a solid. Starting from the well know Lindhard formula: the imaginary part of the dielectric function $\varepsilon_2(\omega)$ can be calculated from the momentum matrix elements between the occupied and the unoccupied wavefunctions, giving rise to the selection rules. The real part of the dielectric function $\varepsilon_1(\omega)$ can be evaluated from the imaginary part by the Kramers–Kronig relationship [31]. To calculate the optical spectra of the dielectric function, $\varepsilon(\omega)$, a dense mesh of uniformly distributed \mathbf{k} -points is required. Hence, the Brillouin zone integration was performed with 910 \mathbf{k} -points in the irreducible part of the Brillouin zone for the linear and nonlinear optical properties, with Lorentzian broadening equal 0.05 eV to bring out all the structures. Since the EV-GGA yields better band gaps rather than GGA it was used to perform optical properties with scissor correction.

The calculated real and imaginary parts of the dielectric function of ZnIn_2Te_4 compound for a radiation up to 10 eV are presented in Fig. 3. Our analysis of the $\varepsilon_2(\omega)$ curve shows that the first optical critical point of the dielectric function occurs at 1.2 eV. This point is $\Gamma v - \Gamma c$, which gives the threshold for the direct optical transitions between the VBM and the CBM. This is known as the fundamental absorption edge. Beyond this threshold energy (first critical point), the curve increases rapidly. This is due to the fact that the number of points contributing towards $\varepsilon_2(\omega)$ is increased abruptly. The main peak of $\varepsilon_2(\omega)$ spectrum is situated at about 4.0 eV. The static dielectric constant $\varepsilon_1(0)$ is given by the low energy limit of $\varepsilon_1(\omega)$.

It is necessary to emphasize that we do not include phonon contributions to the dielectric screening, and $\varepsilon_1(0)$ corresponds to the static optical dielectric constant ε_∞ . The calculated optical

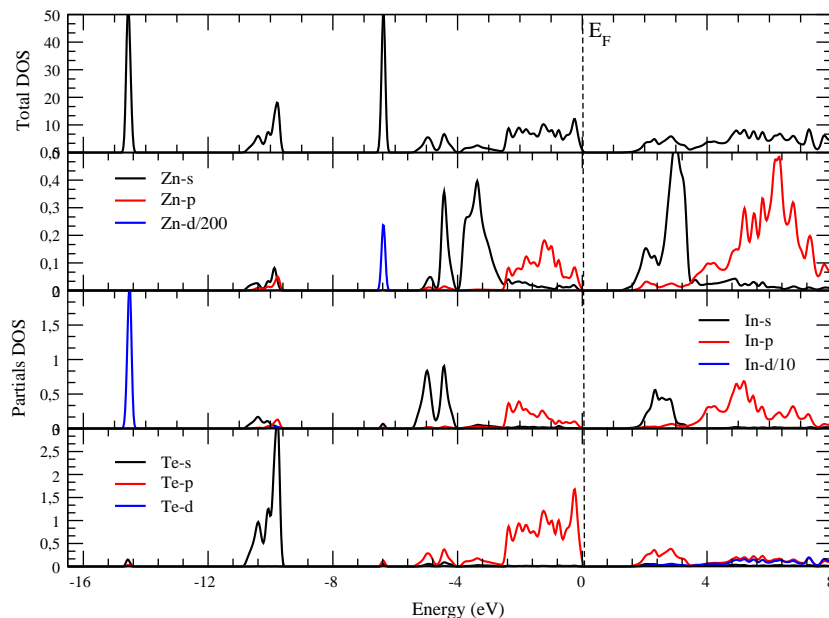


Fig. 2. The calculated total and partial densities of states of ZnIn_2Te_4 using EV-GGA.

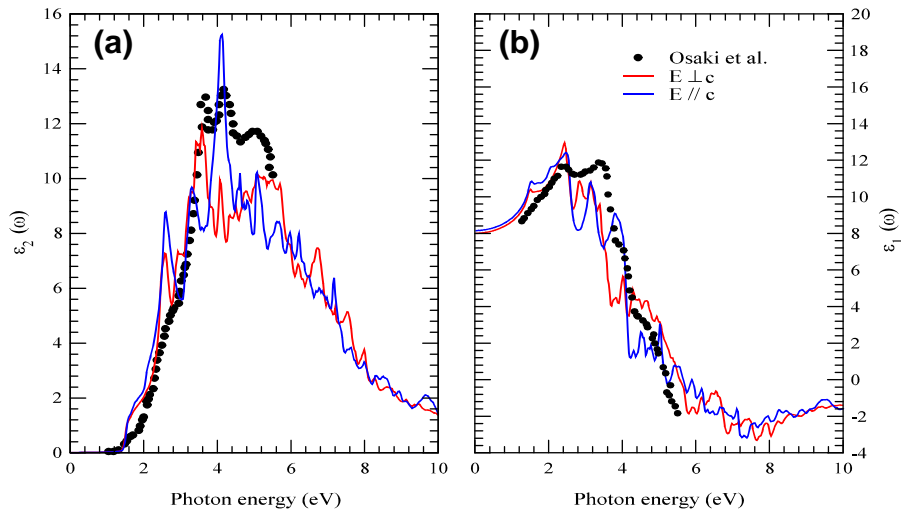


Fig. 3. Pseudodielectric-function measured by spectroscopic ellipsometry [7] (solid circles) and the calculated imaginary (a) and real part (b) of the dielectric function $\epsilon(\omega)$ of ZnIn_2Te_4 for the both polarizations ($E \parallel c$) and ($E \perp c$).

dielectric constant $\epsilon^H(0)$ and $\epsilon^L(0)$ are found to be equal to 7.5 and 7.6 respectively.

The reflectivity $R(\omega)$ spectrum of the investigated compound in the basal-plane and along the c -axis direction are displayed in Fig. 4. The measured reflectivity spectra by Ozaki and co-workers [7] at 300 Kelvin are given in the inset of the figure. The calculated $R(\omega)$ rises between 0.0 and 3.66 eV. This absorption edge normally takes place between the top of the valance band, Zn s and the bottom of the conduction band, Zn p and Te p at the Γ point in the Brillouin zone. The maximum reflectivity of this compound occurs in the energy range between 6.50 and 9.0 eV, which is in the ultra-violet region; thus, this compound can serve as possible shields for ultra-violet radiations. The $R(\omega)$ values is not approach to the unity towards zero energy, indicating that this compound behave like semiconductor. The abrupt reduction of the reflectivity spectrum $R(\omega)$ which defines the screened plasma frequency ω_p [32] is located at around 14.0 eV.

3.4. Second harmonic generation

According to Kleinman [33], the non-centro-symmetric ZnIn_2Te_4 compound posses six independent non-zero tensor components; namely $\chi_{232}^{(2)}$, $\chi_{312}^{(2)}$, $\chi_{213}^{(2)}$, $\chi_{113}^{(2)}$, $\chi_{322}^{(2)}$ and $\chi_{311}^{(2)}$ with 1, 2 and 3

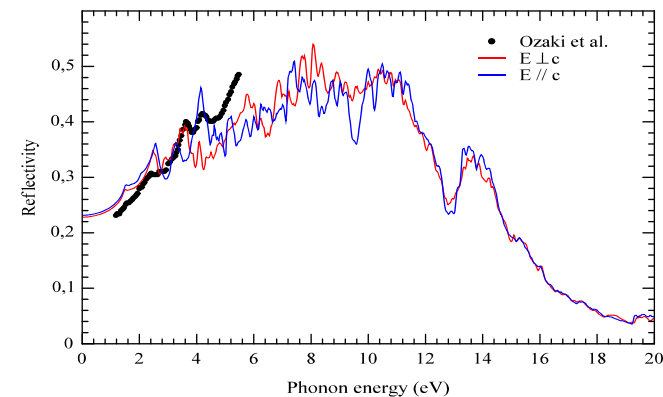


Fig. 4. Experimental normal-incidence reflectivity spectra for ZnIn_2Te_4 [7] (solid circles) and the calculated reflectivity $R(\omega)$ for the both polarizations ($E \parallel c$) and ($E \perp c$).

are the polarization directions: 1 = x , 2 = y and 3 = z . The procedure for calculating the second order susceptibility as well as inter- and intra-band contributions is well explained elsewhere [34–37]. The second-order nonlinear optical susceptibility is very sensitive to the scissors correction. The scissors correction has a profound effect on magnitude and sign of $\chi^{(2)}$. This is attributed to the fact that the DFT calculations underestimate the energy gaps. From Fig. 5, one can see an opposite signs between the components $\chi_{232}^{(2)}$ and $\chi_{113}^{(2)}$, and between $\chi_{322}^{(2)}$ and $\chi_{311}^{(2)}$ throughout the all frequency range. Here, the calculations predict that $\chi_{213}^{(2)}$ is the dominant component since it shows the largest values of $|\chi_{213}^{(2)}(0)|$ which is equal to 2.6×10^{-7} esu (see Fig. 5).

Fig. 6a and b displays the calculated real and imaginary parts as well as the absolute value of the imaginary part of $\chi^{(2)}(\omega)$. It is clear from this figure that the second harmonic generation (SHG) coefficient $\chi_{213}^{(2)}(\omega)$ is significant in the entire range of the optical photon energy ($\hbar\omega$). Furthermore, for the photon energy smaller than about 0.7 eV, the $\chi_{213}^{(2)}$ is purely dispersive (i.e., real and less) (see Fig. 6a), suggesting that the ZnIn_2Te_4 has potential application in nonlinear optical devices. Note that since ZnIn_2Te_4 has a

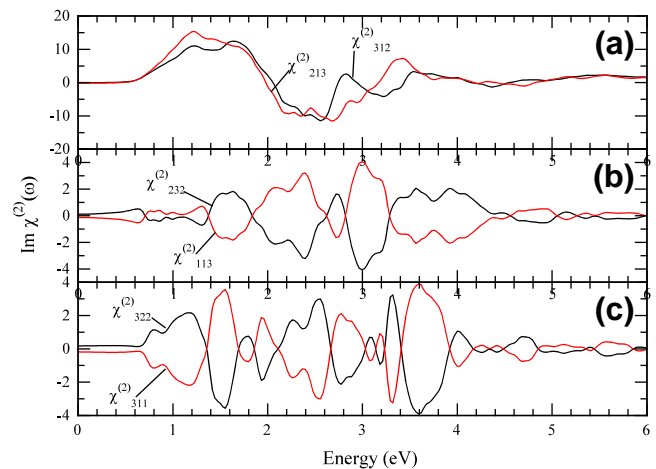


Fig. 5. The calculated imaginary part of the second harmonic generation components: (a) $\chi_{312}^{(2)}$ and $\chi_{213}^{(2)}$, (b) $\chi_{232}^{(2)}$ and $\chi_{113}^{(2)}$, and (c) $\chi_{322}^{(2)}$ and $\chi_{311}^{(2)}$. All $\chi^{(2)}$ are multiplied by 10^{-7} , in esu units.

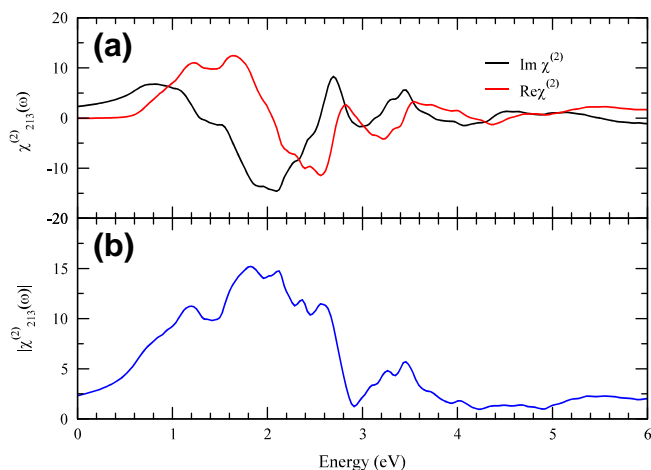


Fig. 6. The calculated real, imaginary and absolute value of $\chi_{213}^{(2)}(\omega)$. All $\chi^{(2)}$ are multiplied by 10^{-7} , in esu units.

theoretical band gap (E_g) of 1.2 eV, the absorptive (imaginary) part of the $\chi_{213}^{(2)}$ becomes zero below 0.6 eV the half of the band gap. The real part of the $\chi_{213}^{(2)}$ remains nearly constant at low photon energies up to 0.45 eV, then increases steadily in magnitude as the photon energy increases, and finally peaks at the absorption edge. In the energy range from 0.8 to 1.2 eV, the real part of the $\chi_{213}^{(2)}$ becomes positive and forms a broad twice peak structure. Beyond 1.3 eV, it becomes negative and its magnitude gradually diminishes as the photon energy further increases (Fig. 6a).

4. Conclusions

We have carried out a systematic *ab initio* study of the structural properties, band structures, density of states and the linear and nonlinear optical properties of ZnIn_2Te_4 in its defect-chalcopyrite phase by using the first-principles FP-LAPW method within GGA and GGA-EV approximations. The optimized lattice parameters (\mathbf{a} , \mathbf{c}) and the atomic positions (x , y and z) are found in good agreements with the available experimental data. Our results for the band structure and DOS show that this compound is a semiconductor with a direct band gap (Γ - Γ) equal to about 1.20 by using the EV-GGA formalism. The imaginary and real parts of the frequency dependent dielectric function and the reflectivity show a considerable anisotropy (for instance $\Delta n(0) = -0.03$). Also, the results for the dielectric static constant and refractive index in the limit of zero frequency are calculated. Calculations are reported for the frequency dependent on complex part of second-order nonlinear optical properties. The linear and nonlinear optical properties are scissors corrected to match the value of the energy gap from the DFT calculations with the experimental value.

Acknowledgements

For the author Ali Hussain Reshak this work was supported from the institutional research concept of the Institute of Physical Biology, UFB (No. MSM6007665808), the program RDI of the Czech Republic, the project CENAKVA (No. CZ.1.05/2.1.00/01.0024), the Grant No. 152/2010/Z of the Grant Agency of the University of South Bohemia. The School of Microelectronic Engineering, University Malaysia Perlis (UniMAP), Block A, Kompleks Pusat Pengajian, 02600 Arau Jejawi, Perlis, Malaysia.

References

- [1] A.N. Georgobiani, S.I. Radaustan, I.M. Tiginyanu, *Fiz. Tekh. Poluprovodn.* 19 (1985) 193 (*Sov. Phys. Semicond.* 19 (1985) 121).
- [2] J.E. Bernard, A. Zunger, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 6835.
- [3] S.I. Radaustan, I.M. Tiginyanu, *Jpn. J. Appl. Phys.* 32 (1993) 5.
- [4] N.V. Joshia, J. Luengo, F. Vera, *Mater. Lett.* 61 (2007) 1926.
- [5] L.C. Yang, H.Z. Ziao, A. Rockett, *J. Appl. Phys.* 76 (1994) 1503.
- [6] Y. Matsumoto, S. Ozaki, S. Adachi, *J. Appl. Phys.* 86 (1999) 3705.
- [7] S. Ozaki, S. Adachi, *Phys. Rev. B* 64 (2001) 085208.
- [8] B. Ganguli, K. Krishna Saha, T. Saha-Dasgupta, A. Mookerjee, A.K. Bhattacharya, *Phys. B* 348 (2004) 382.
- [9] Xiaoshu Jiang, Walter R.L. Lambrecht, *Phys. Rev. B* 69 (2004) 035201.
- [10] H. Neumann, W. Kissinger, F. Levy, *Cryst. Res. Technol.* 25 (1990) 1189.
- [11] N. Boltivets, V.P. Drobyazko, V.K. Mityurev, *Sov. Phys. Semicond.* 2 (1969) 867.
- [12] G.K.H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, L. Nordström, *Phys. Rev. B* 64 (2001) 64.
- [13] K. Schwarz, P. Blaha, G.K.H. Madsen, *Comput. Phys. Commun.* 147 (2002) 147.
- [14] D.E. Aspnes, *Phys. Rev. B* 6 (1972) 4648.
- [15] T. Ouahrani, A.H. Reshak, R. Khenata, B. Amrani, M. Mebrouki, A. Otero de la Roza, V. Lua-na, *J. Sol. State Chem.* 183 (2010) 46.
- [16] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2K, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Crystal Properties, Vienna University of Technology, Vienna, Austria, 2001. ISBN 3-9501031-1-2.
- [17] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [18] E. Engel, S.H. Vosko, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 13164.
- [19] P.E. Blöchl, O. Jepsen, O.K. Anderson, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 16223.
- [20] Hanspeter Huber, *Chem. Phys. Lett.* 62 (1979) 95.
- [21] (a) F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 30 (1947) 244; (b) J.R. Macdonald, D.R. Powell, *J. Res. Nat. Bur. Stand. A* 75 (1971) 441.
- [22] L. Garbato, F. Ledda, A. Rucci, *Prog. Cryst. Growth Charact.* 15 (1987) 1–41.
- [23] H. Hahn, G. Frank, W. Klingler, A.D. Störger, G. Störger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 279 (1995) 241.
- [24] P. Manca, F. Gaga, A. Spiga, *Phys. Status. Solidi A* 16 (1993) K101.
- [25] P. Manca, F. Gaga, A. Spiga, *Nuovo Cimento B* 19 (1974) 15.
- [26] Mac Kinnon, in: O. Madelung, H. Landolt (Eds.), *Table of Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Bornstein New Series, Group III, vol. 17*, Springer-Verlag, Berlin, 1985, p. 124.
- [27] S.N. Rashkeev, W.R.L. Lambrecht, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 165212.
- [28] G. Onida, L. Reining, A. Rubio, *Rev. Modern Phys.* 74 (2) (2002) 601.
- [29] M.S. Hybertsen, S.G. Louie, *Phys. Rev. Lett.* 55 (1985) 1418 (*Phys. Rev. B* 34 (1986) 5390).
- [30] C. Ambrosch-Draxl, J.O. Sofo, *Comput. Phys. Commun.* 175 (2006) 1.
- [31] H.Z. Tributsch, *Naturforsch. A* 32A (1977) 972.
- [32] M. Fox, *Optical Properties of Solids*, Academic Press, New York, 1972.
- [33] D.A. Kleinman, *Phys. Rev.* 126 (1962) 1977.
- [34] Ali Hussain Reshak, S. Auluck, I.V. Kityk, *J. Solid State Chem.* 181 (2008) 789–795.
- [35] Ali Hussain Reshak, PhD Thesis, Indian Institute of Technology, Roorkee, India, 2005.
- [36] Ali Hussain Reshak, Diego Andrés Ordóñez Ortíz, *J. Phys. Chem. B* 113 (2009) 13208–13215.
- [37] T. Ouahrani, A.H. Reshak, A. Otero de la Roza, M. Mebrouki, V. Luaña, R. Khenata, B. Amrani, *Eur. Phys. J. B* 72 (2009) 361–366.



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Physica B

journal homepage: www.elsevier.com/locate/physb

Ab initio study of structural, elastic, electronic and optical properties of spinel SnMg_2O_4

M. Reffas^a, A. Bouhemadou^{a,b,*}, R. Khenata^{b,c}, T. Ouahrani^d, S. Bin-Omran^b

^a Laboratory for Developing New Materials and their Characterization, Department of Physics, Faculty of Science, University of Setif, 19000 Setif, Algeria

^b Department of Physics and Astronomy, College of Science, King Saud University, P.O. Box 2455, Riyadh 11451, Saudi Arabia

^c Laboratoire de Physique Théorique, B.P. 230, Université de Tlemcen, Tlemcen 13000, Algeria

^d Laboratoire de Physique Quantique et de Modélisation Mathématique, Université de Mascara, 29000 Mascara, Algeria

ARTICLE INFO

Article history:

Received 3 March 2010

Received in revised form

15 June 2010

Accepted 27 June 2010

Keywords:

Semiconductor

Ab initio

Elastic constants

Electronic properties

Optical properties

Chemical bonding.

ABSTRACT

Ab initio study of structural, elastic, electronic and optical properties of the cubic spinel oxide SnMg_2O_4 has been reported using the pseudo-potential plane-wave method within the local density approximation and the gradient generalized approximation for the exchange and correlation potential. Computed lattice constant and internal free parameters are in good agreement with the available experimental results. The elastic constants and their pressure dependence are predicted using the static finite strain technique. A linear pressure dependence of the elastic stiffnesses is found. A set of isotropic elastic parameters and related properties, namely bulk and shear moduli, Young's modulus, Poisson's ratio, Lamé's coefficients, average sound velocity and Debye temperature are numerically estimated in the frame-work of the Voigt–Reuss–Hill approximation for SnMg_2O_4 polycrystalline. Band structure shows that SnMg_2O_4 has a direct band gap (Γ – Γ), which increases with increase in pressure. Density of states and Mulliken population analysis show that the Mg–O bond is typically covalent due to the O-2p and Mg-2p states hybridizations. In order to understand the optical properties of SnMg_2O_4 , the dielectric function, optical reflectivity, refractive index, extinction coefficient and electron energy loss function are calculated for radiation up to 40 eV. The pressure dependence of the zero-frequency limit of the real part of the dielectric function $\epsilon_1(0)$ and of the refractive index $n(0)$ has been investigated. This is the first quantitative theoretical prediction of the elastic, electronic and optical properties of the SnMg_2O_4 compound, and it still awaits experimental confirmation.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The ternary semiconductors have recently attracted attention for wide range of potential applications in device technology due to the presence of three different chemical compounds which allows, at least in principle, the tailoring of several important physical properties. The physics of these compounds spans many areas of fundamental and technological interest [1,2]. Basic compounds of this material family are the compounds with general formula AB_2C_4 , where A=Si, Ge, Sn; B=Mg, Zn, Cd; C=O, S, Se, Te. These ternary compounds usually exist in either a cubic spinel structure or an orthorhombic structure, according to the growth conditions. Many oxides of this family are characterized by their large band gaps (> 3 eV), thus transparent under normal conditions, energy separation between the first and second conduction bands, their very high transmissibility in the visible spectrum and by their

excellent electrical properties. Hence, they have emerged as promising transparent oxides (TCO's) in optoelectronic devices such as flat-panel displays, windshield defrosters and solar cells [3]. Many experimental and theoretical studies have been carried out to understand the structural, elastic, electrical and optical properties of this subfamily of cubic spinels [3–9].

SnMg_2O_4 , a member of this class of inorganic semiconductors called spinel oxides, is less studied compared to the other members of this family. It is the aim of this work to contribute to the understanding of the structural, elastic, electronic and optical properties of the cubic spinel SnMg_2O_4 and the effect of pressure on these properties, using ab initio calculations. Understanding these properties is of great importance for future eventual technological applications. Ab initio calculations offer one of the most powerful tools for carrying out theoretical studies of an important number of physical and chemical properties of the condensed matter with great accuracy. It is now possible to explain and predict properties of solids which were previously inaccessible to experiments. The obtained results are analyzed on the light of previous structural studies [5,10,11].

The rest of the paper has been divided in three parts. In Section 2, we briefly describe the computational techniques used in this

* Corresponding author at: Laboratory for Developing New Materials and their Characterization, Department of Physics, Faculty of Science, University of Setif, 19000 Setif, Algeria.

E-mail address: a_bouhemadou@yahoo.fr (A. Bouhemadou).

study. The most relevant results obtained for the structural, elastic, electronic and optical properties of the SnMg_2O_4 compound are presented and discussed in Section 3. Finally, in Section 4 we summarize the main conclusions of our work.

2. Computational details

The ab initio calculations are performed using the Cambridge Serial Total Energy Package (CASTEP) code [12]. In this code, the Kohn–Sham equations are solved within the frame-work of density functional theory [13,14] by expanding the wave functions of valence electrons in a basis set of plane waves with kinetic energy smaller than specified cut-off energy. The presence of tightly bound core electrons was represented by non-local ultra-soft pseudo-potentials of the Vanderbilt-type [15]. The states Sn: $5s^2 5p^2$, Mg: $2p^6 3s^2$ and O: $2s^2 2p^4$ were treated as valence states. The integrations over the Brillouin zone were replaced by discrete summation over special set of k-points using Monkhorst–Pack scheme [16]. Plane wave cut-off energy of 380 eV and a $5 \times 5 \times 5$ grid of Monkhorst–Pack points have been employed in this study to ensure well convergence of the computed structures and energies. For the calculation of the optical properties, which usually requires a dense mesh of uniformly distributed k-points, the Brillouin zone integration was performed using a $12 \times 12 \times 12$ grid of Monkhorst–Pack points. The exchange–correlation potential was treated within the LDA, developed by Ceperley and Alder [17] and parameterized by Perdew and Zunger [18], and within the GGA, developed by Perdew et al. [19].

The structural parameters of SnMg_2O_4 were determined using the Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shenno (BFGS) minimization technique [20]. The tolerance for geometry optimization was set as the difference of total energy within 5×10^{-6} eV/atom, maximum ionic Hellmann–Feynman force within 0.01 eV/Å and maximum stress within 0.02 eV/Å³.

Several methods are available for computation of stiffness coefficients, but currently the stress–strain method seems to be most commonly used [21] and this is the method used in present work. In this approach, the ground state structure is strained according to symmetry-dependent strain patterns with varying amplitudes and a subsequent computing of the stress tensor after a re-optimization of the internal structure parameters, i.e., after a geometry optimization with fixed cell parameters. The elastic stiffness coefficients are then the proportionality coefficients relating the applied stress to the computed strain. A cubic crystal has three different symmetry elements (C_{11} , C_{12} and C_{44}). One strain pattern, with non-zero first and fourth components, gives stresses related to all three independent elastic coefficients for the cubic system. The elastic stiffness coefficients were determined from a linear fit of the calculated stress as a function of strain.

Optical properties of solids are a major topic, both in basic research as well as for industrial applications. While for the former the origin and nature of different excitation processes is fundamental interest, the latter can make use of them in many optoelectronic devices [22]. The optical properties may be attracted from the knowledge of the complex dielectric function $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$. The imaginary part $\varepsilon_2(\omega)$ was calculated from the momentum matrix elements between the occupied and unoccupied wave functions within the selection rules. The real part $\varepsilon_1(\omega)$ of dielectric function follows from the Kramers–Kronig relationship. There are two contributions to $\varepsilon(\omega)$, namely intraband and interband transitions. The contribution from intraband is important only for metals. The interband transitions can further be split into direct and indirect transitions. Here we neglect the indirect transitions which involve scattering of phonons and are expected to give only a small contribution to $\varepsilon(\omega)$ [23]. Optical constants such as the refractive index $n(\omega)$,

extinction coefficient $k(\omega)$, optical reflectivity $R(\omega)$, absorption coefficient $\alpha(\omega)$ and energy-loss spectrum $L(\omega)$ may be computed from the values of $\varepsilon(\omega)$.

3. Results and discussion

3.1. Structural properties

Cubic spinels with chemical formula AB_2X_4 have a closed-packed face-centred-cubic structure, with space group Fd-3m (#227), and their unit cell contains eight AB_2X_4 unit formulas. The 32 anions (X atoms) occupy the 32e site. The cations occupy either the tetrahedral 8a site (A atoms) or the octahedral 16d site (B atoms). There is only one internal parameter u , which specifies the deviation of the anions in the $\langle 111 \rangle$ direction. The description of the atomic positions in spinels is dependent on the choice of setting for the origin in the Fd-3m space group. Two different equipoints with point symmetries $-43m$ and $-3m$ are possible choices for the unit cell origin. In the ideal spinel with no anion deviation, $u_{ideal} = 0.25$ or 0.375 for origins at $-3m$ or $-43m$ symmetry, respectively [24]. The X atoms are positioned at the (u, u, u) positions, the eight A atoms at (0.125, 0.125, 0.125) and the sixteen B atoms at (0.5, 0.5, 0.5). Then its crystal structure is characterized by two free parameters: the lattice constant a and the internal anion parameter u . In most spinels, u lies between 0.24 and 0.275, if the origin of the unit cell is taken at $-3m$ point symmetry. The calculated lattice parameter a_0 and the internal structural parameter u , for SnMg_2O_4 as determined from geometry at $P=0$ GPa, are given in Table 1 together with the available experimental and theoretical results for comparison. The present results agree well with the previous experimental and theoretical reports for this compound [5,10,11]. Better theoretical results are obtained with the GGA. When comparing the results obtained within the GGA, the computed lattice constant a and the internal free parameter u deviate from the measured one within 0.4% and 1.0%, respectively, validating the method used here.

In order to show how the structural parameters behave under pressure in this compound, the equilibrium geometry of SnMg_2O_4 unit cell was computed at fixed values of applied hydrostatic pressure in the 0–30 GPa range, with the step of 5 GPa. At each pressure, a complete optimization of the structural parameters was performed. Pressure dependence of the internal parameter, u , is shown in Fig. 1(a). We clearly observe a quadratic dependence in the considered range of pressure. The solid curve is a quadratic least-squares fit; $u(P) = u(0) + \alpha P + (\beta/2)P^2$. The values of the first- (α) and second-order (β) pressure derivatives of the internal parameter u are found to be equal to $9.254 \times 10^{-5} (\text{GPa})^{-1}$ and $-14.956 \times 10^{-7} (\text{GPa})^{-2}$, respectively. The obtained pressure–unit cell volume (P – V) data set was used to obtain the Bulk modulus B_0 and its pressure derivative B' by fitting the data to the Birch–Murnaghan equation of state (EOS) [25] (Fig. 1(b)). The bulk modulus B_0 and its pressure derivative B' extracted from the EOS fitting are listed in Table 1. There is no reported value for B_0 in the literature.

3.2. Elastic constants and related properties

In Table 1, we list also our calculated values of the elastic constants (C_{11} , C_{12} and C_{44}) for SnMg_2O_4 . To date, no experimental or theoretical data for the elastic constants of the SnMg_2O_4 compound are available in the literature to be compared with our theoretical results. Then, our results can provide reference data for future investigations. The C_{44} , which reflects the resistance to shear deformation, is about 55% lower than C_{11} , which is related to the unidirectional compression along the principal crystal-

Table 1

Calculated lattice constant a_0 (in Å), free parameter interne u , bulk modulus B_0 (in GPa) and its pressure derivative B' , elastic constants C_{ij} (in GPa), shear modulus G (in GPa), Young's modulus E (in GPa), Poisson's ratios σ , Lamé's coefficients μ and λ (in GPa) and pressure derivatives of the elastic moduli for SnMg_2O_4 . These are compared to the available data.

	Present work		Experiments	Other calculations
	LDA	GGA		
a_0	8.525	8.777	8.60 [5], 8.639 [10] 8.635 [11]	8.566 [5]
u	0.2569	0.2582	0.260 [10,11]	0.2583 [5]
B_0	163.98 ^a	133.58 ^a		
	162.66 ^b	135.49 ^b		
B'	4.12 ^a	4.06 ^a		
	4.43 ^b	4.31 ^b		
C_{11}	228	180		
C_{12}	132	107		
C_{44}	102	90		
$\partial C_{11}/\partial p$	2.43	2.88		
$\partial C_{12}/\partial p$	4.84	4.65		
$\partial C_{44}/\partial p$	0.33	0.43		
G_R	70.3	56.6		
G_V	80.4	68.7		
G	75.4	62.7		
E	196.1	162.2		
σ	0.301	0.294		
λ	113.7	89.8		
μ	75.4	62.7		
B/G	2.17	2.10		

^a From elastic constants.
^b From EOS fit.

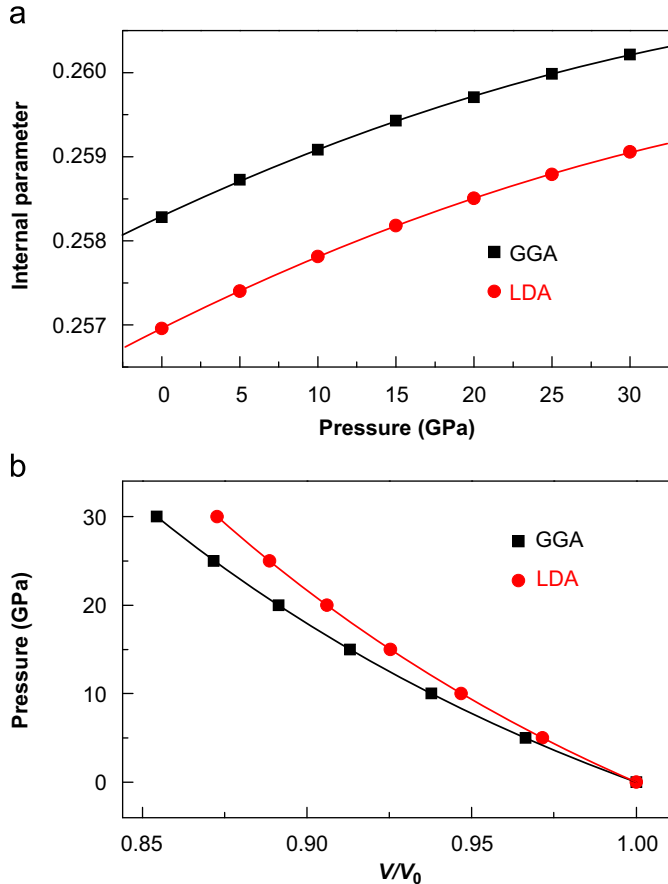


Fig. 1. (a) Internal parameter–pressure relation (u – P); the solid line is a quadratic least-squares fit: $u(P)=u(0)+\alpha P+(\beta/2)P^2$. (b) Pressure–volume relation (P – V); the solid line is given by the Birch–Murnaghan equation of state, for SnMg_2O_4 .

lographic directions, indicating the weak resistance to shear deformation compared to the resistance to the unidirectional compression.

To quantify the elastic anisotropy of SnMg_2O_4 , we have computed the anisotropy factor A from the present values of the elastic constants using the following expression [26]:

$$A = 2C_{44}/(C_{11}-C_{12}) \quad (1)$$

For an isotropic crystal A is equal to 1, while any value smaller or larger than 1 indicates anisotropy. The magnitude of the deviation from 1 is a measure of the degree of elastic anisotropy possessed by the crystal. The calculated anisotropic factor of SnMg_2O_4 is equal to 2.48 (2.13) using the GGA (LDA); so this compound is characterized by a large anisotropy.

From the theoretical elastic constants, we have computed the elastic wave velocities. The single-crystal elastic wave velocities in different directions are given by the resolution of the Christoffel equation [27]:

$$(C_{ijkl}n_jn_k - \rho v^2 \delta_{il})u_l = 0 \quad (2)$$

C_{ijkl} is the single-crystal elastic constant tensor, \mathbf{n} is the wave propagation direction, ρ is the density of material, \mathbf{u} is the wave polarization and v is the wave velocity. The solutions of this equation are of two types: a longitudinal wave with polarization parallel to the direction of propagation (v_L) and two shear waves (v_{T1} and v_{T2}) with polarization perpendicular to \mathbf{n} . The calculated elastic wave velocities along [1 0 0], [1 1 0] and [1 1 1] directions for the SnMg_2O_4 compound are listed in Table 2. The longitudinal waves are fastest along [1 1 1] and the shear waves are slowest along [1 1 0] for SnMg_2O_4 .

The ductile properties of materials are associated with their elastic constants. So we calculated the elastic constants of SnMg_2O_4 at different pressure. In Fig. 2, we present the variation of the elastic constants (C_{11} , C_{12} and C_{44}) and the bulk modulus (B) of SnMg_2O_4 with respect to the variation of pressure using the LDA method. We clearly observe a linear increase with increasing pressure in all curves of this compound in the considered range of pressure. In Table 1, we listed our results for the pressure derivatives $\partial C_{11}/\partial p$, $\partial C_{12}/\partial p$, $\partial C_{44}/\partial p$ and $\partial B/\partial p$ of SnMg_2O_4 using both the LDA and the GGA approximations. The atoms are closer under high pressure, then the electrostatic repulsive force among the electrons and the covalence increases. So it is difficult for the atoms to move due to the saturation of the covalence. The hardness is increased. For a cubic crystal under pressure P , the generalized elastic stability criteria [28,29] are:

$$\frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12} + P) > 0; \quad (C_{44} - P) > 0; \quad \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12} - 2P) > 0 \quad (3)$$

These criteria are satisfied in the studied pressure range, suggesting that SnMg_2O_4 is mechanically stable.

The elastic constants C_{11} , C_{12} and C_{44} are estimated from ab initio calculations for SnMg_2O_4 monocrystals. However, the prepared materials are in general polycrystalline, and therefore

Table 2

Elastic wave velocities (in ms^{-1}) for different propagation directions for the SnMg_2O_4 compound.

Direction	v_L		v_{T1}		v_{T2}	
	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA
[1 0 0]	6781	6294	4536	4457	4536	4457
[1 1 0]	7541	7176	3111	2828	4536	4457
[1 1 1]	7778	7446	3648	3457	3648	3457

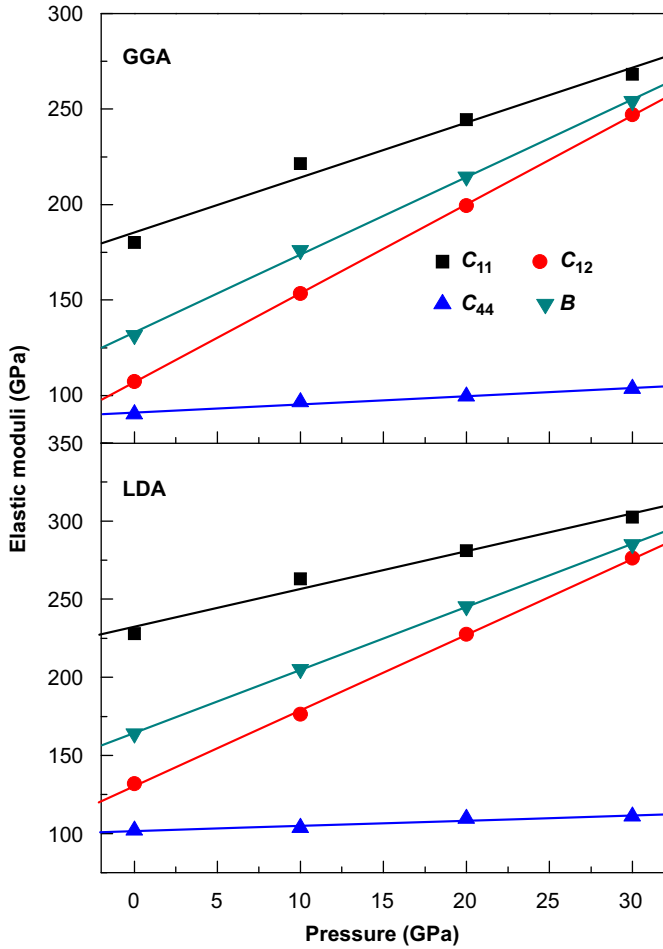


Fig. 2. Pressure dependence of the elastic constants C_{ij} and the bulk modulus B for SnMg_2O_4 .

it is important to evaluate the corresponding moduli for the polycrystalline phase. For this purpose we have applied the Voigt–Reuss–Hill approximation [30]. In this approach, the actual effective modulus for polycrystals could be approximated by the arithmetic mean of the two well-known bounds for monocrystals according to Voigt [31] and Reuss [32]. The main isotropic mechanical parameters for the cubic spinel SnMg_2O_4 , namely bulk modulus B , shear modulus G , Young's modulus E , Poisson's ratio σ and Lamé's coefficients μ and λ , which are the important elastic moduli for applications, are calculated from the elastic constants of the single-crystals using the following relations:

$$G = \frac{1}{2} \left[\frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} + \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \right] \quad (4)$$

$$E = 9BG/(3B + G) \quad (5)$$

$$\sigma = (3B - E)/(6B) \quad (6)$$

$$\lambda = \frac{E\sigma}{(1 - 2\sigma)(1 + \sigma)} \quad \text{and} \quad \mu = \frac{E}{2(1 + \sigma)} \quad (7)$$

Table 1 gives the calculated values of the mentioned elastic moduli for polycrystalline SnMg_2O_4 aggregate. The relation $B = (C_{11} + 2C_{12})/3$ provides a useful internal consistency check between the various computational procedures. As it is shown in Table 1, the obtained bulk modulus of SnMg_2O_4 calculated using this relation agrees well with that obtained from the Birch–Murnaghan EOS fit. This might be an estimate of the

reliability and accuracy of the predicted elastic constants for SnMg_2O_4 .

According to the empirical formula of Pugh [33], one can estimate the brittle and ductile behaviors of polycrystalline materials by considering the bulk modulus B as the resistance to fracture and the shear modulus G as the resistance to plastic deformation. This formula states that the critical value of the ratio B/G separates the ductile and brittle behaviour of materials is around 1.75; i.e., if $B/G > 1.75$ the material behaves in a ductile manner; otherwise the material behaves in a brittle manner. The obtained B/G ratios for SnMg_2O_4 is equal to 2.10 (2.17) using the LDA (GGA). According to this value, the SnMg_2O_4 compound behaves as ductile materials. The consequence of ductility is the less sensitivity for thermal shocks, as the material can efficiently dissipate thermal stress via plastic deformations. Thus, a ductile solid can support large thermal shocks.

Once we have calculated the Young's modulus E , the bulk modulus B and the shear modulus G , we may obtain the Debye temperature, which is an important fundamental parameter closely related to many physical properties such as specific heat and melting temperature. At low temperatures the vibrational excitations arise solely from acoustic vibrations. Hence, at low temperature the Debye temperature calculated from elastic constants is the same as that determined from specific heat measurements. One of the standard methods to calculate the Debye temperature θ_D is from elastic constants data, since θ_D may be estimated from the average sound velocity, v_m , by the following equation [34]:

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left[\frac{3}{4\pi V_a} \right]^{1/3} v_m \quad (8)$$

where h is the Planck's constant, k_B the Boltzmann's constant and V_a is the average atomic volume. The average sound velocity in the polycrystalline material is given by [35]

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_l^3} + \frac{1}{v_t^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (9)$$

where v_l and v_t are the longitudinal and transverse sound velocities in an isotropic material. These can be obtained from the shear modulus G and the bulk modulus B , by the use of the Navier's equation [34]:

$$v_l = \left(\frac{3B + 4G}{3\rho} \right)^{1/2} \quad \text{and} \quad v_t = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{1/2} \quad (10)$$

The calculated sound velocities and Debye temperature as well as the density of SnMg_2O_4 are given in Table 3. Our calculation shows that the SnMg_2O_4 compounds have a relative high Debye temperature values; it is found to be equal to 582 K (538 K) using the LDA (GGA), revealing that it possesses a rather stiff lattice and therefore good thermal conductivity.

3.3. Electronic properties

The LDA calculated energy band structure of SnMg_2O_4 along the higher symmetry directions in the Brillouin zone is shown in Fig. 3. The calculated band structure profiles using the LDA and GGA for SnMg_2O_4 are similar except for the value of their band gaps. The zero of energy is chosen to coincide with the top of the valence band. The upper valence band maximum (UVBM) and the lower conduction band minimum (LCBM) occur at Γ point, making SnMg_2O_4 to be a direct gap material (Γ – Γ) of 2.47 eV (1.85 eV) using the LDA (GGA). The important features of the band structure (main band gaps) for this compound are given in Table 4. It is well known that the LDA and GGA calculations underestimate the fundamental gap of semiconductors; so the

cubic SnMg₂O₄ may have a larger gap. Note that there are no experimental or theoretical data available for comparison.

To know the nature of the band structure, we have calculated the total density of state (TDOS) and the partial density of state (PDOS) of each element as shown in Fig. 4, which indicate the angular momentum character of the different bands. The structure situated in the energy range –17.91 to –15.0 eV is mainly formed from O-2s; Mg-3s and Sn-5s+5p states also make some small contributions. The structure located between –6.92 and –5.25 eV is due to the Sn-5s states with some contribution from O-2p orbitals.

Table 3

Calculated density ρ (in g/cm³), longitudinal, transverse and average sound velocity (v_l, v_t, v_m , respectively, in ms⁻¹) and Debye temperatures (θ_D , in K) for the SnMg₂O₄ compound.

	ρ	v_l	v_t	v_m	θ_D
LDA	4.96	7303	3897	4355	582
GGA	4.54	6881	3714	4145	538

The upper valence band (UVB), located between –4.91 and 0 eV, consists of O-2p, Mg-3s+2p and Sn-5p states. The states in the upper part of UVB (near the Fermi level) are dominantly O-2p hybridized with Mg-3s+2p states. The bottom of conduction bands arises mostly from the mixture of O-2p, Mg-2p and Sn-5p states.

In order to investigate the effect of pressure on the size of the energy gaps of SnMg₂O₄, the band gap energies at selected symmetry points are studied as a function of pressure. Fig. 5 shows the plots of the pressure variation of the direct gaps ($\Gamma-\Gamma$, L-L and X-X) and indirect gaps ($\Gamma-L$ and $\Gamma-X$) for SnMg₂O₄. All the calculated band gaps are well fitted to a quadratic polynomial:

$$E_g(P) = E_g(0) + \alpha P + (\beta/2)P^2$$

where E_g is the energy band gap, P is the pressure, α and β are the first- and second-order pressure derivatives, respectively. The calculated values of α and β of direct gap ($\Gamma-\Gamma$, L-L and X-X) and indirect gap ($\Gamma-L$ and $\Gamma-X$) are given in Table 4. All the gaps increase when pressure is enhanced.

We have calculated the charge transfer and bond populations in order to understand the bonding behaviors. Table 5 shows the

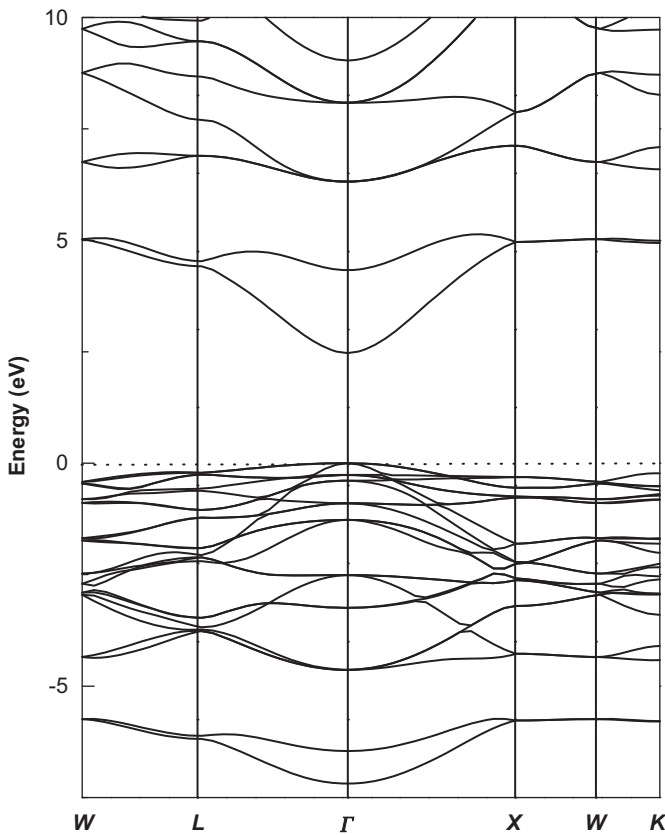


Fig. 3. Band structure along the principal high-symmetry directions in the Brillouin zone for SnMg₂O₄.

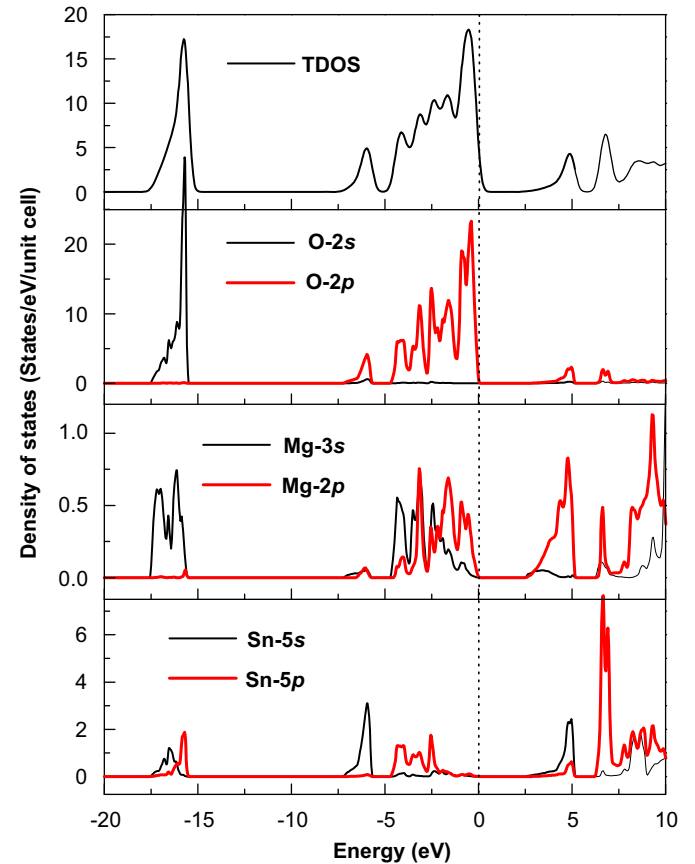


Fig. 4. Total and partial densities of states for SnMg₂O₄.

Table 4

Some direct band gaps ($\Gamma-\Gamma$, L-L, X-X) and indirect band gaps ($\Gamma-L$ and $\Gamma-X$) and their first- and second-order pressure derivatives for the SnMg₂O₄ compound using the LDA method. $E_g(P) = E_g(0) + \alpha P + (\beta/2)P^2$, E_g in eV, α in meV (GPa)⁻¹, β in meV (10 GPa)⁻².

	$\Gamma-\Gamma$		L-L		X-X		$\Gamma-L$		$\Gamma-X$	
	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA
$E_g(0)$	2.47	1.85	4.69	3.93	5.28	4.49	2.69	2.04	2.78	2.10
α	32.39	40.5	28.54	39.8	31.37	33.76	33.29	42.97	41.53	43.17
$\beta/2$	-29.2	-42.9	-13.5	-35	-15.75	-0.25	-25.25	-46.5	-47.5	-37.5

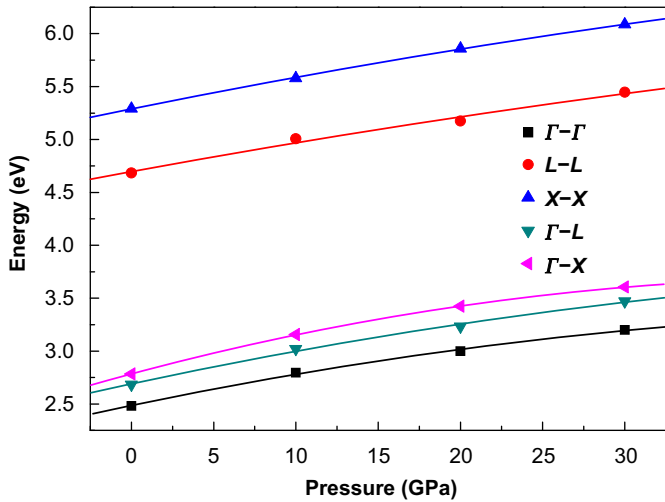


Fig. 5. The gaps ($\Gamma-\Gamma$, $L-L$, $X-X$, $\Gamma-L$, $\Gamma-X$) of SnMg_2O_4 versus pressure, using the LDA method.

Table 5

Mulliken charges (in electrons), bond lengths (in Å) and bond populations for the SnMg_2O_4 compound.

Species	Charge	Bond length	Bond population
Sn	1.46	O-Sn: 1.948	0.11
Mg	1.47	O-Mg: 2.074	0.70
O	-1.10		

effective ionic valence, bond lengths and bond populations, calculated using the Mulliken analysis, for the spinel oxide SnMg_2O_4 . We find that electrons flow from Mg and Sn to O with oxygen gaining a total of 1.10 electrons per atom, with 1.47 electrons coming from magnesium and 1.46 electrons from tin. This suggests an effective ionic valence $\text{Mg}^{+1.47}$, $\text{Sn}^{+1.46}$ and $\text{O}^{-1.10}$ for Mg, Sn and O atoms, respectively. The bond populations indicate the overlap degree of the electron cloud of two bonding atoms and can be used to access covalent or ionic nature of a chemical bond. For the bond populations, the lowest and highest values imply that the chemical bond exhibits strong ionicity and covalency, respectively [36,37]. In the spite of this, the Mg-O bond possesses a covalent bonding character, while the Sn-O bond has an ionic bonding character. Therefore, we conclude that the bonding behaviour of SnMg_2O_4 is a combination of covalent and ionic nature.

3.4. Optical properties

The calculated optical properties at the equilibrium lattice constant, using the LDA, are presented in Figs. 6 and 7, for the energy range up to 40 eV. Fig. 6 shows the real and imaginary parts of the frequency-dependent dielectric function for the cubic spinel SnMg_2O_4 . The absorptive part of the dielectric function $\epsilon_2(\omega)$ exhibit five major structures labelled A (2.62 eV), B (5.79 eV), C (9.2 eV), D (12.38 eV) and E (13.9 eV) as shown in Fig. 6. The first peak at about 2.62 eV originates predominantly from the transitions of the uppermost valence electrons (O-2p states) to the first conduction band (Mg-2p states) along ($\Gamma-\Gamma$) direction; this is due to the fundamental gap. Peaks B and C correspond to the transitions from Sn-5p, Mg-3s+2p and O-2p valence bands to Sn-5s, O-2p and Mg-2p conduction bands. It is noted that a peak in $\epsilon_2(\omega)$ does not correspond to a single interband transition, since many direct or indirect transitions may be found in band structure with an energy corresponding to the

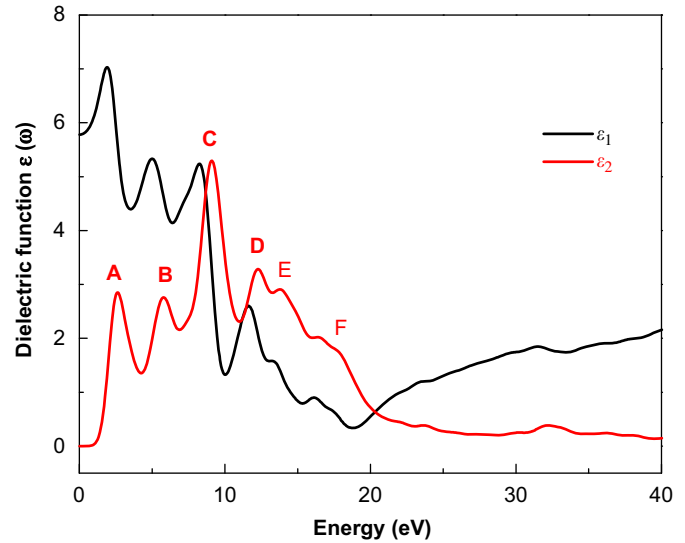


Fig. 6. Real part $\epsilon_1(\omega)$ and imaginary part $\epsilon_2(\omega)$ of the dielectric function for SnMg_2O_4 .

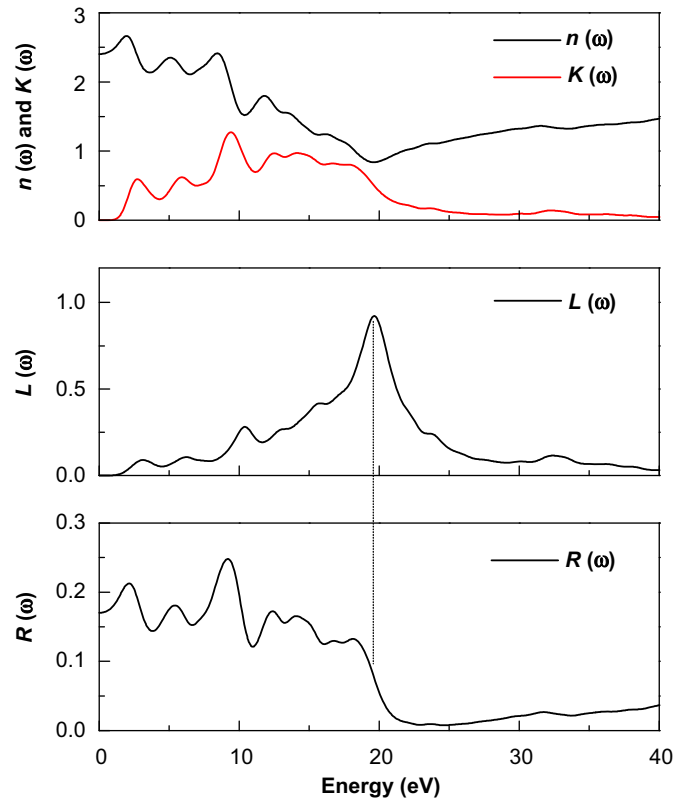


Fig. 7. (a) Refractive index $n(\omega)$ and extinction coefficient $k(\omega)$, (b) electron energy loss $L(\omega)$ and (c) reflectivity spectra $R(\omega)$ for SnMg_2O_4 .

same peak [38,39]. Peaks D and E are ascribed to the transitions of inner electron excitations from Sn-5s and O-2p to conduction bands. We note that since the LDA underestimates the band gap of semiconductors, the calculated positions of structures in the optical spectra may also be smaller than the experimental values which are not available at the moment. We hope our calculation will stimulate some optical measurements on SnMg_2O_4 . The zero-frequency limit of the dielectric function $\epsilon(0)$ is an important physical quantity. The calculated value of $\epsilon(0)$ at the equilibrium lattice constant is about 5.76.

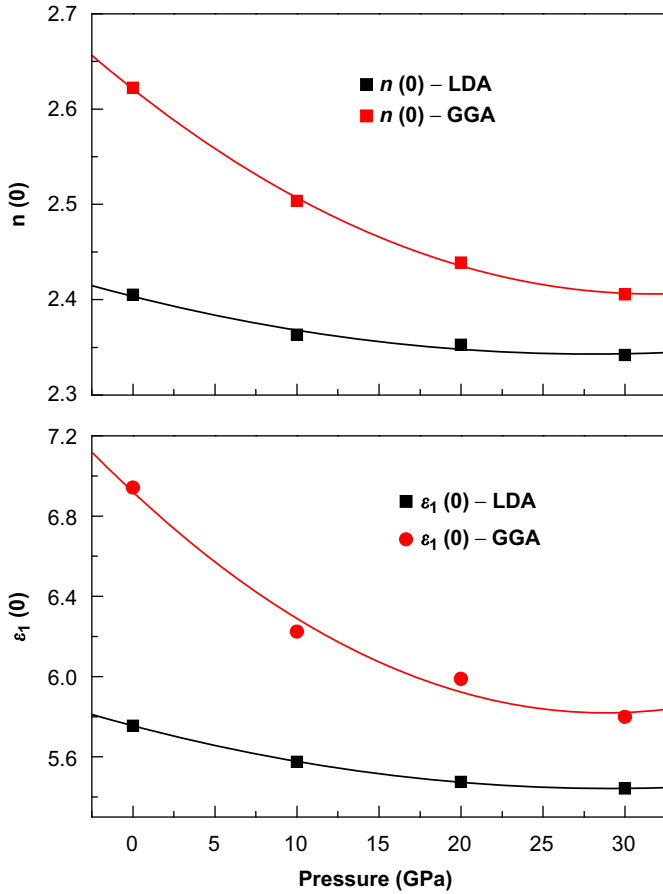


Fig. 8. Pressure dependence of the static dielectric constant $\epsilon_1(0)$ and static refractive index $n(0)$ for SnMg_2O_4 .

The refractive index and the extinction coefficient are displayed in Fig. 7(a). The static refractive index $n(0)$ is found to have the value 2.405. The origin of the structures in the imaginary part of the dielectric function also explains the structures in the refractive index. The electron energy loss function $L(\omega)$ is an important factor describing the energy loss of a fast electron traversing in a material. The prominent peaks in $L(\omega)$ spectra represent the characteristic associated with the plasma resonance (a collective oscillation of the valence electrons) and the corresponding frequency is the so-called plasma frequency ω_p . The peaks of $L(\omega)$ correspond to the trailing edges in the reflection spectra, for instance, the prominent peaks of $L(\omega)$, situated at about 19.66 eV, (Fig. 7(b)) are situated at energies corresponding the abrupt reductions of $R(\omega)$ (Fig. 7(c)).

The pressure dependence of the static dielectric constant and the static refractive index of the SnMg_2O_4 compound are shown in Fig. 8. We remark that the static dielectric constant and the refractive index decrease monotonously with increasing pressure. $\epsilon_1(0)-P$ and $n(0)-P$ data are fitted to a quadratic polynomial as follows:

$$\text{LDA} \begin{cases} n(0) = 2.403 - 4.32 \times 10^{-3}P + 7.725 \times 10^{-5}P^2 \\ \epsilon_1(0) = 5.754 - 2.14 \times 10^{-2}P + 3.677 \times 10^{-5}P^2 \end{cases}$$

$$\text{GGA} \begin{cases} n(0) = 2.621 - 1.5 \times 10^{-2}P + 2.135 \times 10^{-4}P^2 \\ \epsilon_1(0) = 6.920 - 7.63 \times 10^{-2}P + 1.32 \times 10^{-2}P^2 \end{cases}$$

The pressure P is in GPa unit.

4. Conclusions

We have studied the structural, elastic, electronic and optical properties of the cubic spinel oxide SnMg_2O_4 using PP-PW method. For the structural properties, our results are in good agreement with experiments and other calculations; validating the method used in present work. We have predicted the elastic parameters and related properties for monocrystals and polycrystalline SnMg_2O_4 . Linear pressure dependence of the elastic constants and bulk modulus is found. Band structure shows a direct band gap which increases under pressure effect. Analysis of the PDOS reveals that the top of the valence band is formed of O-2p states and the bottom of the conduction band consist of Mg-2p bands. We have calculated the effective charge on each atom using Mulliken population analysis which reveals that the bonding behaviour of SnMg_2O_4 is a combination of covalent and ionic nature. The dielectric function, refractive index, extinction coefficient, reflectivity spectrum and electron energy loss are calculated for radiation up to 40 eV. The static dielectric constant and the static refractive index decreases with increasing pressure.

References

- [1] S.K. Deb, A. Zunger (Eds.), Proceeding of Seventh International Conference on Ternary and Multinary Compounds, MRS, Pittsburg, 1987.
- [2] S. Lundqvist, E. Tosatti, M.P. Tosi, Y. Lu (Eds.), Proceeding of the Adriatico Research Conferences on High Temperatures Superconductors, World Scientific, Singapore, 1987.
- [3] D. Segev, S-H. Wei, Phys. Rev. B 71 (2005) 125129.
- [4] T.J. Coutts, D.L. Young, X. Li, W.P. Mulligan, X. Wu, J. Vac. Sci. Technol. A 18 (2000) 2646.
- [5] S-H. Wei, S.B. Zhang, Phys. Rev. B 63 (2001) 045112.
- [6] X. Wu, T.J. Coutts, W.P. Mulligan, J. Vac. Sci. Technol. A 15 (1997) 1057.
- [7] B. Li, L. Zeng, F. Zhang, Phys. Stat. Sol. A 201 (2004) 960.
- [8] A. Bouhemadou, R. Khenata, Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. 15 (2007) 787.
- [9] A. Bouhemadou, Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. 16 (2008) 055007.
- [10] P. Poix, Ann. Phys. 9 (1964) 261.
- [11] V.A. Bokov, G.V. Novikov, O.B. Proskuryakov, Y.G. Saksonov, V.A. Trukhtanov, S. Yushchuk, Fizika Tverdogo Tela (Solid State Phys.) 10 (1968) 1080.
- [12] M.D. Segall, P.J.D. Lindan, M.J. Probert, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, S.J. Clark, M.C. Payne, J. Phys.: Condens. Matter 14 (2002) 2717.
- [13] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136 (1964) 864.
- [14] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. A 140 (1965) 1133.
- [15] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 41 (1990) 7892.
- [16] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Phys. Rev. B 13 (1976) 5188.
- [17] D.M. Ceperley, B.J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45 (1980) 566.
- [18] J.P. Perdew, A. Zunger, Phys. Rev. B 23 (1981) 5048.
- [19] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [20] T.H. Fischer, J. Almlof, J. Phys. Chem. 96 (1992) 9768.
- [21] V. Milman, B. Winkler, M.J.J. Probert, J. Phys.: Condens. Matter 17 (2005) 2233.
- [22] C. Ambrosch-Draxl, J.O. Sofo, Comput. Phys. Commun. 175 (2006) 1.
- [23] N.V. Smith, Phys. Rev. B 3 (1971) 1862.
- [24] S.M. Hosseini, Phys. Stat. Sol. (b) 245 (2008) 2800.
- [25] F.J. Birch, Geophys. Res. 83 (1978) 1257.
- [26] M.J. Mehl, B.M. Klein, D.A. Papaconstantopoulos, in: Intermetallic Compounds: Principles and Practice, vol. 1: Principles, John Wiley and Sons, London, 1995.
- [27] B.B. Karki, L. Stixrude, S.J. Clark, M.C. Warren, G.J. Ackland, J. Crain, Am. Mineral. 82 (1997) 51.
- [28] S. Yip, J. Li, M. Tang, J. Wang, Mater. Sci. Eng. A 317 (2001) 236.
- [29] G.V. Sin'ko, N.A. Smimov, J. Phys.: Condens. Matter 14 (2002) 6989.
- [30] R. Hill, Proc. Phys. Soc. London A 65 (1952) 349.
- [31] W. Voigt, in: Lehrbuch der Kristallphysik, Teubner, Leipzig, 1928.
- [32] A. Reuss, A. Angew. Math. Mech. 9 (1929) 49.
- [33] S.F. Pugh, Philos. Mag. 45 (1954) 823.
- [34] O.L. Anderson, J. Phys. Chem. Solids 24 (1963) 909.
- [35] E. Schreiber, O.L. Anderson, N. Soga, in: Elastic Constants and their Measurements, McGraw-Hill, New York, 1973.
- [36] M.D. Segall, C.J. Pickard, R. Shah, M.C. Payne, Phys. Rev. B 73 (2006) 045108.
- [37] J. Sun, X.F. Zhou, Y.X. Fan, J. Chen, H.T. Wang, Phys. Rev. B 54 (1996) 16317.
- [38] M.Q. Cai, Z. Yin, M.S. Zhang, Appl. Phys. Lett. 83 (2003) 14.
- [39] C. Li, B. Wang, R. Wang, H. Wang, X. Lu, Comput. Mater. Sci. 42 (2008) 614.