

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE Dr. TAHAR MOULAY – SAIDA

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° D'ORDRE : .....

# THÈSE

Présentée par

**BEKKI Belmorsli**

Pour l'obtention du diplôme de

**DOCTORAT LMD (3<sup>ième</sup> Cycle)**

Filière : Physique

Spécialité : Physique des Matériaux

## THEME

**Etude ab initio des propriétés structurales, élastiques et électroniques de chalcogénures quaternaires de type  $I_2-II-IV-VI_4$**

Soutenu publiquement, le 18/02/2018 devant le jury composé de :

N°	Nom et prénom	Qualité	Grade	Etablissement
1	Boumediene Lasri	Président	Prof.	Université Dr. Tahar Moulay de Saida
2	Kadda Amara	Rapporteur	MCA	Université Dr. Tahar Moulay de Saida
3	Mohammed Elkeurti	Co-rapporteur	Prof.	Université Dr. Tahar Moulay de Saida
4	Bendouma Doumi	Examineur	MCA	Université Dr. Tahar Moulay de Saida
5	Mokadem Allal	Examineur	MCA	Centre Universitaire d'El Bayadh
6	Djillali Bensaid	Examineur	MCA	Centre Universitaire d'AïnTémouchent

Année Universitaire 2017-2018

Thèse préparée au Laboratoire d'Etude Physico-Chimique – Université de Saida

# Dédicaces



*Ce travail est dédié à ceux et celles qui m'ont donné le goût de la recherche, et qui m'ont soutenu tout au long de mon parcours. **En** particulier je le dédié aux membres de ma famille présents ou partis :*

***À** la mémoire de mon défunt père(**Bakhaled**).*

***À** la plus belle créature que **Dieu** a créée sur terre ,,,*

***À** cet source de tendresse, de patience et de générosité,,,  
ma mère !(**Faci Yamina**)*

***À** ma femme qui a toujours était à mes côtés et à sa famille.*

***À** mes chères enfants **Rania, Ouissam, Abdelatif, Anes et Lamis.***

***À** mes frères et sœurs : **Mokhtar, Ali, Khéira et Halima,** ainsi que leurs enfants*

***Ce** manuscrit est dédié aussi à mes amis à l'université de Saida  
:**Benatia Mohamed, Marbouh Noredine, Bentayeb Abdelkader,**  
**Boukaaban Mohamed, Belabess Mouloud** et tous mes **Enseignants.***

***À** tous ceux qui, par un mot, m'ont donné la force de continuer ....*



## **Remerciements**

*Je remercie en premier lieu ALLAH (الله) le tout puissant qui m'a éclairé le bon chemin et de m'avoir accordé la puissance, la volonté et la santé pour terminer ce travail.*

*Ce travail de recherche a été réalisé au laboratoire d'étude physico-chimique du département de physique de l'université de Saida, sous la direction de Monsieur **Kadda Amara**, Directeur de Recherche. Je tiens à le remercier vivement, je lui rends un grand hommage pour les encouragements, les conseils, sa disponibilité tout au long de cette thèse, sa richesse de ses discussions (scientifiques ou autres), ses connaissances, sa profusion de ses idées et son écoute ont été essentiels. Il m'a transmis sa passion de la recherche. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.*

*Je remercie particulièrement mon Co-encadreur Monsieur **Mohammed El Keurti** Professeur à l'université de Saida pour, le soutien particulièrement efficace dans tous les moments. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.*

*Je remercie vivement le Prof **Lasri Boumediene** d'avoir accepté de présider le jury de ma soutenance de thèse. Merci aux Messieurs **Bendouma Doumi**, **Mokadem Allal**, **Djillali Bensaid** d'avoir accepté d'examiner mes travaux de recherche.*

*Mes remerciements s'adressent également à tous les collègues du laboratoire d'étude physico-chimique du département de physique de l'université de Saida.*

*Un grand merci à toute ma famille qui a toujours été présente lorsque j'en ai eu besoin.*

***Un grand merci à tous !***

Saida,

# Sommaire

<b>Dédicaces</b>	
<b>Remerciements</b>	
<b>Nomenclature</b>	
<b>Liste des tableaux</b>	
<b>Liste des figures</b>	
<b>Résumé</b>	<b>01</b>
<b>Abstract</b>	<b>01</b>
<b>Introduction générale</b>	<b>02</b>
<b>Chapitre I : Généralités sur les semi-conducteurs I<sub>2</sub>-II-IV-VI<sub>4</sub></b>	<b>08</b>
I-1. Bref historique de la technologie PV	08
I-1.1 Energie photovoltaïque et cellules photovoltaïques en couche mince	
I-1.1.1 Historique de l'énergie photovoltaïque	08
I-1.2 Principes de fonctionnement physique d'une cellule photovoltaïque	
I-1.2.1 Le spectre solaire	09
I-1.3 Les cellules photovoltaïques en couche mince	11
I-1.3.1 Différents matériaux développés pour les cellules en couches minces	11
I-1.3.1.1 Si amorphe	11
I-1.3.1.2 Tellure de cadmium (CdTe)	11
I-1.3.1.3 Matériaux chalcopyrites: CuInSe <sub>2</sub> (CIS) et CuInGaSe <sub>2</sub> (CIGS)	11
I-1.3.1.4 Matériaux Quaternaires à base de cuivre	
<b>Références</b>	<b>16</b>
I-2. Synthèse et fabrication de cellules solaires à base de semi-conducteur de type Cu <sub>2</sub> -II-IV-VI <sub>4</sub>	12
I-3 Conception théorique par mutation substitutionnel II-VI à I-III-VI <sub>2</sub> à I <sub>2</sub> -II-IV-VI <sub>4</sub>	13
I-3.1 Structure Cristalline	14
<b>Références</b>	<b>16</b>
<b>Chapitre II : Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)</b>	<b>18</b>
II-1. Formalisme de la mécanique quantique non-relativiste	19
II-1.1 Equation de Schrödinger	19
II-2. Principe de la Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)	22
II-2.1 Différents types de fonctionnelles	28
II-2.2 Approximation de la densité locale	28

II-2.3	Approximation du gradient généralisé	30
II-3.	Les Fonctionnelles GGA -PBEsol et TB-MBj	31
II-3.1	La fonctionnelle d'échange et corrélation PBEsol	31
II-3.1.1	Fonctionnelle GGA PBE	32
II-3.1.2	Fonctionnelle GGA PBEsol	33
II-3.1.3	La fonctionnelle de Tran et Blaha modifiée de Becke et Johnson	34
II-3.1.4	Une Becke et Johnson modifiée : le paramètre « c »	35
II-3.1.5	Une Becke et Johnson améliorée : le paramètre « e »	36
	<b>Références</b>	38
	<b>Chapitre III : La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)</b>	<b>40</b>
III-1.	La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)	43
III-3	Les avantages de la méthode LAPW par rapport à la méthode APW	45
III-3.2	La méthode LAPW+LO	45
III.3.3	La méthode APW+lo	46
III.2.4.	Le principe de la méthode FP-LAPW	47
III-4	Les Paramètres De Convergence	48
III-5	Les Propriétés structurelles	49
III-6	Les propriétés mécaniques	51
III-6.1	Cas d'un système Tétraogonal	53
III-6 .2	Cas d'un système Orthorhombique	55
III-7	propriétés électroniques	60
III-7.1	La Structure de bande	60
III-7.2	La densité d'états	65
III-8	Les Propriétés Optiques linéaires	66
III-8 .1	La réponse linéaire au champ électrique	67
III-9	La méthode de Tauc plot	69
	<b>Références</b>	70
	<b>Chapitre IV : Résultats et Discussion</b>	<b>72</b>
IV-1	Étude des propriétés structurales et élastiques	72
IV-1.2	Propriétés structurelles	73
IV-1.3	Calcul des Propriétés Elastiques	77
IV-2	Étude des propriétés électroniques	82
IV-1.1	Structure De Bandes	82
IV-1.2	Densité D'états (DOS)	86
IV-3	Étude des propriétés optiques	91
IV-3.1	La fonction diélectrique	91
IV-3.2	La réflectivité	97
IV-3.3	La fonction de perte d'énergie	100
IV-3.4	Le coefficient d'absorption optique	103
	<b>Conclusion générale et perspectives</b>	<b>109</b>
	<b>Références</b>	111

# Nomenclature

Abréviations les plus couramment utilisées :

**DFT** Théorie de la fonctionnelle de la densité (*Density Functional Theory*)  
**LDA** Approximation de la densité locale (*Local Density Approximation*)  
**LSDA** Approximation de la densité de spin locale (*Local Spin Density Approximation*)  
**GGA** Approximation du gradient généralisé (*Generalized Gradient Approximation*)  
**PBEsol** La fonctionnelle d'échange et corrélation (*Perdew Burke Ernzerhof*)  
**TB-mBJ** La fonctionnelle de Tran et Blaha modifiée de Becke et Johnson (*Tran-Blaha modified Becke-Johnson exchange potential approximation*)  
**APW** Onde plane augmentée (*Augmented Plane Wave*)  
**FP-LAPW** La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total  
**HSE06** La fonctionnelle hybride Heyd-Scuseria-Ernzerhof  
**DOS** Densité d'états (*Density of states*)  
**CMTS** Le composé  $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$ , **CMTSe** Le composé  $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$ , **CMTTe** Le composé  $\text{Cu}_2\text{MgSnTe}_4$   
 $\Omega$  Le volume de la cellule  
 $\varphi(\vec{r})$  est La fonction d'onde  
**ZB** Zone de Brillouin (*Brillouin zone*)  
 $R_{\text{mt}}$  Le rayon muffin-tin  
 $K_{\text{max}}$  Le plus grand vecteur  
 $E_{\text{xc}}$  Energie d'échange-corrélation (*Exchange-Correlation energy*)  
 $V_{\text{xc}}(\rho)$  Le potentiel d'échange-corrélation  
 $\rho_0(\mathbf{r})$  La densité électronique  
 $T_e^0$  L'énergie cinétique du système d'électrons  
**EOS** Equation d'état (*Equation of state*)  
 $B_0$  Module de compressibilité (*Bulk modulus*)  
 $B_0'$  Dérivée par rapport à la pression du module de compressibilité  
 $C_{ij}$  Les constantes élastiques  
 $B_V, B_R, B_{\text{VRH}}$  Les modules de compressibilités  
 $G_V, G_R, G_{\text{VRH}}$  Les modules de cisaillement (*Shear modulus*)  
**B/GL** L'indicateur de Pugh  
 $\sigma$  Le coefficient de poisson  
 $\lambda$  La constante de Lamé  
 $A^U$  L'indice d'anisotropie élastique  
 $E$  Module de Young (*Young Modulus*)  
 $\alpha$  Le coefficient d'absorption optique  
 $E_g$  Bande interdite (*Energy band gap*)  
 $V_0$  volume d'équilibre  
**WS** Phase Wurtzite-Stannite **ST** Phase stannite **KS** Phase kesterite **PMCA** Phase primitive-mixed  
CuAu

$E_F$  Energie de Fermi (*Fermienergy*)

TDOS/PDOS Densité d'états totale/partielle (*Total/Partial density of states*)

## LISTE DES TABLEAUX

2. 1	Résumé des différents paramétrages de <i>c</i> .	37
4. 1	Paramètres structuraux d'équilibre ( $a$ (Å), $b/a$ , $c/a$ , volume d'équilibre /f.u. ( $V_0(\text{Å}^3)$ ) et positions atomiques), module de compressibilité ( $B$ ) et sa dérivée par rapport à la pression( $B'$ )du composé CMTS	75
4. 2	Paramètres structuraux d'équilibre ( $a$ (Å), $b/a$ , $c/a$ , volume d'équilibre /f.u. ( $V_0(\text{Å}^3)$ ) et positions atomiques), module de compressibilité ( $B$ ) et sa dérivée par rapport à la pression( $B'$ )du composé CMTSe	76
4. 3	Paramètres structuraux d'équilibre ( $a$ (Å), $b/a$ , $c/a$ , volume d'équilibre /f.u. ( $V_0(\text{Å}^3)$ ) et positions atomiques), module de compressibilité ( $B$ ) et sa dérivée par rapport à la pression( $B'$ )du composé CMTTe	77
4. 4	Constantes élastiques calculées ( $C_{ij}$ , en GPa) et paramètres élastiques pour CMTS en quatre phases modules de compressibilités ( $B_V$ , $B_R$ , $B_{VRH}$ enGPa), modules de cisaillement ( $G_V$ , $G_R$ , $G_{VRH}$ en GPa), indicateur de Pugh ( $B/G$ ), les modules de Young ( $E$ , en GPa), le ratio de Poisson ( $\sigma$ ), la constante de Lamé ( $\lambda$ , en GPa), les indices d'anisotropie élastique ( $A^U$ ).	78
4. 5	Constantes élastiques calculées ( $C_{ij}$ , en GPa) et paramètres élastiques pour CMTSe en quatre phases modules de compressibilités ( $B_V$ , $B_R$ , $B_{VRH}$ enGPa), modules de cisaillement ( $G_V$ , $G_R$ , $G_{VRH}$ en GPa), indicateur de Pugh ( $B/G$ ), les modules de Young ( $E$ , en GPa), le ratio de Poisson ( $\sigma$ ), la constante de Lamé ( $\lambda$ , en GPa), les indices d'anisotropie élastique ( $A^U$ ).	79
4. 6	Constantes élastiques calculées ( $C_{ij}$ , en GPa) et paramètres élastiques pour CMTTe en quatre phases modules de compressibilités ( $B_V$ , $B_R$ , $B_{VRH}$ enGPa), modules de cisaillement ( $G_V$ , $G_R$ , $G_{VRH}$ en GPa), indicateur de Pugh ( $B/G$ ), les modules de Young ( $E$ , en GPa), le ratio de Poisson ( $\sigma$ ), la constante de Lamé ( $\lambda$ , en GPa), les indices d'anisotropie élastique ( $A^U$ ).	80
4. 7	Les différents gaps de $\text{Cu}_2\text{MgSnX}_4$ dans différentes phases	90

# LISTE DES FIGURES

## Chapitre -I-

1.1	<i>Evolution de la production d'électricité (en mégawatts) PV depuis 2000</i>	09
1.2	<i>(a) Spectres solaires AM0 et AM1.5G (b) Flux de photons en fonction de leurs énergies</i>	09
1.3	<i>Génération d'une paire électron-trou</i>	10
1.4	<i>Mutation de substitution d'élément de semi-conducteurs binaire II-VI à ternaire I-III-VI<sub>2</sub> et composés semi-conducteurs quaternaire I<sub>2</sub>-II-IV-VI<sub>4</sub></i>	14
1.5	<i>Structures cristallines de Cu<sub>2</sub>MgSnX<sub>4</sub> en quatre phases (a) KS, (b) ST, (c) PMCA et (d, d') WS.</i>	15

## Chapitre -III-

3.1	<i>Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.</i>	40
3.2	<i>Bandes de valence, bandes de conduction, bande interdite et le niveau de Fermi.</i>	61
3.3	<i>Relation entre la position des bandes d'énergies et le niveau de Fermi donnant un métal, semi-conducteur ou un isolant.</i>	62
3.4	<i>les points de haute symétrie (W, Γ, X et L) qui sont jointées per les points Δ et Δ</i>	63
3.5	<i>Représentation graphique de la première Zone de Brillouin, (a) tétragonale (I<math>\bar{4}</math>, I<math>\bar{4}2m</math>) et (b) tétragonale (P<math>\bar{4}2m</math>)</i>	64
3.6	<i>Représentation graphique de la première Zone de Brillouin, orthorhombique (Pmn<sub>21</sub>)</i>	65

## Chapitre -IV-

4.1	<i>La variation de l'énergie totale en fonction du (a) nombre de points spéciaux k et (b) <math>R_{mt} \times K_{max}</math> pour CMTS avec les paramètres structuraux expérimentaux.</i>	73
4.2	<i>La variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé CMTS pour quatre phases KS, ST, PMCA et WS, est calculée en utilisant GGA-PBEsol</i>	74
4.3	<i>La variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé CMTS pour quatre phases KS, ST, PMCA et WS, est calculée en utilisant GGA-PBEsol</i>	74
4.4	<i>La variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé CMTT pour quatre phases KS, ST, PMCA et WS, est calculée en utilisant GGA-PBEsol</i>	75
4.5	<i>Les structures de bande le long des directions principales de haute symétrie dans la zone de Brillouin de Cu<sub>2</sub>MgSnS<sub>4</sub> dans les phases (a) KS, (b) ST, (c) PMCA, et (d) WS respectivement.</i>	83
4.6	<i>Les structures de bande le long des directions principales de haute symétrie dans la zone de Brillouin de Cu<sub>2</sub>MgSnSe<sub>4</sub> dans les phases (a) KS, (b) ST, (c) PMCA, et (d) WS respectivement.</i>	84
4.7	<i>Les structures de bande le long des directions principales de haute symétrie dans la zone de Brillouin de Cu<sub>2</sub>MgSnTe<sub>4</sub> dans les phases (a) KS, (b) ST, (c) PMCA, et (d) WS respectivement.</i>	85
4.8	<i>Densité d'états du Cu<sub>2</sub>MgSnS<sub>4</sub> dans les phases (a) KS, (b) ST, (c) PMCA, et (d) WS respectivement, avec l'approximation GGA-PBEsol et la correction mBJ, le niveau de Fermi est situé à 0eV.</i>	87
4.9	<i>Densité d'états du Cu<sub>2</sub>MgSnSe<sub>4</sub> dans les phases (a) KS, (b) ST, (c) PMCA, et (d) WS respectivement, avec l'approximation GGA-PBEsol et la correction mBJ, le</i>	

	<i>niveau de Fermi est situé à 0eV.</i>	88
<b>4.10</b>	<i>Densité d'états du <math>\text{Cu}_2\text{MgSnTe}_4</math> dans les phases (a) KS, (b) ST, (c) PMCA, et (d) WS respectivement, avec l'approximation GGA-PBEsol et la correction mBJ, le niveau de Fermi est situé à 0eV.</i>	91
<b>4.11</b>	<i>Les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique pour CMTS dans les phases (a) KS, (b) ST et (c) WS selon les directions cristallographiques.</i>	92
<b>4.12</b>	<i>Les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique pour CMTSe dans les phases (a) KS, (b) ST et (c) WS selon les directions cristallographiques.</i>	93
<b>4.13</b>	<i>Les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique pour CMTTe dans les phases (a) KS, (b) ST et (c) WS selon les directions cristallographiques.</i>	94
<b>4.14</b>	<i>La réflectivité pour CMTS dans les phases (a) KS, (b) ST et (c) WS selon les directions cristallographiques.</i>	98
<b>4.15</b>	<i>La réflectivité pour CMTSe dans les phases (a) KS, (b) ST et (c) WS selon les directions cristallographiques.</i>	99
<b>4.16</b>	<i>La réflectivité pour CMTTe dans les phases (a) KS, (b) ST et (c) WS selon les directions cristallographiques.</i>	100
<b>4.17</b>	<i>La perte d'énergie pour CMTS dans les phases (a) KS, (b) ST et (c) WS selon les directions cristallographiques.</i>	101
<b>4.18</b>	<i>La perte d'énergie pour CMTSe dans les phases (a) KS, (b) ST et (c) WS selon les directions cristallographiques.</i>	102
<b>4.19</b>	<i>La perte d'énergie pour CMTTe dans les phases (a) KS, (b) ST et (c) WS selon les directions cristallographiques.</i>	103
<b>4.20</b>	<i>Le coefficient d'absorption optique pour CMTS dans les phases (a) KS, (b) ST et (c) WS selon les directions cristallographiques.</i>	105
<b>4.21</b>	<i>Le coefficient d'absorption optique pour CMTSe dans les phases (a) KS, (b) ST et (c) WS selon les directions cristallographiques.</i>	106
<b>4.22</b>	<i>Le coefficient d'absorption optique pour CMTTe dans les phases (a) KS, (b) ST et (c) WS selon les directions cristallographiques.</i>	107
<b>4.23</b>	<i>La détermination du gap optique du composé CMTS, en utilisant TB-mBJ dans les phases KS, ST, et WS par Tauc plot.</i>	108
<b>4.24</b>	<i>La détermination du gap optique du composé CMTSe, en utilisant TB-mBJ dans les phases KS, ST, et WS par Tauc plot.</i>	109
<b>4.25</b>	<i>La détermination du gap optique du composé CMTTe, en utilisant TB-mBJ dans les phases KS, ST, et WS par Tauc plot.</i>	109

## RESUMÉ

Les propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des composés  $\text{Cu}_2\text{MgSnX}_4$  ( $X = \text{S, Se, Te}$ ) dans quatre phases cristallines (Wurtzite–Stannite (WS), stannite (ST), kesterite (KS) et CuAu (PMCA) primitif) sont étudiées en utilisant la Théorie de la densité fonctionnelle dans le cadre de la méthode FP-LAPW + lo dans une approximation de gradient généralisée basée sur Perdew 2008 functional (GGA-PBEsol). Pour chaque phase, les paramètres structuraux, le module de compressibilité et sa dérivée par rapport à la pression sont calculés. La stabilité relative de ces phases est également discutée. En effet, les constantes élastiques ont été calculées afin d'étudier la stabilité mécanique de toutes les phases. En outre, le facteur d'anisotropie, le module de cisaillement, le module de Young, le coefficient de Lamé et le rapport de Poisson ont été estimés à partir des constantes élastiques monocristallines calculées. Pour la structure de bandes, la densité d'états et les propriétés optiques, les effets d'échange et de corrélation ont été traités par le potentiel de Becke–Johnson modifié par Tran–Blaha pour donner une meilleure description des gaps et des spectres optiques. Les résultats obtenus sont comparés aux données expérimentales disponibles et à d'autres calculs théoriques.

## ABSTRACT

The structural, electronic, elastic and optical properties of  $\text{Cu}_2\text{MgSnX}_4$  ( $X = \text{S, Se, Te}$ ) compounds in four crystalline phases (the Wurtzite–Stannite (WS), stannite (ST), kesterite (KS) and primitive–mixed CuAu (PMCA)) are investigated using the functional density theory in the framework of FP-LAPW+lo method within generalized gradient approximation based on Perdew 2008 functional (GGA-PBEsol). For each phase, the structural parameters, bulk modulus and its pressure derivative are calculated. The relative stability of these phases is also discussed. In addition, the elastic constants have been calculated in order to investigate the mechanical stability of all phases. Moreover, anisotropy factor, shear modulus, Young's modulus, Lamé's coefficient and Poisson's ratio have been estimated from the calculated single crystalline elastic constants. For the band structure, the density of states and optical properties the exchange and correlation effects were treated by the Tran–Blaha modified Becke–Johnson

potential to give a better description of the band-gap energies and optical spectra. The obtained results are compared with available experimental data and to other theoretical calculations.

## *Introduction générale*

Grâce aux énormes progrès de la technologie moderne des ordinateurs, il a été possible de mener des études théoriques permettant une bonne description des phases solides, de leurs structures électroniques et de leurs propriétés élastiques au moyen de méthodes *ab-initio*. Les atouts de ces méthodes sont leurs prédictibilités et la possibilité de pouvoir traiter à priori n'importe quel élément et d'atteindre des zones thermodynamiques inaccessibles à l'expérience, et elles ont parfois pu remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables en laboratoire.

Les semi-conducteurs chalcogénures quaternaires de type ( $I_2-II-IV-VI_4$ ) ont attiré une attention croissante ces dernières années en raison de leur large variété de compositions possibles et par conséquent, divers propriétés potentiellement intéressantes pour les applications technologiques, tel que dans les semi-conducteurs ajustables [1-4], photovoltaïques [1,5,6], spintronics[7,8], optique non linéaire [9,10] et thermoélectrique [2,11,12]. Ces composés peuvent être considérés comme dérivés des chalcogénures binaires II-VI de structure Zinblende (ZB) où Wurtzite (WZ) à travers les substitutions croisées séquentielles de cations [13-15]. A partir de leur différence aux niveaux de leurs matrices (réseaux) anioniques, toutes les structures dérivées peuvent être divisées en deux classes, c'est-à-dire des dérivés ZB et des dérivés WZ. Bien que la charge locale autour de chaque anion satisfasse toujours la règle de l'octet dans la conception des composés  $I_2-II-IV-VI_4$  par substitution d'élément, les mutations vers les structures quaternaires n'affectent pas le réseau tétraédrique de ZB ou WZ. Ces structures peuvent avoir une variété de schémas d'ordre cationiques avec différents groupes d'espace. Parmi ces structures cristallines, cinq structures principales ont été rapportées avec des cellules primitifs minimales et des énergies minimales, [14,15] à savoir la stannite (ST), la kesterite (KS), mixte primitive de type CuAu (PMCA), wurtzite-stannite (WS) et wurtzite-kesterite (WK). Les composés de

chalcogénure quaternaire à base de cuivre,  $\text{Cu}_2\text{-II-IV-VI}_4$ , peuvent être conçus pour  $\text{II} = \text{Zn, Cd, Hg, Mg, Ca, Sr, Ba}$ ,  $\text{IV} = \text{Si, Ge, Sn, Ti, Zr, Hf}$ , et  $\text{VI} = \text{S, Se, Te}$ . En effet, beaucoup d'entre eux ont été proposés théoriquement ou expérimentalement [16-26].

Récemment, les nanocristaux  $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$  (CMTS) ont été synthétisés par des méthodes d'injection chaudes, où il a été constaté que ce composé cristallise dans la structure tétragonale (KS) groupe d'espace  $I\bar{4}$ [27]. Dans le même travail, le gap optique de ce composé a été mesuré par spectroscopie d'absorption UV-vis donnant une valeur de 1,63 eV, ce qui convient aux applications dans le domaine des cellules photovoltaïques [27]. Il a été également synthétisé sous forme de films minces par une nouvelle méthode de co-pulvérisation ultrasonique, où la caractérisation a montré que sa structure est tétragonale et le gap optique mesuré est de 1,76 eV [28]. Le composé  $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$  (CMTSe) a été synthétisé sous forme de poudre par réaction à l'état solide, il cristallise dans la structure tétragonale (ST) désordonnée (G.S.  $:I\bar{4}2m$ ), avec Cu dans 4d ; Mg / Sn dans 2a ; Mg / Sn en 2b ; Se en 8iet présente un gap optique de 1,7 eV [29]. Plus récemment, les effets induits par la substitution de Zn dans  $\text{Cu}_2\text{ZnSnX}_4$  ( $\text{X} = \text{S}$  et  $\text{Se}$ ) ont été étudiés en utilisant des calculs de premiers principes et en les combinant avec l'approximation de l'énergie d'échange et de corrélation par la fonctionnelle hybride Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE06) [30], ces derniers donnent des valeurs de gaps fondamentaux de 1.80 et 1.16 eV pour les composés CMTS et CMTSe respectivement [31]. Le manque des données physiques pour les composés CMTS et CMTSe et l'absence de celles du composé  $\text{Cu}_2\text{MgSnTe}_4$  (CMTTe) dans la littérature, nous ont motivé à étudier leurs propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques dans les structures KS (groupe d'espace  $I\bar{4}$ ), ST (groupe d'espace  $I\bar{4}2m$ ) PMCA (groupe d'espace  $P\bar{4}2m$ ) et WS (espace groupe  $Pmn_{21}$ ), où les trois premières structures ont des cellules unitaires tétragonales tandis que celle de la dernière est orthorhombique.

Par conséquent, dans cette thèse, nous présentons les résultats de calculs effectués au moyen de la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées à potentiel total, avec orbitales locales (FP-LAPW+lo) dans l'approximation du gradient généralisé basé sur la fonctionnel (GGA-PBEsol) [32]. En outre, la densité d'états, la structure de bandes et les propriétés optiques ont été obtenues en utilisant le potentiel modifié de Becke-Johnson (TB-mBJ) [33, 34], ce qui permet de mieux décrire les gaps énergétiques et les spectres optiques.

Afin de familiariser le lecteur avec les chalcogénures, nous présenterons dans le chapitre (1) un Bref historique des technologies photovoltaïques ainsi que des généralités sur les semi-conducteurs I<sub>2</sub>-II-IV-VI<sub>4</sub>.

Dans le chapitre (2) 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 résultats obtenus.

Dans le chapitre (3) est consacré à la méthode ab-initio (FP-LAPW) qui va nous permettre de faire l'étude des propriétés de l'alliage quaternaire.

Le chapitre (4) résume nos résultats, leurs interprétations ainsi qu'une comparaison avec certains travaux théoriques et expérimentaux disponibles dans la littérature. Celui-ci est scindé en trois parties à savoir la partie propriété structurel et élastiques, électroniques et optiques. Enfin nous avons terminé cette étude par une conclusion générale qui résume l'essentiel des points abordés et les résultats les plus intéressants, et quelques perspectives.

# Références

- [1] Ford, G. M., Guo, Q., Agrawal, R., & Hillhouse, H. W. (2011). Earth Abundant Element  $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_4$  Nanocrystals for Tunable Band Gap Solar Cells: 6.8% Efficient Device Fabrication. *Chemistry of Materials*, 23(10), 2626-2629.
- [2] Shi, X. Y., Huang, F. Q., Liu, M. L., & Chen, L. D. (2009). Thermoelectric properties of tetrahedrally bonded wide-gap stannite compounds  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{In}_x\text{Se}_4$ . *Applied Physics Letters*, 94(12), 122103.
- [3] McCabe, G. H., Fries, T., Liu, M. T., Shapira, Y., Ram-Mohan, L. R., Kershaw, R., ... & McNiff, E. J. (1997). Bound magnetic polarons in p-type  $\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{SnS}_4$ . *Physical Review B*, 56(11), 6673.
- [4] Honig, E., Shen, H. S., Yao, G. Q., Doverspike, K., Kershaw, R., Dwight, K., & Wold, A. (1988). Preparation and characterization of  $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeS}_4$ . *Materials research bulletin*, 23(3), 307-312.
- [5] Guo, Q., Ford, G. M., Yang, W. C., Walker, B. C., Stach, E. A., Hillhouse, H. W., & Agrawal, R. (2010). Fabrication of 7.2% efficient CZTSSe solar cells using CZTS nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society*, 132(49), 17384-17386.
- [6] Goetzberger, A., Hebling, C., & Schock, H. W. (2003). Photovoltaic materials, history, status and outlook. *Materials Science and Engineering :R: Reports*, 40(1), 1-46.
- [7] Medina, S., Bouhafs, B., & Ruterana, P. (2014). Half metallic properties of the quaternary  $\text{CuFe}_2\text{GaSe}_4$  chalcogenide compound. *Computational Materials Science*, 85, 159-163.
- [8] Ghosh, A., Thangavel, R., & Rajagopalan, M. (2014). First-principles study of structural stability and optical properties of  $\text{Cu}_2\text{XSnY}_4$  (X= Fe, Co, Ni; Y= S, Se) for photovoltaic applications. *Energy and Environment Focus*, 3(2), 142-151.
- [9] Levenco, S., Dumcenco, D., Huang, Y. S., Arushanov, E., Tezlevan, V., Tiong, K. K., & Du, C. H. (2011). Polarization-dependent electrolyte electroreflectance study of  $\text{Cu}_2\text{ZnSiS}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$  single crystals. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(25), 7105-7108.
- [10] Li, Y., Fan, W., Sun, H., Cheng, X., Li, P., & Zhao, X. (2011). Electronic, optical and lattice dynamic properties of the novel diamond-like semiconductors  $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$  and  $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ . *Journal of Physics: Condensed Matter*, 23(22), 225401.
- [11] Liu, M. L., Chen, I. W., Huang, F. Q., & Chen, L. D. (2009). Improved Thermoelectric Properties of Cu-Doped Quaternary Chalcogenides of  $\text{Cu}_2\text{CdSnSe}_4$ . *Advanced Materials*, 21(37), 3808-3812.
- [12] Sevik, C., & Çağın, T. (2010). Ab initio study of thermoelectric transport properties of pure and doped quaternary compounds. *Physical Review B*, 82(4), 045202.
- [13] Hirai, T., Kurata, K., & Takeda, Y. (1967). Derivation of new semiconducting compounds by cross substitution for group IV semiconductors, and their semiconducting and thermal properties. *Solid-State Electronics*, 10(10), 975-981.

- [14] Chen, S., Gong, X. G., Walsh, A., & Wei, S. H. (2009). Electronic structure and stability of quaternary chalcogenide semiconductors derived from cation cross-substitution of II-VI and I-III-VI<sub>2</sub> compounds. *Physical Review B*, 79(16), 165211.
- [15] Chen, S., Walsh, A., Luo, Y., Yang, J. H., Gong, X. G., & Wei, S. H. (2010). Wurtzite-derived polytypes of kesterite and stannite quaternary chalcogenide semiconductors. *Physical Review B*, 82(19), 195203.
- [16] Hersh, P. A. (2007). Wide band gap semiconductors and insulators: synthesis, processing and characterization. Oregon State University.
- [17] Wang, X., Li, J., Zhao, Z., Huang, S., & Xie, W. (2012). Crystal structure and electronic structure of quaternary semiconductors Cu<sub>2</sub>ZnTiSe<sub>4</sub> and Cu<sub>2</sub>ZnTiS<sub>4</sub> for solar cell absorber. *Journal of Applied Physics*, 112(2), 023701.
- [18] Wang, C., Chen, S., Yang, J. H., Lang, L., Xiang, H. J., Gong, X. G., ... & Wei, S. H. (2014). Design of I<sub>2</sub>-II-IV-VI<sub>4</sub> semiconductors through element substitution: the thermodynamic stability limit and chemical trend. *Chemistry of Materials*, 26(11), 3411-3417.
- [19] Mitzi, D. B., Gunawan, O., Todorov, T. K., Wang, K., & Guha, S. (2011). The path towards a high-performance solution-processed kesterite solar cell. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(6), 1421-1436.
- [20] Chen, S., Gong, X. G., Duan, C. G., Zhu, Z. Q., Chu, J. H., Walsh, A., ... & Wei, S. H. (2011). Band structure engineering of multinary chalcogenide topological insulators. *Physical Review B*, 83(24), 245202.
- [21] Zhang, Y., Yuan, X., Sun, X., Shih, B. C., Zhang, P., & Zhang, W. (2011). Comparative study of structural and electronic properties of Cu-based multinary semiconductors. *Physical Review B*, 84(7), 075127.
- [22] Ocheretova, V. A., Parasyuk, O. V., Fedorchuk, A. O., & Khyzhun, O. Y. (2015). Electronic structure of Cu<sub>2</sub>CdGeSe<sub>4</sub> single crystal as determined from X-ray spectroscopy data. *Materials Chemistry and Physics*, 160, 345-351.
- [23] Chen, D., & Ravindra, N. M. (2013). Electronic and optical properties of Cu<sub>2</sub>ZnGeX<sub>4</sub> (X= S, Se and Te) quaternary semiconductors. *Journal of Alloys and Compounds*, 579, 468-472.
- [24] Himmrich, M., & Haeuseler, H. (1991). Far infrared studies on stannite and wurtzstannite type compounds. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 47(7), 933-942.
- [25] Yong-Sheng, C., Ying-Jun, W., Rui, L., Jin-Hua, G., Jing-Xiao, L., & Shi-E, Y. (2012). Preparing Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> films using the co-electro-deposition method with ionic liquids. *Chinese Physics B*, 21(5), 058801.
- [26] Li, Y. M., Qiu, L. X., Ding, Z. H., Li, Y. F., Yao, B., Xiao, Z. Y., & Zhu, P. W. (2016). High-Pressure Preparation of High-Density Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> Materials Supported by the National Natural Science Foundation of China under Grant Nos 10874178, 11074093, 61205038 and 11274135, the National Found for Fostering Talents of Basic Science under Grant No J1103202, the Ph. D.

- [27] Wei, M., Du, Q., Wang, R., Jiang, G., Liu, W., & Zhu, C. (2014). Synthesis of New Earth-abundant Kesterite  $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$  Nanoparticles by Hot-injection Method. *Chemistry Letters*, 43(7), 1149-1151.
- [28] Guo, Y., Cheng, W., Jiang, J., Zuo, S., Shi, F., & Chu, J. (2016). The structural, morphological and optical–electrical characteristic of  $\text{Cu}_2\text{XSnS}_4$  (X: Cu, Mg) thin films fabricated by novel ultrasonic co-spray pyrolysis. *Materials Letters*, 172, 68-71.
- [29] Pavan Kumar, V., Guilmeau, E., Raveau, B., Caignaert, V., & Varadaraju, U. V. (2015). A new wide band gap thermoelectric quaternary selenide  $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$ . *Journal of Applied Physics*, 118(15), 155101.
- [30] Heyd, J., Scuseria, G. E., & Ernzerhof, M. (2003). Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential. *The Journal of Chemical Physics*, 118(18), 8207-8215.
- [31] Zhong, G., Tse, K., Zhang, Y., Li, X., Huang, L., Yang, C., ... & Xiao, X. (2016). Induced effects by the substitution of Zn in  $\text{Cu}_2\text{ZnSnX}_4$  (X= S and Se). *Thin Solid Films*, 603, 224229.
- [32] Perdew, J. P., Ruzsinszky, A., Csonka, G. I., Vydrov, O. A., Scuseria, G. E., Constantin, L. A., ... & Burke, K. (2008). Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces. *Physical Review Letters*, 100(13), 136406.
- [33] Tran, F., & Blaha, P. (2009). Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential. *Physical review letters*, 102(22), 226401.
- [34] Koller, D., Tran, F., & Blaha, P. (2012). Improving the modified Becke-Johnson exchange potential. *Physical Review B*, 85(15), 155109.

# Chapitre I

## Généralités sur les semi-conducteurs I<sub>2</sub>-II-IV-VI<sub>4</sub>

### I-1. Bref historique de la technologie PV

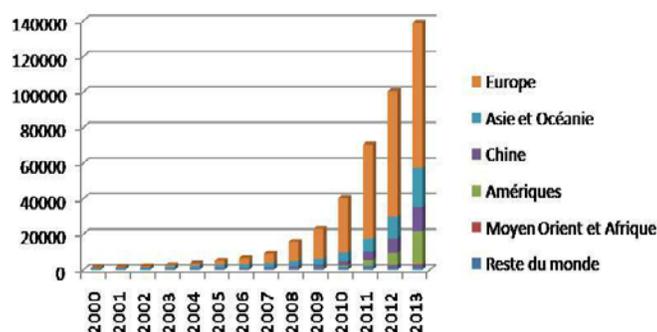
#### I-1.1 Energie photovoltaïque et cellules photovoltaïques en couche mince

##### I-1.1.1 Historique de l'énergie photovoltaïque

L'effet photoélectrique a été découvert en 1839 par Alexandre Edmond Becquerel et son père Henri Becquerel, lauréat du prix Nobel de physique en 1903 [1]. En 1883, Charles Fritts développa la première cellule fonctionnelle. Il est basé sur le sélénium et l'or. Il a un rendement d'environ 1% [2].

En 1954, Gerald Pearson, Daryl Chapin et Calvin Fuller ont créé la première cellule photovoltaïque (PV) à base de silicium avec un rendement intéressant de 6% [3]. Quelques années plus tard, la conquête spatiale a commencé. C'est ce dernier qui permettra enfin de développer l'énergie photovoltaïque. En effet, les panneaux solaires dans l'espace, autonomes et constamment sous l'éclairage étaient une source d'énergie bien adaptée pour alimenter des satellites.

Enfin, depuis les années 2000, la pénurie possible de matériaux fossiles et les efforts visant à limiter le réchauffement climatique ont contribué à l'évolution des technologies PV, ce qui les rend de plus en plus concurrentiel. La production mondiale d'électricité PV est passée de moins de 2000 mégawatts en 2000 à près de 140000 en 2013 (figure 1). En conséquence, la production a augmenté de 70 fois en moins de 15 ans [4]. Plus de la moitié de la production est réalisée en Europe notamment sous l'impulsion de l'Allemagne. Malgré ce développement rapide, la part de l'électricité PV mondiale ne représente encore aujourd'hui que 0,5 % de la totalité de l'électricité mondiale [5]. Il est donc nécessaire que la recherche progresse en particulier dans le domaine des matériaux afin d'améliorer l'efficacité des conversions et de réduire les coûts de fabrication des cellules.

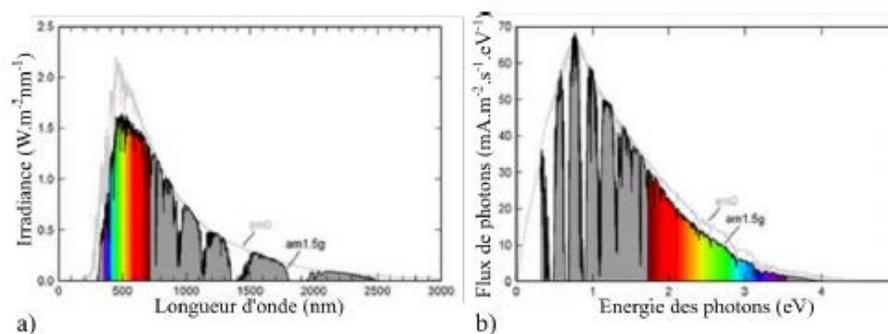


*Figure. 1.1 – Evolution de la production d'électricité (en mégawatts) PV depuis 2000*

## I-1.2 Principes de fonctionnement physique d'une cellule photovoltaïque

### I-1.2.1 Le spectre solaire

Une cellule PV est un dispositif qui convertit la lumière qu'elle reçoit en électricité. Il doit donc consister en au moins un matériau capable d'absorber les photons composant le spectre lumineux. Le spectre solaire est représenté à la figure 2a. La notation AM0 correspond au spectre solaire en dehors de l'atmosphère terrestre. Il correspond au spectre AM0 moins les photons absorbés lors le passage dans l'atmosphère.



*Figure. 1.2(a) Spectres solaires AM0 et AM1.5G (b) Flux de photons en fonction de leurs énergies*

Le flux de photons correspondant au spectre solaire AM1.5 G est présenté sur la Figure. 2b (Les longueurs d'onde des photons sont converties en énergie sur l'axe des abscisses). Le flux de photons est un paramètre très important car, en théorie, un photon absorbé par la cellule PV

gène un électron et donc le photocourant. Ainsi, le photocourant, paramètre clef du rendement de la cellule photovoltaïque, est directement proportionnel au flux de photons.

### 1.1.2.2 Interaction rayonnement-matière

Pour pouvoir interagir avec la matière, un photon doit présenter une énergie supérieure à la largeur de bande interdite du matériau. Dans les cellules PV, le matériau absorbant est généralement un matériau de type semi-conducteur (SC). Les SC sont des matériaux dont la largeur de bande interdite est inférieure à 3 eV. Un photon va exciter un électron de la bande de valence qui va migrer dans la bande de conduction. Un trou va se créer dans la bande de valence. Ce phénomène est appelé génération d'une paire électron-trou (Figure 3).

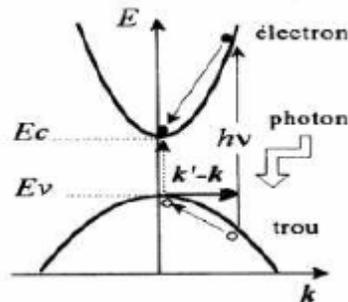


Figure 1.3 – Génération d'une paire électron-trou

Suivant la largeur de la bande interdite  $E_g$  du SC, on distingue 3 possibilités :

- Si  $E_{\text{photon}} < E_g$ : aucune interaction, les photons sont transmis.
- Si  $E_{\text{photon}} = E_g$ : énergie transférée à l'électron qui va migrer dans la bande de conduction : génération d'une paire électron-trou.
- Si  $E_{\text{photon}} > E_g$ : génération d'une paire électron-trou + excès d'énergie perdu par thermalisation.

Ainsi pour absorber un maximum de photons du spectre lumineux, un SC avec un gap très petit serait l'idéal. Cependant, la tension de sortie de la photopile est directement proportionnelle à la valeur du gap donc il est nécessaire de faire un compromis pour ne pas trop abaisser cette valeur. En général, le gap des matériaux SC utilisés dans les cellules PV est compris entre 1 et 1,8 eV.

### I-1.3 Les cellules photovoltaïques en couche mince

Pour rappel, la grande majorité (plus de 85% du marché) des cellules actuellement commercialisées sont basées sur le silicium et appelées cellules de première génération. Le silicium est un matériau à gap indirect, l'absorbeur ayant une épaisseur de l'ordre de 300  $\mu\text{m}$ . La probabilité d'absorption d'un photon est beaucoup plus forte dans les SC à gap direct que dans les SC à gap indirect car elle implique seulement deux particules, un photon et un électron. Cette propriété des SC à gap direct permet de réduire considérablement l'épaisseur des matériaux absorbants à des épaisseurs de l'ordre d'un micromètre. Les cellules PV basées sur des absorbeurs de faible épaisseur gap direct SC ou des cellules PV en couches minces sont ainsi appelées cellules solaires à couches minces.

#### I-1.3.1 Différents matériaux développés pour les cellules en couches minces

**I-1.3.1.1 Si amorphe** Le silicium amorphe est un matériau dont le comportement peut être assimilé à celui d'un matériau à gap direct contrairement au silicium cristallin des cellules PV de première génération. Les cellules PV basées sur le silicium amorphe sont les cellules les moins chères sur le marché, mais l'efficacité de conversion théorique est d'environ 25% faible. À l'heure actuelle, le record est de 10,7% [6].

**I-1.3.1.2 Tellure de cadmium (CdTe)** La société First Solar est la principale productrice de cellule PV basé sur CdTe. Une performance record de 21,5% a été réalisée en février 2015 [7]. Cependant, la présence de cadmium, qui est un matériau toxique, et la rareté du tellure, risquent de limiter fortement son développement malgré un rendement très intéressant.

**I-1.3.1.3 Matériaux chalcopyrites :  $\text{CuInSe}_2$ (CIS) et  $\text{CuInGaSe}_2$ (CIGS)** Le matériau CIS avec un gap de 1 eV est un matériau très prometteur pour la conversion PV. De plus, la substitution partielle des atomes d'indium par des atomes de gallium permet d'augmenter la valeur du gap à 1,7 eV. Le rendement record obtenu avec un matériau de type CIGS est de 21,7% [8].

**I-1.3.1.4 Matériaux Quaternaires à base de cuivre :** Actuellement, les cellules solaires à couche mince les plus performantes au niveau de la cellule ainsi que du module sont fabriquées en utilisant les absorbeur  $\text{Cu}(\text{Ga},\text{In})\text{Se}$  . Malgré une efficacité supérieure, le  $\text{Cu}(\text{Ga},\text{In})\text{Se}_2$  et le CdTe semblent ne pas être adapté pour une éventuelle production à l'échelle de térawatt ou de

petawatt en raison du coût et / ou de la rareté des métaux bruts Cd, Ga et In. Notez que Ga et In sont des métaux assez coûteux, environ 100 fois plus chers que Cu, Zn et Mg. Par conséquent, un défi majeur pour la technologie photovoltaïque à couche mince est de développer des matériaux composés d'éléments abondants et non toxiques terrestres.

CZTS est un absorbeur de cellules solaires émergents, qui est très similaire aux semi-conducteurs chalcopyrite, tels que  $\text{CuGaSe}_2$ ,  $\text{CuInSe}_2$  et  $\text{Cu}(\text{Ga},\text{In})\text{Se}_2$ , mais ne contient que des éléments non toxiques et abondants dans la croûte terrestre et possède un gap directe quasi optimal de  $E_g \sim 1,5$  eV avec des coefficients d'absorption optique élevés. Le fait que CZTS soit isoélectronique à ces derniers signifie que plusieurs de ses propriétés matérielles (par exemple, la structure cristalline et les propriétés tensorielles) sont très similaires aux semi-conducteurs chalcopyrites. Cela promet que les mêmes méthodes de préparation peuvent être utilisées. En effet, des dispositifs photovoltaïques ont été préparés avec succès [9-11] avec les mêmes conceptions, structures et traitements de ceux des cellules solaires chalcopyrite. D'autre part, le CMTS, résultant de la substitution de Zn par Mg dans le CZTS qui a été récemment synthétisé [12] avec un gap direct de 1.63 eV peut être une autre alternative exploitable.

## I-2 Synthèse et fabrication de cellules solaires à base de semi conducteur de type $\text{Cu}_2\text{-II-IV-VI}_4$

Depuis les années 60, certains semi-conducteurs  $\text{I}_2\text{-II-IV-VI}_4$  incluant  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  ont été synthétisés par différents groupes [13-19]. En 1988, Ito et Nakazawa ont synthétisé des films minces  $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$  et  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  type-p avec une orientation (112) et fabriqué une cellule photovoltaïque de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  avec une tension en circuit ouvert de 165 mV [20]. En 1996, Katagiri et al. ont fabriqué une cellule solaire à couche mince  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  avec une structure de  $\text{ZnO: Al / CdS / CZTS / Mo / SLG}$  et ont signalé une tension de circuit ouvert de 400 mV et une efficacité de conversion d'énergie de 0,66% [21]. En 1997, Friedlmeier et al. ont rapporté la préparation de la cellule solaire  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  avec 2,3% d'efficacité énergétique et la cellule  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  avec une efficacité de 0,6% [22]. Ensuite, dans les 10 années suivantes, l'efficacité a augmenté de façon constante, et jusqu'en 2009, une efficacité atteignant les 6,7% avait été réalisée par Katagiri et al. [21].

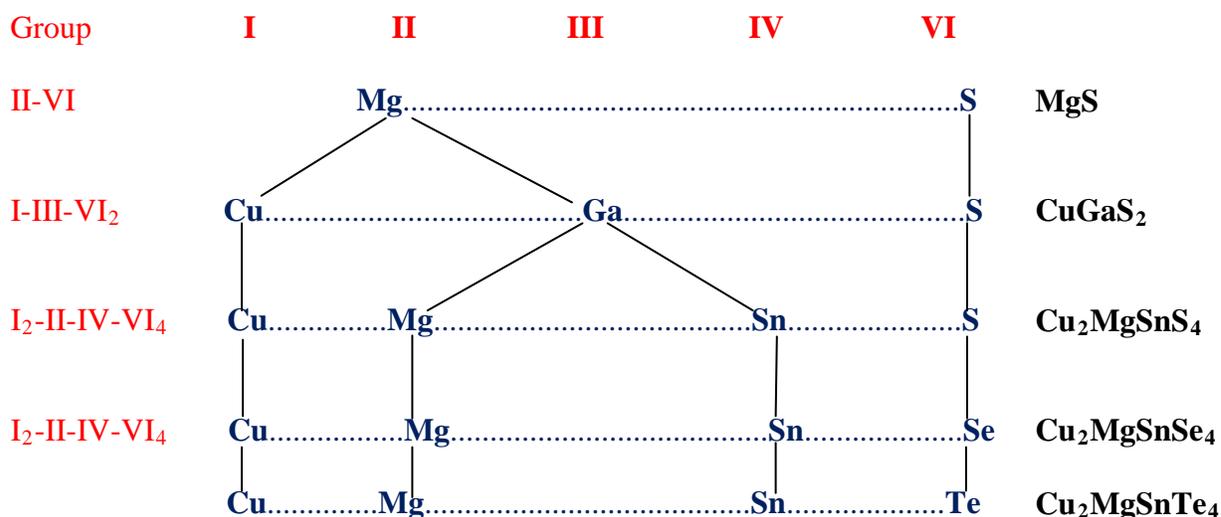
Depuis 2009, les cellules solaires à couche mince basées sur  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  et  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  ont suscité une attention de plus en plus croissante. En 2010, un procédé de dépôt à base

d'hydrazine ( $N_2H_4$ ) a été utilisé pour préparer des cellules solaires  $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$  (CZTSSe) avec une efficacité de 9,7% [23]; en 2012, l'efficacité a été portée à 11,1% [24]; et en 2013, l'efficacité a encore augmenté à 12,6% [25]. Bien que la cellule à plus haut rendement utilise les alliages  $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$  comme couche absorbante, récemment l'efficacité des cellules utilisant les composés  $Cu_2ZnSnS_4$  ou  $Cu_2ZnSnSe_4$  a également augmenté. En effet, pour les cellules solaires  $Cu_2ZnSnSe_4$  une efficacité de 9,2% a été obtenue par Repins et al. [26] et de 9,7% a été réalisée par Brammertz et al. [27]. Pour les cellules solaires  $Cu_2ZnSnS_4$  une efficacité de 8,4% a été réalisée par Shin et al. [28].

### I-3 Conception théorique par mutation substitutionnel

#### II-VI $\rightarrow$ I-III-VI<sub>2</sub> $\rightarrow$ I<sub>2</sub>-II-IV-VI<sub>4</sub>

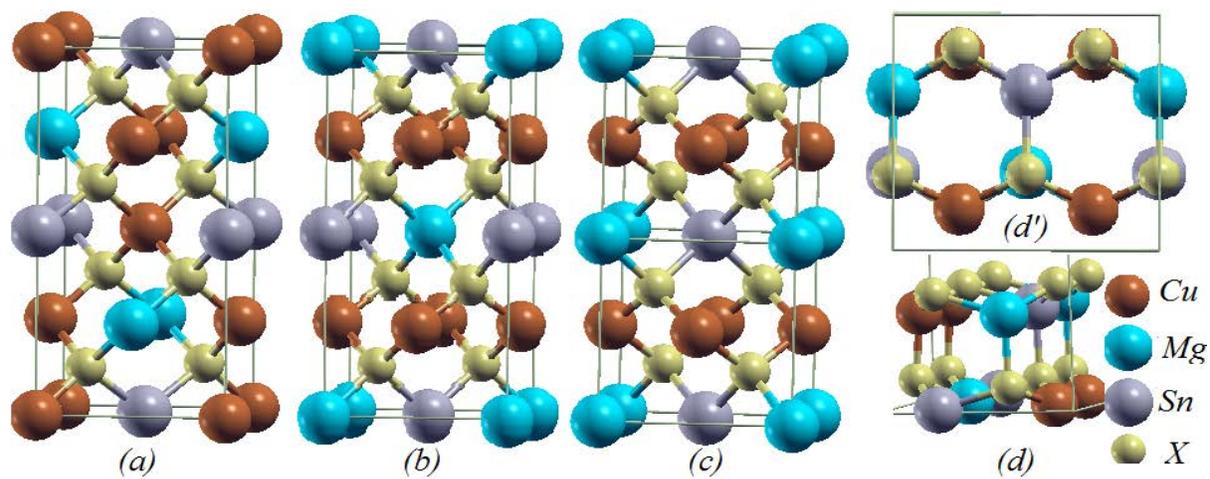
La conception théorique et la synthèse expérimentale du  $I_2-II-IV-VI_4$  quaternaire (I = Cu, Ag, II = Zn, Cd, IV = Si, Ge, Sn, VI = S, Se, Te) ont commencé dès les années 1950. En 1958, Goodman a montré que « diverses séries de nouveaux composés semi-conducteurs peuvent être dérivées de celles connues par un processus de « substitution croisée », c'est-à-dire en remplaçant un élément par paire par d'autres groupes de la table périodique tout en conservant l'électron de valence : rapport atomique constant » [29]. Par exemple, à partir du réseau de MgS de type diamant (type de l'adamantine, type zinkblende), si deux cations  $Mg^{2+}$  sont remplacés par un cation  $Cu^+$  et un cation  $Ga^{3+}$ , on peut dériver un composé ternaire  $CuGaS_2$ , dans lequel l'anion  $S^{2-}$  est toujours dans l'état entier à huit électrons. Cet élément de substitution croisée des nouveaux semi-conducteurs est schématiquement représenté sur la Figure. 3.I Si deux cations  $Ga^{3+}$  sont remplacés par un cation  $Mg^{2+}$  et un cation  $Sn^{4+}$ , le  $CuGaS_2$  ternaire se mute en  $Cu_2MgSnS_4$  quaternaire. Les composés  $Cu_2MgSnSe_4$  et  $Cu_2MgSnTe_4$  peuvent être dérivés par la substitution de l'anion  $S^{2-}$  par les isovalents  $Se^{2-}$  et  $Te^{2-}$  respectivement. D'autre part grâce à la substitution des éléments du groupe I, II, IV et VI, une série de composés semi-conducteurs quaternaires  $I_2-II-IV-VI_4$  peut être dérivée.



**Figure. 1.4** Mutation de substitution d'élément de semi-conducteurs binaire II-VI à ternaire I-III-VI<sub>2</sub> et composés semi-conducteurs quaternaire I<sub>2</sub>-II-IV-VI<sub>4</sub>

### I-3.1 Structure Cristalline

Les structures cristallines des composés Cu<sub>2</sub>MgSnX<sub>4</sub> sont représentées sur la Figure I.5. Toutes les structures ont des géométries de liaison tétraédriques similaires où chaque anion (X) est entouré par deux atomes de Cuivre (Cu), un atome de Magnésium (Mg) et un atome d'étain (Sn). L'atome Sn est lié à quatre atomes X. Les structures ST et KS sont des réseaux de bravais tétraogonaux centrés avec  $c \sim 2a$ . La structure KS se caractérise par des couches cationiques alternées de CuSn, CuMg, CuSn et CuMg à  $z = 0, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}$  et  $\frac{3}{4}$ , respectivement (Figure I.5 (a)). Alors que, dans la structure ST, les couches MgSn alternent avec les couches Cu<sub>2</sub> (Figure I.5 (b)). Ces deux structures cristallines sont très similaires ; les deux ont des cations situés sur des sites tétraédriques mais diffèrent dans l'alternance des atomes Cu et Mg entre deux monocouches adjacentes le long de l'axe c [30-35]. Dans les deux structures, le Sn est situé sur le même site structural. La structure PMCA avec deux cellules unitaires montrées sur la Figure I.5 (c) a été obtenue à partir de la structure ST en échangeant les positions des atomes de Mg et Sn dans la monocouche  $z = \frac{1}{2}$  MgSn. Dans la structure WS, les atomes sont alignés en rangées le long de l'axe z, chaque cation alternant avec des anions X, qui forment une structure en nid d'abeille en trois dimensions (Figure I.5 (d')).



*Figure. 1.5 Structures cristallines de  $\text{Cu}_2\text{MgSnX}_4$  en quatre phases (a) KS, (b) ST, (c) PMCA et (d, d') WS.*

## Références

- [1] Académie des sciences. Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences. Gauthier-Villars (Paris), 1835.
- [2] Fritts. On a new form of selenium photocell. *American Journal of Science*, 97, 1883.
- [3] D. M. Chapin, C. S. Fuller, and G. L. Pearson. A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power. *Journal of Applied Physics*, 25(5) :676–677, 1954.
- [4] European photovoltaic industry association. Global market outlook. 2014.
- [5] Le magazine du développement durable. La production électrique mondiale en chiffres. <http://www.ddmagazine.com/2859-La-production-electrique-mondiale.html>, 2014.
- [6] ScienceDaily. New world record efficiency for thin film silicon solar cells. <http://www.sciencedaily.com/releases/2013/02/130212111935.htm>, 2013.
- [7] Pv Magazine. First Solar raises bar for CdTe with 21.5% efficiency record. <http://www.pv-magazine.com/news/details/beitrag/first-solar-raises-bar-for-cdte-with-215-efficiency-record100018069/>, 2015.
- [8] Pv Magazine. ZSW sets 21.7% thin film efficiency record. <http://www.pvmagazine.com/news/details/beitrag/zsw-sets-217-thin-film-efficiency-record100016505/>, 2015.
- [9] Winkler, M. T., Wang, W., Gunawan, O., Hovel, H. J., Todorov, T. K., & Mitzi, D. B. (2014). Optical designs that improve the efficiency of  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$  solar cells. *Energy & Environmental Science*, 7(3), 1029-1036.
- [10] Todorov, T. K., Reuter, K. B., & Mitzi, D. B. (2010). High-efficiency solar cell with earth-abundant liquid-processed absorber. *Advanced materials*, 22(20).
- [11] Grossberg, M., Krustok, J., Raudoja, J., Timmo, K., Altosaar, M., & Raadik, T. (2011). Photoluminescence and Raman study of  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_4$  monograins for photovoltaic applications. *Thin Solid Films*, 519(21), 7403-7406.
- [12] Wei, M., Du, Q., Wang, R., Jiang, G., Liu, W., & Zhu, C. (2014). Synthesis of New Earth-abundant Kesterite  $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$  Nanoparticles by Hot-injection Method. *Chemistry Letters*, 43(7), 1149-1151.
- [13] Hahn, H., & Schulze, H. (1965). Überquaternäre Chalkogenide des Germaniums und Zinns. *Naturwissenschaften*, 52(14), 426-426.
- [14] Nitsche, R., Sargent, D. F., & Wild, P. (1967). Crystal growth of quaternary 122464 chalcogenides by iodine vapor transport. *Journal of Crystal Growth*, 1(1), 52-53.
- [15] Schleich, D. M., & Wold, A. (1977). Optical and electrical properties of quaternary chalcogenides. *Materials Research Bulletin*, 12(2), 111-114.
- [16] Parasyuk, O. V., Gulay, L. D., Romanyuk, Y. E., & Piskach, L. V. (2001). Phase diagram of the  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3\text{-ZnSe}$  system and crystal structure of the  $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$  compound. *Journal of alloys and compounds*, 329(1), 202-207.
- [17] Parasyuk, O. V., Piskach, L. V., Romanyuk, Y. E., Olekseyuk, I. D., Zarembo, V. I., & Pekhnyo, V. I. (2005). Phase relations in the quasi-binary  $\text{Cu}_2\text{GeS}_3\text{-ZnS}$  and quasi-ternary  $\text{Cu}_2\text{S-Zn}(\text{Cd})\text{S-GeS}_2$  systems and crystal structure of  $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$ . *Journal of alloys and compounds*, 397(1), 85-94.
- [18] Lee, C. I., & Kim, C. D. (2000). Optical properties of undoped and  $\text{Co}^{2+}$ -doped  $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$  crystals. *Journal of the Korean Physical Society*, 37(3), 364-367.

- [19] Schorr, G.W.S., Tovar, M., Sheptyakov, D.: Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1012, Y03–Y05 (2007)
- [20] Ito, K., & Nakazawa, T. (1988). Electrical and optical properties of stannite-type quaternary semiconductor thin films. *Japanese Journal of Applied Physics*, 27(11R), 2094.
- [21] Katagiri, H., Jimbo, K., Maw, W. S., Oishi, K., Yamazaki, M., Araki, H., & Takeuchi, A. (2009). Development of CZTS-based thin film solar cells. *Thin Solid Films*, 517(7), 2455-2460.
- [22] Friedlmeier, N.W.T.M., Walter, T., Dittrich, H., Schock, H.W.: In: Presented at the Proceedings of the 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, Spain (1997) (unpublished)
- [23] Todorov, T. K., Reuter, K. B., & Mitzi, D. B. (2010). High-efficiency solar cell with earth-abundant liquid-processed absorber. *Advanced materials*, 22(20).
- [24] Todorov, T. K., Tang, J., Bag, S., Gunawan, O., Gokmen, T., Zhu, Y., & Mitzi, D. B. (2013). Beyond 11% efficiency: characteristics of state-of-the-art  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$  solar cells. *Advanced Energy Materials*, 3(1), 34-38.
- [25] Wang, W., Winkler, M. T., Gunawan, O., Gokmen, T., Todorov, T. K., Zhu, Y., & Mitzi, D. B. (2014). Device characteristics of CZTSSe thin-film solar cells with 12.6% efficiency. *Advanced Energy Materials*, 4(7).
- [26] Repins, I., Beall, C., Vora, N., DeHart, C., Kuciauskas, D., Dippo, P., ... & Noufi, R. (2012). Co-evaporated  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  films and devices. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 101, 154-159.
- [27] Brammertz, G., Buffière, M., Oueslati, S., ElAnzeery, H., Ben Messaoud, K., Sahayaraj, S., ... & Poortmans, J. (2013). Characterization of defects in 9.7% efficient  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -CdS-ZnO solar cells. *Applied Physics Letters*, 103(16), 163904.
- [28] Shin, B., Gunawan, O., Zhu, Y., Bojarczuk, N. A., Chey, S. J., & Guha, S. (2013). Thin film solar cell with 8.4% power conversion efficiency using an earth-abundant  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  absorber. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 21(1), 72-76.
- [29] Goodman, C. H. L. (1958). The prediction of semiconducting properties in inorganic compounds. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 6(4), 305-314.
- [30] Hall, S. R., Szymanski, J. T., & Stewart, J. M. (1978). Kesterite,  $\text{Cu}_{2-x}(\text{Zn}, \text{Fe})\text{SnS}_4$ , and stannite,  $\text{Cu}_{2-x}(\text{Fe}, \text{Zn})\text{SnS}_4$ , structurally similar but distinct minerals. *The Canadian Mineralogist*, 16(2), 131-137.
- [31] Brockway, L. O. (1934). The crystal structure of stannite,  $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ . *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 89(1-6), 434-441.
- [32] Bonazzi, P., Bindi, L., Bernardini, G. P., & Menchetti, S. (2003). A model for the mechanism of incorporation of Cu, Fe and Zn in the stannite-kesterite series,  $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ - $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ . *The Canadian Mineralogist*, 41(3), 639-647.
- [33] Schorr, S. (2007). Structural aspects of adamantine like multinary chalcogenides. *Thin Solid Films*, 515(15), 5985-5991.
- [34] Mitzi, D. B., Gunawan, O., Todorov, T. K., Wang, K., & Guha, S. (2011). The path towards a high-performance solution-processed kesterite solar cell. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(6), 1421-1436.
- [35] Schorr, S. (2011). The crystal structure of kesterite type compounds: A neutron and X-ray diffraction study. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95

# Chapitre II

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

### II-1. Introduction.

L'objet de la théorie quantique des solides est l'étude des propriétés physiques des solides à partir de leurs constituants microscopiques. La structure microscopique d'un solide permet de décrire et ou de prédire ces propriétés et ces interactions entre particules qui le composent. Pour comprendre le lien entre ces interactions au sein d'un solide et les propriétés observées qui en découlent, des expériences sont nécessaires. Il est aussi important de recourir à l'élaboration théoriques, c'est-à-dire à sa modélisation qui permet non seulement de mieux comprendre les propriétés de ces composés mais aussi de les prédire. Ainsi, on peut proposer et évaluer des structures de solides hypothétiques.

L'un des problèmes de la physique de solides qui présente un défi d'actualité pour les physiciens de la matière, c'est de comprendre et maîtriser l'organisation intime des particules qui composent des cristaux c'est-à-dire le système d'électrons en interaction entre eux avec les ions qui sont à la base de la compréhension et l'exploitation des différentes propriétés physiques des matériaux. Le calcul de ses propriétés à l'état fondamental d'un système à  $N$  électrons dans un cristal est très difficile, du fait que chaque particule interagit avec toutes les autres particules. L'équation de Schrödinger devient de ce fait mathématiquement insoluble. Plusieurs approximations ont été faites pour pallier à cette situation difficile. Une des méthodes utilisées est la (DFT), développée par Hohenberg et Kohn [1]. La DFT est la méthode la plus efficace dans le calcul des structures de bandes pour les solides, nous l'utiliserons par conséquent dans cette étude.

Dans ce chapitre, nous introduisons les principales idées physiques qui entre en jeu dans ce domaine. A partir d'un bref rappel des notions élémentaires, nous entamons l'équation de Schrödinger qui présente une grande utilité dans toute la physique de la matière condensée, ensuite nous détaillons les approximations utilisés pour simplifier la complexité de ce problème où nous montrons les limites d'une résolution directe (exacte ou approché) basé sur la fonction

d'onde, nous présentons les théorèmes de Hohenberg-Kohn qu'ils constituent les fondements de la DFT et sont basés sur le concept de la densité électronique qui remplace la fonction d'onde. Puis, nous discutons le terme d'échange-corrélation, dont nous définissons les principales approximations utilisées en matière condensée. Nous introduisons la résolution des équations de la DFT dans une base d'ondes planes en présentant les différentes contributions à l'énergie totale du système.



## II-2. Equation de Schrödinger

La description quantique non-relativiste d'un système moléculaire ou cristallin est basée sur l'équation de Schrödinger. Une introduction à ce formalisme s'entame nécessairement par la représentation de l'équation de Schrödinger exacte (L'équation à plusieurs corps) qui sera simplifiée ultérieurement par diverses approximations de manière à ce qu'elle puisse être résolue. Le traitement de ce problème en mécanique quantique consiste à rechercher des solutions de l'équation de Schrödinger dite dépendante du temps,

$$\hat{\mathcal{H}}\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_i\}) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_i\}) \quad (\text{II.1})$$

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.

$$(T + V + U + W)\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_j\}) = E\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_j\}) \quad (\text{II.2})$$

où l'on définit les termes comme suit :

- Energie cinétique :

$$T = T_e + T_n \equiv \sum_i^N -\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m_e} + \sum_k^M -\frac{\hbar^2 \nabla_k^2}{2m_k} \quad (\text{II.3})$$

- Interaction coulombienne :

$$U = \sum_{i < j} U(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II.4})$$

- Energie potentielle à un corps :

$$V = \sum_i^N v(\vec{r}_i) \quad (\text{II.5})$$

- Pour un atome :

$$V = \sum_i^N v(\vec{r}_i) = - \sum_i^N \frac{Ze^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}|} \quad (\text{II.6})$$

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

Pour une molécule ou un solide :

$$V = \sum_i^N v(\vec{r}_i) = - \sum_{ik} \frac{Z_k e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|} \quad (\text{II.7})$$

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

- Energie potentielle d'interactions inter-noyaux :

$$W = \sum_{i < j} W(\vec{R}_i, \vec{R}_j) = \sum_i^N \frac{Z_i Z_j e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{II.8})$$

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 à obtenir des informations utiles sur tous ces systèmes sont en continuel développement.

### II-2-1. 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 l'état 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.

La description précédente comporte un grand nombre de degrés de liberté, et la résolution de l'équation **(II.1)** exige des moyens encore inexistant 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 **(II.1)** : où  $E$  est l'énergie de l'état fondamental, décrit par  $\Psi$ .

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 [2], qui réduit de manière significative le nombre de variables nécessaires pour décrire la fonction  $\Psi$ . 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 à elle seule à 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 [3], 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 :

$$\Psi(\{\vec{r}_i\}) = \psi_1(\vec{r}_1) \dots \psi_{N_e}(\vec{r}_{N_e}) \quad (\text{II.9})$$

L'approximation de Hartree-Fock [4] tient compte plus finement des interactions, en exprimant  $\Psi$  à l'aide d'un déterminant de Slater [5]. Toute une catégorie de méthodes, dites d'interaction de configurations (CI, Configuration Interaction), s'est construite sur cette base. Elles expriment la fonction  $\Psi$  à l'aide d'une combinaison linéaire de déterminants, faisant apparaître les effets de corrélation entre électrons, absents dans l'approximation de Hartree. 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 (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.

### II-3. 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 [6, 7].

La DFT s'est donné pour but de déterminer, à l'aide 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 [8] :

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.

$$V(\vec{r}) \rightarrow \psi_1(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \rightarrow \langle \text{obseables} \rangle \quad (\text{II.10})$$

On peut notamment calculer la densité de particules.

$$\rho(\vec{r}) = N \int d^3\vec{r}_2 \dots \int d^3\vec{r}_N \psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \quad (\text{II.11})$$

Quand bien même, la fonction d'onde contiendrait 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  $4N$  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 la relation entre la densité et la fonction d'onde est bijective et que la densité contient autant d'informations sur le système que la fonction d'onde. Pour un système d'électrons en interaction, le potentiel externe  $V_{ext}(\vec{r})$  est déterminé de façon unique, à une constante près, par la densité électronique de l'état fondamental  $\rho_0(\vec{r})$ . Toutes les propriétés du système sont déterminées par la densité électronique à l'état fondamental  $\rho_0(\vec{r})$ .

$$\rho_0(\vec{r}) \rightarrow \psi_0(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \rightarrow V(\vec{r}) \quad (\text{II.12})$$

Pour une revue des détails mathématiques de sa démonstration voire les références [9-13].

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  $\rho_0(\vec{r})$ ,
- 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  $\rho$  [14,15]. 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 [16] 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 [17]. 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.

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 :

$$\begin{aligned}
 E_{tot}^{KS} = & \underbrace{\sum_i \langle \psi_i | -\frac{\nabla_i^2}{2} | \psi_i \rangle}_{T_e^0} + \underbrace{\frac{1}{2} \int dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|}}_{E_H} \\
 & - \underbrace{\int dr \rho(r) \sum_{i=1}^{N_a} \frac{Z_i}{|r-R_i|} - \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|}}_{E_{ext}} + E_{xc}[\rho]
 \end{aligned} \tag{II.15}$$

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 [18, 19] :

Selon le premier théorème,  $H$  est une fonction unique de la densité électronique exacte de l'état fondamental:

$$\langle \psi | \hat{\mathcal{H}} | \psi \rangle = E[\rho] \tag{II.16}$$

Deuxième théorème: Pour l'Hamiltonien  $\hat{H}$ , la fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental est

$$E[\rho] = \underbrace{\langle \psi | \hat{T} + \hat{V} | \psi \rangle}_{F_{HK}[\rho]} + \langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{II.17})$$

où la densité fonctionnelle de Hohenberg-Kohn  $F_{HK}[\rho]$  est universelle pour de n'importe quel à plusieurs électrons.  $E[\rho]$  atteint sa valeur minimale (égale à l'énergie totale de l'état fondamental) pour la densité de l'état fondamental correspondante à  $V_{ext}$ .

Les fonctionnelles des énergies totales  $E_e[\rho]$  et  $E_{HK}[\rho]$  correspondant respectivement aux l'hamiltonien exacte et l'hamiltonien de Hartree et Fock sont respectivement.

$$E_e = T + V \quad (\text{II.18})$$

$$E_{HK} = T_0 + \underbrace{(V_H + V_x)}_V \quad (\text{II.19})$$

Ici  $T$  et  $V$  sont les fonctionnelles de l'énergie cinétique et le potentielle électron-électron exactes,  $T_0$  est la fonction de l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons sans interaction,  $V_H$  représente le potentiel de Hartree et  $V_x$  le potentiel d'échange. En soustrayant **II.19** de **II.18**, la fonctionnelle pour la contribution de corrélation est:

$$V_c = T - T_0 \quad (\text{II.20})$$

La contribution d'échange à l'énergie totale est définie comme une partie présente dans la solution de Hartree-Fock, mais absente dans la solution de Hartree. De toute évidence, avec le fonctionnelle de Hartree donnée par

$$E_H = T_0 + V_H \quad (\text{II.21})$$

elle peut être défini comme

$$V_x = V - V_H \quad (\text{II.22})$$

Avec ces données, nous pouvons réécrire le fonctionnel de Hohenberg-Kohn de la manière suivante :

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

$$E_{tot}^{KS} = \underbrace{\left[ -\frac{\nabla^2}{2} + V_H(r) + V_{ext}(r) + V_{xc}(r) \right]}_{\mathcal{H}^{KS}} |\psi_i\rangle = \epsilon_i |\psi_i\rangle, i = 1, \dots, N_e \quad (\text{II.23})$$

avec

$$V_H(r) = \frac{\delta E^H}{\delta \rho(r)} = \int d r' \frac{\rho(r')}{|r - r'|} \quad (\text{II.24})$$

et

$$V_{ext}(r) = \frac{\delta E_{ext}}{\delta \rho(r)} = - \sum_i^{N_a} \frac{Z_i}{|r - R_i|} \quad (\text{II.25})$$

et également

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(r)} \quad (\text{II.26})$$

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

$$(\text{II.27})$$

Dans les équations (II.23),  $\epsilon_i$  représente l'énergie propre associée à l'orbitale  $\psi_i$ . 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 :

$$V_{xc}^\sigma = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho_\sigma(r)} \quad (\text{II.28})$$

Et la densité est donnée par :

$$\rho(\vec{r}) = \rho_\uparrow(\vec{r}) + \rho_\downarrow(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_e^\uparrow} |\psi_i^\uparrow(\vec{r})|^2 + \sum_{i=1}^{N_e^\downarrow} |\psi_i^\downarrow(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.29})$$

En séparant la sommation de l'équation (II.27) en deux parties où  $\rho_\uparrow$  et  $\rho_\downarrow$  désignent respectivement les densités associées aux états de spin up ( $\uparrow$ ) et down ( $\downarrow$ ), avec  $N_e^\uparrow + N_e^\downarrow = N_e$ .

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

$$\int dr \psi_i^*(r) \psi_j(r) = \delta_{ij} \quad (\text{II.30})$$

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.

Il faut penser à la forme la plus exacte possible de terme échange-corrélation, ce qui reste toujours à l'heure actuelle un véritable défi. Cependant, l'inclusion de la corrélation électronique est intrinsèque à la méthode KS, ce qui représente un avantage du temps de calcul (comparable à HF) et considéré comme des atouts majeurs de cette approche.

Dans l'expression du Hamiltonien de Kohn-Sham, la seule inconnue est le potentiel d'échange-corrélation  $V_{xc}(\rho)$ . Plus la connaissance de cette dernière sera précise, plus  $\psi$  sera connue avec précision, plus l'énergie sera proche de l'énergie exacte. Cela implique qu'il est nécessaire de trouver une expression pour le terme d'échange-corrélation qui se rapproche plus

de l'expression exacte. Pour cela, il existe plusieurs approximations. La plus simple est l'approximation de la densité locale (LDA) qui consiste à considérer la densité comme celle d'un gaz d'électrons homogènes, c.-à-d. la densité varie lentement en fonction de la position. Vient ensuite l'approximation de la densité locale Spin (LSDA) qui présente le modèle LDA prenant en compte le spin, puis les méthodes d'Approximation du Gradient Généralisé (GGA) où l'énergie d'échange-corrélation dépend non seulement de la densité mais aussi de ses dérivées, puis les méthodes meta-GGA[20] et les fonctionnelles hybrides[21].

## II-4. Différents types de fonctionnelles

Comme nous avons dit, tous les termes de l'énergie et leur potentiel associé peuvent être évalués, sauf celui d'échange et de corrélation qui présentent la principale difficulté de la DFT. Il faut alors avoir recours à une approximation pour l'évaluer. Il existe de nombreuses approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation.

### II-4-1. Approximation de la densité locale(LDA)

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) [22]. 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 :

$$E_{xc}^{LDA} = \int dr \rho(r) \epsilon_{xc}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] \quad (\text{II.31})$$

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 [23,24]. Les valeurs  $\epsilon_{xc}$  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.

#### II-4-1-1. 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 [22] 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 [25], Wigner [26], Von Barth et Hedin [27,28], S. H. Vosko et collaborateurs [29]. Ainsi les plus élaborées sont celles de J. P. Perdew et A. Zunger [30], et de J. P. Perdew et Y. Wang [24]. 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 [22]. On peut faire la description d'un schéma de paramétrisation en suivant le formalisme développé par Von Barth et Hedin [27, 28], 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 :

$$E_{xc} = -3\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3} [\rho_{\uparrow}^{3/4} + \rho_{\downarrow}^{3/4}] \quad (\text{II.32})$$

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  $\rho$

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 surestimées, 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.

#### II-4-2. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé a été introduite pour améliorer la précision des résultats de la LDA. Elle consiste à écrire l'énergie d'échange et de corrélation non seulement en fonction de la densité électronique  $\rho(r)$  mais aussi de son gradient  $|\nabla\rho(r)|$  pour prendre en compte le caractère non uniforme du gaz d'électrons.

Elle s'écrit comme suit :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int d^3r \varepsilon[\rho(r), |\nabla\rho(r)|] \quad (\text{II-33})$$

La GGA est donnée pour différentes paramétrisations parmi elles celle de Perdew et ses collaborateurs [31,32].

### II-4-3. Les Fonctionnelles GGA -PBEsol et TB-mBJ

#### II-4-3-1. Introduction.

Dans la communauté des états solides, la grande majorité des calculs des propriétés électroniques et structurales sont effectuées à l'aide des équations de Kohn–Sham [33] avec l'approximation du gradient généralisé GGA [34] ou de la densité locale LDA [35] pour l'énergie d'échange-corrélation et le potentiel.

La raison principale est que ces (semi) approximations locales donnent, en de nombreux cas, des résultats qui sont assez précis pour aider à interpréter les données expérimentales ou d'avoir le pouvoir de prédire exactement ces données. Un autre avantage important des fonctionnelles semi local est qu'ils conduisent à des calculs qui ne sont pas cher à comparer avec les méthodes sophistiquées.

Toutefois, l'application de la LDA et GGA aux solides peut également conduire, selon les propriétés du solide étudié, à des résultats qui sont en très mauvais accord avec l'expérience, comme la bande interdite des semi-conducteurs et des isolants qui est largement sous-estimée ainsi que les paramètres de maille.

Dans cette partie nous allons présenter et décrire la fonctionnelle Tran et Blaha modifiée de Becke et Johnson qui est conçu pour pouvoir élargir les prédictions du calcul pour la bande interdite, vers des valeurs plus proches à l'expérience. D'autre part la fonctionnelle GGA-PBEsol qui tente d'améliorer l'évaluation de l'énergie d'échange et corrélation afin d'améliorer les paramètres et propriétés structurales.

#### II-4-3-2. La fonctionnelle d'échange et corrélation PBEsol.

Aujourd'hui les calculs les plus couramment utilisés sont de la Version (*PBE*) Perdew Burke Ernzerhof à l'état solide de l'approximation du gradient généralisé *GGA* [36]. Utilisant à la fois la densité et son gradient en chaque point de l'espace elle représentée (*PBE*) un point de succès pour le développement de la fonctionnel non empirique il y'a 11 ans, mais a pris beaucoup de limitations depuis.

Une nouvelle fonctionnelle, nommée *PBESol* de Perdew, et al. [37] est présente, destinée à l'état solide et surface des systèmes. Elle est basée sur un gradient d'expansion de l'énergie d'échange et le fit final de l'énergie de l'échange-corrélation de surface jellium.

#### II-4-3-2-1. Fonctionnelle GGA PBE

La fonctionnelle d'échange *GGA* s'écrivent comme le produit de l'énergie d'échange par électron, le plus souvent dans l'approximation *LSDA* et d'un facteur  $\mathcal{F}_x$  dépendant du gradient réduit  $s$  de la densité :

$$E_x^{GGA}[\rho] = \int_r \rho(r) \epsilon_x[\rho] \mathcal{F}_x(s) dr \quad (\text{II-34})$$

$\epsilon_x[\rho]$  est l'énergie d'échange par électron et  $s$  est le gradient réduit et s'écrit :

$$s[\rho] = \frac{|\nabla_r \rho(r)|}{2k_F(r)\rho(r)} \quad (\text{II-35})$$

$\rho$  est le densité électronique et  $k_F$  est le vecteur d'onde de Fermi :

$$k_F(r) = [3\pi^2 \rho(r)]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II-36})$$

Un exemple simple de facteur correctif  $\mathcal{F}_x(s)$  est celui proposé par Perdew, Burke et Ernzerhof [32]. En effet, ils utilisent pour  $\mathcal{F}_x$ , une forme mathématique [38] en adéquation avec les conditions aux limites du gaz d'électron :

$$\mathcal{F}_x^{PBE}[s] = 1 + k - \frac{k}{1 + \frac{\mu}{k}s^2} \quad (\text{II-37})$$

$\mu$  se déduit grâce à la limite correcte du gaz uniforme d'électrons dans l'approximation locale [39, 40]:

$$\mathcal{F}_x^{PBE}[s] = 1 + \mu s^2 + \lim_{s \rightarrow 0} 0(s^2) \quad (\text{II-38})$$

Dans ces conditions  $\mu$  s'écrit  $\mu = \mu_{PBE} = 0,220 k = k_{PBE} = 0,804$  se déduit de la limite asymptotique (correcte) imposée par Lieb et Oxford [41],

### II-4-3-2-2. Fonctionnelle GGA PBESol

Perdew et al. [37] notent que pour atteindre des énergies d'échange atomiques précises, tout **GGA** doit fortement diminuer le gradient pour les densités variables lentement, ce qui est valable pour les matériaux solides et leurs surfaces [40].

Une approche pragmatique des paramètres de maille est donc d'utiliser une fonctionnelle modifiée en particulier pour les matières solides qui, contrairement aux suggestions précédentes, recouvre le gradient l'expansion d'échange sur un large intervalle de gradients de densité.

La Restauration du gradient d'expansion d'échange nécessite une modification complémentaire pour la corrélation. En tant qu'alternative, la fonctionnel **PBESol** maintient la forme de **PBE**, modifie le paramètre  $\mu$  pour l'échange et le paramètre  $\beta$  en corrélation de manière à conserver de nombreuses conditions exactes satisfaites par la **PBE**, en plus de la récupération du gradient d'expansion d'échange pour une large gamme de gradients de densité [40]. Le facteur  $\mu$  est réduit à la valeur  $\mu_{GE} = \frac{10}{81} = 0.123457$  appropriée pour du gradient d'expansion [41] du second ordre pour l'échange [42] dans le gaz d'électrons faiblement inhomogène.

La fonctionnelle de corrélation **GGA** qui récupère la limite uniforme du gaz s'écrit

$$E_c^{GGA}[\rho] = \int_r \rho^2(r) \{ \epsilon_c[\rho(r)] + \beta t^2(sr) + \dots \} dr \quad (\text{II-39})$$

Où  $\beta$  est un coefficient et  $t$  est le gradient réduit de la densité de corrélation appropriée (fixé par le vecteur d'onde écranté de Thomas-Fermi) et définit par:

$$t = \frac{|\nabla\rho|}{2k_{TF}\rho} \quad (\text{II-40})$$

Et

$$k_{TF} = \sqrt{4k_F/\pi} \quad (\text{II-41})$$

Une Satisfaction exacte des études Perdew et al. [37] donnerait  $\beta = 0,0375$  mais une valeur de compromis satisfera d'autres contraintes, plus pertinentes pour les applications l'état solide.

Les performances de la **PBESol** ont été étudiées dans plusieurs travaux récents. Ropo et all. [43] ont comparé les performances de la **PBESol**, avec plusieurs approximations tel que la **PBE** [32],

AM05, [45] et la GAL[44] pour 29 systèmes métalliques et cela a néanmoins confirmé la bonne performance de ces approches.

### II-4-3-3. La fonctionnelle de Tran et Blaha modifiée de Becke et Johnson.

Les approximations du gradient généralisé **GGA** et de la densité locale **LDA** donnent une mauvaise représentation des phénomènes de corrélation non-locale, elles sont performantes pour l'étude des propriétés de l'état fondamental (l'énergie de cohésion, les fréquences des phonons ou la densité de charge des électrons de valence), mais se montrent insuffisantes pour fournir des résultats très fiables sur les états excités. Ceci est principalement dû au fait qu'elles ont des formes simples qui ne sont pas suffisamment flexibles pour obtenir la forme exacte du potentiel d'échange et de corrélation. Ces phénomènes conduisent alors à une délocalisation électronique trop importante et il est notoire que ces approximations sous-estiment la valeur de la bande interdite des isolants et des semi-conducteurs entre 1 et 2 (eV), et qu'elle ne reproduit qu'imparfaitement leur structure de bandes réelle.

#### II-4-3-3-1. La fonctionnelle de Tran et Blaha (description mathématique)

Tran et Blaha [46] présentent de manière succincte en 2009 une nouvelle mise au point de la densité fonctionnelle. Cette fonctionnelle notée (**TB-mBJ**) est une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson. Elle a prouvé rapidement son efficacité par rapport aux modes de calculs le plus souvent utilisés tel que **LDA** ou **PBE**, donnant ainsi des largeurs de bande avec une précision comparable aux approches qui conduisent à des calculs très coûteux (la **GW** par exemple [47]). Les auteurs proposent dans leur article une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson [48], sous la forme

$$v_{x,\sigma}^{MBJ}(r) = cv_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad (\text{II-42})$$

où  $\rho_{\sigma}(r)$  est la densité électronique

$$\rho_{\sigma}(r) = \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\psi_{i,\sigma}|^2 \quad (\text{II-43})$$

Et  $t_{\sigma}(r)$  La densité d'énergie cinétique

$$t_{\sigma}(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} \nabla \psi_{i,\sigma}^* \nabla \psi_{i,\sigma} \quad (\text{II-44})$$

$v_{x,\sigma}^{BR}(r)$  est le potentiel de Becke-Roussel [49] donné par l'expression :

$$v_{x,\sigma}^{BR}(r) = \frac{1}{b_{\sigma}(r)} (1 - e^{-x_{\sigma}(r)} - \frac{1}{2} x_{\sigma}(r) e^{-x_{\sigma}(r)}) \quad (\text{II-45})$$

$x_{\sigma}$  dans l'équation II-45 est déterminée à partir de l'équation impliquant les termes,  $\rho_{\sigma} \nabla \rho_{\sigma}, \nabla^2 \rho_{\sigma}$ ,  $t_{\sigma}$  et  $b_{\sigma}$  est calculée à partir de

$$b_{\sigma} = [x_{\sigma}^3 e^{-x_{\sigma}} / (8\pi \rho_{\sigma})]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II-46})$$

Le potentiel de Becke-Roussel proposé ici est à peu près équivalent au potentiel de Slater[5] utilisé dans Becke et Johnson car pour les atomes ils sont quasiment identiques [48].

#### II-4-3-3-2. Une Becke et Johnson modifiée : le paramètre « c »

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

La forme proposée pour  $c$  est la suivante :

$$c = \alpha + \beta \left( \frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla \rho(r')|}{\rho(r')} d^3 r' \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II-47})$$

$V_{cell}$  le volume de la cellule unitaire du système.  $\alpha$  et  $\beta$  sont deux paramètres libres, déterminés en fonction de des ajustements des valeurs expérimentales.

Dans l'article, la minimisation de l'erreur sur les gaps donne :

$$\alpha = -0.012 \quad \text{Sans unités}$$

$$\beta = 1.023 \text{ bohr}^{1/2}$$

L'influence de la variation de  $c$  sur les gaps électroniques est très intéressante. Pour  $c = 1$  on retrouve Becke et Johnson, donnant un meilleur gap que *LDA*, mais toujours moins bon que le gap expérimental. Pour  $c > 1$ , les gaps augmentent de manière monotone avec  $c$ , si bien qu'on obtient de meilleur gap que pour Becke et Johnson.

#### II-4-3-3-3. Une Becke et Johnson améliorée : le paramètre « e »

Le potentiel de Becke et Johnson modifiée *TB-mBJ* a montré [50,51] que, pour les calculs de la bande interdite, il est aussi précis que la méthode hybride et la *GW* beaucoup plus cher.

La force du potentiel d'échange *TB-mBJ* est que, en tant que potentiel multiplicatif, on peut prévoir des bandes interdites des semi-conducteurs et les isolants avec une meilleure précision que tout autre potentiel multiplicatif et ce, à un coût de calcul régulier de l'ordre de la GGA.

La *TB-mBJ* a déjà été utilisée dans de nombreux travaux [52-66] et sa performance a été analysée en détail très précis [50]. Cette analyse a montré que, bien que dans de nombreux cas, sa performance a été très bon, mais il y'a aussi des cas où il effectue des résultats moins satisfaisant. Pour cette raison David K. et al. [67] présentent certaines tentatives d'amélioration sur la *TB-mBJ*. Tout d'abord, ils utilisent un plus grand ensemble de tests sur des solides pour optimiser les paramètres de l'équation. II-47 et également une deuxième série dont les solides ont été limités à de petit gap à semi-conducteurs.

L'équation II-47 peut s'écrire pour le paramètre  $c$  sous la forme :

$$c = \alpha + \beta \sqrt{\bar{g}} \quad (\text{II-48})$$

Où

$$\bar{g} = \frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla \rho(r')|}{\rho(r')} d^3 r' \quad (\text{II-49})$$

Ils proposent un nouveau paramétrage pour l'équation II-48 avec un facteur  $e$  défini par :

$$c = \alpha + \beta \bar{g}^e \quad (\text{II-50})$$

Il a été observé que seule la modification de la valeur de l'exposant  $e$  de (0,2 à 1,5) affecte la qualité des fits, et donc, par souci de simplification, l'exposant est fixé  $e = 1$ .

Les paramètres  $\alpha$  et  $\beta$  dans l'équation. **II.50** ont ensuite été déterminés par minimisation de l'erreur relative moyenne absolue d'une sélection de matériaux solides.

**Tableau II.4** : Résumé des différents paramétrages de  $c$  (voir eq. **II.50**) [67].

Paramétrage	$\alpha$	$\beta$	$e$
<i>P-original</i>	-0.012	1.023	0.5
<i>P-semi-conducteur</i>	0.267	0.656	1

En résumé le potentiel **TB-mBJ** nous permet de faire un choix judicieux des paramétrages du paramètre  $c$  afin d'obtenir des bons résultats pour le gap électronique suivant les différents types des matériaux étudiés.

Nous avons présenté les performances des fonctionnelles de densité récentes pour l'énergie d'échange-corrélation des matériaux. Les fonctionnelles décrites sont d'une part la Perdew Burke Ernzerhof pour les solides de l'approximation du gradient généralisé GGA PBEsol. Cette fonctionnelle (**PBEsol**) maintient la forme de la **PBE**, modifie le paramètre  $\mu$  pour l'échange et le paramètre  $\beta$  en corrélation de manière à conserver de nombreuses conditions exactes satisfaites par la **PBE**, atteignant une grande précision pour les paramètres de maille ainsi que pour le module de compression.

D'autre part la fonctionnelle de Tran et Blaha notée (**TB-mBJ**) qui est une version modifiée et améliorée de la fonctionnelle de Becke et Johnson, qui a prouvé rapidement son efficacité par rapport aux modes de calculs le plus souvent utilisés. Les paramètres induits dans le potentiel d'échange permettent d'atteindre des largeurs de bande avec une précision comparable aux approches qui conduisent à des calculs très coûteux (la **GW** par exemple). Cela justifiera notre choix pour ces fonctionnelles, combinées pour obtenir des résultats meilleur que possible.

## Références

- [1] P. Hohenberg, W. Kohn: Phys. Rev. B 136, 864 (1969).
- [2] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87 (1927), 457-484.
- [3] D.R. HARTREE. "The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field". Proc. Cambridge Philos. Soc. 24, (1928) 89–110.
- [4] V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930); 62, 795 (1930).
- [5] J.C. Slater. « A simplification of the Hartree-Fock method ». Phys. Rev. 81, (1951) 385–390.
- [6] 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).
- [7] X. Rocquefelte, Université de Nantes, Thèse (2001).
- [8] P.H. OHENBERG, W.KOHN. "Inhomogeneous Electron Gas". Phys. Rev. 136, (1964) B864-B870.
- [9] P.Hohenberg and W.Kohn Inhomogeneous Electron Gas Phys.Rev.B13684 (1994).
- [10] W.Kohn L.J. Sham, phys.Rev.140,B1133(1965).
- [11] R. G. Parr and W. Yang, Density-Functional Theory of Atoms and Molecules (Oxford University Press, Oxford, 1989).
- [12] M. Levy, Phys. Rev. A 26, 1200 (1982).
- [13] E. H. Lieb in Density Functional Methods in Physics, edited by R. M. Dreizler and J. da Providencia, (Plenum, New York, 1985).
- [14] W. KOHN, L.J. S HAM. "Self-consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects". Phys. Rev. 140, (1965) A1133–A1138.
- [15] L.H. T HOMAS. "The Calculations of Atomic Fields", Proc. Camb. Phil. Soc. 23, (1927) 542.
- [16] E. F ERMI. "Un Metodo Statistico per la Determinazione di Alcune Proprietà dell'Atomo". Rend. Accad. Lincei 6, (1927) 602.
- [17] R.O. J ONES, O. G UNNARSSON. "The density functional formalism, its applications and prospects", Rev. Mod. Phys. 61, (1989) 689–746.
- [18] W. Kohn et L.J. Sham. « Self-Consistent Equation including exchange and correlation effects », Phys. Rev. 140, (1965) 1133–1140.
- [19] L.J. Sham et W. Kohn. « One-particle properties of an inhomogeneous interacting electron gas ». Phys. Rev. 145, (1966) 561–567.
- [20] Christopher J. Cramer, Essentials of Computational Chemistry 2nd ed, Wiley (2004).
- [21] Tran, F., & Blaha, P. (2011). Implementation of screened hybrid functionals based on the Yukawa potential within the LAPW basis set. Physical Review B, 83(23), 235118.
- [22] 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.
- [23] 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.
- [24] J.P. P ERDEW, Y. WANG. "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy". Phys. Rev. B 45, (1992) 13244–13249.
- [25] J.C. Slater, Quantum Theory of Matter, 2nd edition. McGraw-Hill. (1964).
- [26] E. Wigner, Phys. Rev. 46, (1934) 1002.
- [27] L. Hedin, et B. I. Lundqvist, J. Phys. C : Solid St. Phys. 4, (1971) 2064.
- [28] U. Von Barth et L. Hedin, J Phys. C 5, (1972) 1629.

- [29] S.H. Vosko, et L.Wilk, Phys. Rev. B 22, (1980) 3812.
- [30] J.P. P ERDEW, A. Z UNGER. “Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems”. Phys. Rev. B 45, (1981) 5048–5079.
- [31] J.P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, and C. Fiolhais, Phys. Rev. B 46, 6671 (1992).
- [32] P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [33] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140. A1133 (1965).
- [34] J.P. Perdew, S. Kurth, J. Zupan, and P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 82. 2544 (1999).
- [35] J.P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B. 45. 13244 (1992).
- [36] J. P. Perdew and K. Burke, Int. J. Quantum Chem. 57. 309 (1996).
- [37] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, and K. Burke, Phys. Rev. Lett. 100. 136406 (2008).
- [38] A. D. Becke The Journal of Chemical Physics, 84. 4524 (1986).
- [39] C. Bowen, G. Sugiyama et B. J. Alder. Physical Review B. 50. 14838 (1994).
- [40] S. Moroni, D. M. Ceperley et G. Senatore. Physical Review Letters. 75. 689 (1995).
- [41] E. H. Lieb et S. International Journal of Quantum Chemistry. 19. 439 (1981).
- [42] J. P. Perdew, L. A. Constantin, E. Sagvolden, and K. Burke, Phys. Rev. Lett. 97. 223002 (2006).
- [43] M. Ropo, K. Kokko, and L. Vitos, Phys. Rev. B. 77. 195445 (2008).
- [44] L. Vitos, B. Johansson, J. Kollár, and H. L. Skriver, Phys. Rev. B. 62. 10046 (2000).
- [45] R. Armiento and A. E. Mattsson, Phys. Rev. B. 72. 085108 (2005).
- [46] F. Tran and P. Blaha, Phys Rev. Lett 102. 226401 (2009).
- [47] M. Shishkin, M. Marsman, and G. Kresse, Phys. Rev. Lett. 99. 246403 (2007).
- [48] A. D. Becke and E. R. Johnson, J. Chem. Phys. 124. 221101 (2006).
- [49] A. D. Becke and M. R. Roussel, Phys. Rev. A 39 , 3761 (1989).
- [50] D. Koller, F. Tran, and P. Blaha, Phys. Rev. B. 83. 195134 (2011).
- [51] M. A.L. Marques, J. Vidal, M. J. T. Oliveira, L. Reining, and S. Botti, Phys. Rev. B 83, 035119 (2011).
- [52] W. Al-Sawai, H. Lin, R. S. Markiewicz, L. A. Wray, Y. Xia, S.-Y. Xu, M. Z. Hasan, and A. Bansil, Phys. Rev. B 82, 125208 (2010).
- [53] W. Feng, D. Xiao, Y. Zhang, and Y. Yao, Phys. Rev. B 82. 235121 (2010).
- [54] W. Feng, D. Xiao, J. Ding, and Y. Yao, Phys. Rev. Lett. 106. 016402 (2011).
- [55] S.-D. Guo and B.-G. Liu, Europhys. Lett. 93. 47006 (2011).
- [56] D. J. Singh, Phys. Rev. B. 82. 155145 (2010).
- [57] D. J. Singh, S. S. A. Seo, and H. N. Lee, Phys. Rev. B. 82. 180103(R) (2010).
- [58] D. J. Singh, Phys. Rev. B 82. 205102 (2010).
- [59] Y.-S. Kim, M. Marsman, G. Kresse, F. Tran, and P. Blaha, Phys. Rev. B. 82, 205212 (2010).
- [60] A. F. Lima, S. A. S. Farias, and M. V. Lalic, J. Appl. Phys. 110. 083705 (2011).
- [61] S.-D. Guo and B.-G. Liu, J. Appl. Phys. 110. 073525 (2011).
- [62] P. V. Smith, M. Hermanowicz, G. A. Shah, and M. W. Radny, Comput. Mater. Sci. 52.37 (2012).
- [63] H. Dixit, N. Tandon, S. Cottenier, R. Saniz, D. Lamoen, B. Partoens, V. Van Speybroeck, and M. Waroquier, New J. Phys. 13. 063002 (2011).
- [64] M. C’esar, Y. Ke, W. Ji, H. Guo, and Z. Mi, Appl. Phys. Lett. 98. 202107 (2011).
- [65] N. Yedukondalu, K. R. Babu, C. Bheemalingam, D. J. Singh, G. Vaitheeswaran, and V. Kanchana, Phys. Rev. B. 83, 165117 (2011).
- [66] A. Ghafari, A. Boochani, C. Janowitz, and R. Manzke, Phys. Rev. B. 84. 125205 (2011).
- [67] David Koller, Fabien Tran, and Peter Blaha, Phys. Rev. B 85. 155109 (2012).

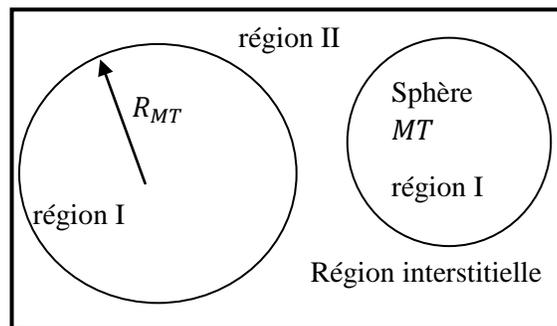
# Chapitre III

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

### III-1.Méthode des ondes planes augmentées (APW).

La méthode APW (Augmented Plane Wave) a été développée par Slater en 1937 [1]. Elle repose sur un principe où le potentiel est représenté sous une forme appelée «muffin-tin» et où ce potentiel est sphériquement symétrique. Dans cette méthode il faut prendre compte des considérations suivantes: près du noyau atomique, le potentiel et la fonction d'onde sont similaires à ceux d'un atome isolé, ils varient fortement ; par contre entre les atomes (région interstitielle), le potentiel et la fonction d'onde sont lisses. Dans ce cas, le cristal est considéré comme un ensemble de régions atomiques sphériques séparées par des espaces vides et par suite différentes bases sont utilisées, une fonction radiale, solution de l'équation radiale de Schrödinger à l'intérieur de la sphère de rayon  $R_{MT}$  et des ondes planes dans la région interstitielle, voir figure (III.1).

\*



**Figure III.1** Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.

- ✓ La première région décrit les sphères appelées les sphères « Muffin-tin » [2] qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome  $\alpha$  de rayon  $R_\alpha$  (les sites

atomiques) dans lesquels les solutions radiales de l'équation de Schrödinger sont employées.

- ✓ La seconde décrit la région interstitielle délimitant l'espace résiduel non occupé par les sphères (voir la figure (III.1)), où le potentiel est lisse ou varie très lentement. Dans lesquelles deux catégories appropriées de bases sont utilisées :
- ✓ Des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques dans les sphères atomiques « Muffin-tin » (région I).
- ✓ Des ondes planes pour la région interstitielle (région II).

Les deux régions sphérique et interstitielle sont définies par les fonctions d'ondes  $\varphi_I$  et  $\varphi_S$  qui sont écrites sous la forme suivante :

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} \varphi_I(\vec{r}) = \sum_{lm} A_{lm} u_l^\alpha(r, E_l) y_{lm}(r) & \text{pour } r < R_\alpha \\ \varphi_S(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}} C_G e^{i(\vec{G}+\vec{k})\cdot\vec{r}} & \text{pour } r > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.1})$$

Où  $\Omega$  est le volume de la cellule,  $\varphi(\vec{r})$  est La fonction d'onde,  $u_l^\alpha(r, E_l)$  est La fonction radiale,  $y_{lm}(r)$  est L'harmonique sphérique,  $C_G$  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) et  $\vec{G}$  vecteur de l'espace réciproque.

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

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

$v(r)$  représente le potentiel Muffin-Tin, c'est la composante sphérique du potentiel dans la sphère et  $E_l$  est l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par cette équation sont orthogonales à tout état propre du cœur, mais cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [3] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1)ru_1u_2 = u_2 \frac{d^2ru_1}{dr^2} - u_1 \frac{d^2ru_2}{dr^2} \quad (\text{III.3})$$

Avec  $u_1$  et  $u_2$  sont les solutions radiales aux différentes énergies  $E_1$  et  $E_2$  respectivement. Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (III.2) et en l'intégrant par parties. Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant, tandis que les fonctions radiales sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque  $E_l$  est une valeur propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins bonne lorsque la symétrie du matériau diminue.

L'origine est prise au centre de la sphère, les coefficients  $A_{lm}$  sont déterminés une fois donnés les coefficients  $C_G$  des ondes planes et les paramètres d'énergie  $E_l$ , ces deux derniers étant des coefficients variationnels dans la méthode APW. On impose la continuité de la fonction d'onde à la limite de la sphère muffin-tin. Pour ce faire on développe l'onde plane en fonction des fonctions de Bessel sphériques, et on obtient :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega}u_l(R_\alpha)} \sum_G C_G J_l(|k + g|R_\alpha) y_{lm}^*(k + g) \quad (\text{III.4})$$

Où  $J_l$  sont les fonctions sphériques de Bessel, provient de la surface des sphères Muffin-Tin. [4].

A partir de cette équation (III.4), les  $A_{lm}$  coefficients sont déterminés à partir de ceux des ondes planes  $C_G$  et  $E_l$  (les paramètres d'énergie). Les fonctions individuelles, étiquetées par  $G$  deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APWs).

Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie  $E_l$ . En conséquence, l'énergie  $E_l$  doit être égale à celle de la bande d'indice  $G$ . Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point  $k$ ) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW ainsi construite représente quelques difficultés de calcul, dont celles liées au problème de l'asymptote, car les coefficients donnés par l'équation (III.5) contiennent le terme  $u_l(R_\alpha)$  qui apparaît au dénominateur de l'équation. Il est donc possible de trouver des valeurs de l'énergie pour lesquels la valeur  $u_l(R_\alpha)$  s'annule à la limite de la sphère. C'est ce qu'on appelle le problème de l'asymptote. Les calculs deviennent plus compliqués quand les bandes apparaissent près de l'asymptote.

Donc, afin de surmonter ce problème, plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling[5] et par Andersen [6]

## III.2 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)

La méthode LAPW constitue l'une des bases les plus précises pour le calcul des solides cristallins, et comme nous avons déjà mentionné dans les paragraphes précédents que cette dernière utilise une description du potentiel de type Muffin-Tin et correspond à une amélioration de la méthode APW développée par Andersen [7, 8] Koelling et Arbman [7,9] basé sur l'idée de Marcus.

Dans la méthode LAPW les fonctions de base dans MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales  $u_l(r)y_{lm}$  et de leurs dérivées  $\dot{u}_l(r)y_{lm}$  par rapport à l'énergie. Les fonctions  $u_l$  comme dans la méthode APW (II .2) et la fonction  $u_l(r)y_{lm}$  doivent satisfaire la condition suivante :

$$\left[ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + v(r) - E_l \right] r\dot{u}_l(r) = ru_l(r) \quad \text{(III.5)}$$

Les fonctions radiales  $u_l(r)$  et  $\dot{u}_l(r)$  assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes. Les fonctions d'onde ainsi augmentées constituent les fonctions de base de la méthode LAPW [10].

Avec ce développement, la forme explicite des fonctions de base est :

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} [A_{lm} u_l(r, E_i) B_{lm} \dot{u}_l(r, E_i)] y_{lm} & \text{pour } r < R_\alpha \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\vec{G} + \vec{k})\vec{r}} & \text{pour } r > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.6})$$

Où  $E_l$  est l'énergie de linéarisation,  $B_{lm}$  sont les coefficients qui correspondent à la fonction  $\dot{u}_l(r)$  et de même nature que les coefficients  $A_{lm}$ . Ces derniers sont déterminés pour assurer la continuité du potentiel à la surface de la sphère « muffin tin ».

Dans la méthode LAPW, on utilise uniquement des ondes planes dans la zone interstitielle comme dans la méthode APW. Alors que dans la région des sphères « Muffin-tin » les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW.

Par conséquent, les fonctions radiales obéissent à l'équation de linéarisation suivante qui se base sur la série de Taylor [4] où la fonction  $u_l(r)$  peut être développée en fonction de dérivée  $\dot{u}_l(r)$  et de l'énergie  $E_l$ :

$$u_l(\varepsilon_k^n, r) = u_l(E_l, r) + (\varepsilon_k^n - E_l) \frac{\partial u_l(r, E)}{\partial E} + O[(\varepsilon_k^n - E_l)^2] \quad (\text{III.7})$$

$$u_l(\varepsilon_k^n, r) = u_l(E_l, r) + (\varepsilon_k^n - E_l) \dot{u}_l(E_l, r) + O[(\varepsilon_k^n - E_l)^2] \quad (\text{III.8})$$

$O[(\varepsilon_k^n - E_l)^2]$ : représente l'erreur quadratique énergétique

La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de  $(\varepsilon_k^n - E_l)^2$  et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de  $(\varepsilon_k^n - E_l)^4$ . Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPWs forment une bonne base qui permet, avec une seule valeur d'  $E_l$ , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser la fenêtre énergétique en deux parties, 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.

### III.3 Les avantages de la méthode LAPW par rapport à la méthode APW

On peut les résumer en quelques points

- ✓ Dans la méthode LAPW, les énergies des bandes (au K-point donné) sont obtenues avec précision grâce à une seule diagonalisation. Alors que dans l'APW, il est nécessaire de calculer l'énergie pour chaque bande.
- ✓ Le problème d'asymptote (à la frontière de la sphère) ne se pose pas dans LAPW c.-à-d. suite à l'introduction de la dérivée de la fonction radiale (la continuité) assure le non découplage des ondes planes et les orbitales locales ;
- ✓ Les fonctions de base de LAPW ont une grande flexibilité à l'intérieur des sphères, ce qui présente une conséquence de la liberté variationnelle au contraire de l'APW où le paramètre d'énergie est prié fixe au lieu d'être variationnel.

Dans la méthode LAPW, le temps de calcul est considérablement réduit et la convergence rapidement atteinte.

#### III.3.1 Développement en orbitales locales

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation  $E_l$  [6]. Pour de nombreux matériaux, cette condition peut être remplie en choisissant les valeurs d'énergie  $E_l$  au centre des bandes, mais ceci n'est pas toujours possible car il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de  $E_l$  pour calculer toutes les bandes d'énergie n'est pas suffisant, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales 4f [11,12] et les métaux de transition [13].

Pour pouvoir remédier cette situation, on a le choix : soit l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

#### III.3.2 La méthode LAPW+LO

Le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. Singh [14] a donné ces orbitales, notées « LO » sous forme d'une

combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une des de ces fonctions :

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} [A_{lm}U_l(r, E_l) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_l) + C_{lm}U_l(r, E_l)]Y_{lm}(r) & \text{pour } r < R_\alpha \\ 0 & \text{pour } r > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.9})$$

Où les coefficients  $C_{lm}$  sont de la même nature que les coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  définis précédemment. Une orbitale locale est définie pour un 'l' et un 'm' donnés et également pour un atome donné (dans la cellule unitaire, tous les atomes étant considérés et non seulement les atomes inéquivalents). Ces orbitales locales peuvent également être utilisées au-delà d'un traitement des états de semi-cœur pour améliorer la base vis-à-vis des bandes de conduction.

Cette amélioration de la méthode LAPW est à l'origine du succès de la méthode de linéarisation basée sur la méthode LAPW dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode originelle à une catégorie de composés beaucoup plus large.

### III.3.3 La méthode APW+lo

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

**Sjösted, Nordström et Singh [15]** ont apporté une amélioration en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. Cette méthode est appelée « APW+lo » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme était la méthode LAPW+LO) et qui ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle nécessaire dans le cadre de la méthode APW.

Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant  $u_l(r)$  pour une énergie  $E_l$  fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Mais du fait qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent

d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales. Une base « APW+lo » est définie par l'association des deux types de fonctions d'onde suivants :

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

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm} u_l^\alpha(r, E_l) y_{lm}(r) & \text{pour } r < R_\alpha \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\vec{G}+\vec{k})\vec{r}} & \text{pour } r > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.10})$$

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

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} [A_{lm} u_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{u}_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) & \text{pour } r < R_\alpha \\ 0 & \text{pour } r > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.11})$$

Dans un calcul, une base mixte LAPW et APW+lo peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre  $l$ . En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états 3d des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base APW+lo et le reste avec une base LAPW [16].

### III.3.4 Le principe de la méthode FP-LAPW

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total [17] combine le choix de groupe de base LAPW avec le traitement complet de potentiel et la densité de charge.

Aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Il n'existe pas d'approximation de forme dans la région interstitielle et à l'intérieur des Muffin Tins, i.e. le potentiel n'est pas contraint d'être sphérique dans les sphères et il est constant entre elles [7,18].

Le potentiel et la densité de charge sont plutôt développés en des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom « Full-Potential ».

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

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) y_{lm}(r) & \text{pour } r < R_\alpha \\ \sum_K V_k(r) e^{iK_r} & \text{pour } r > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.12})$$

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

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_{lm} \rho_{lm}(r) y_{lm}(r) & \text{pour } r < R_\alpha \\ \sum_K \rho_k(r) e^{iK_r} & \text{pour } r > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.13})$$

FP-LAPW est une méthode qui présente un double avantage d'offrir une description complète du potentiel ainsi que des électrons. Elle sera une méthode de choix dès que les propriétés visées feront intervenir les électrons de cœur et dès que la précision sur l'énergie devra être extrême.

### III.4 Paramètres De Convergence

L'exactitude des calculs auto-cohérents dépendent normalement de la résolution de l'ensemble de base  $\psi_k$  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 [19]. Dans cette méthode, il existe deux paramètres essentiels qui doivent être raffinés afin de décrire parfaitement les systèmes étudiés et assurer la convergence avec un temps de calcul minimal en effectuant des tests de convergence de l'énergie. Le premier paramètre est le produit ( $R_{mt} \times K_{max}$ , noté  $RK_{max}$ ) entre le plus petit rayon de muffin tin  $R_{mt}$  et le vecteur  $K_{max}$  représentant le plus grand vecteur des  $\vec{k}_n$  dans l'extension des ondes planes décrivant la région interstitielle.

$$\varphi_I^{k_n} = \sum_{k_n}^{K_{max}} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} c_{k_n} e^{k_n \cdot r} \quad (\text{III.14})$$

avec  $k_n = G_n + k$

Où  $G_n$  sont des vecteurs du réseau réciproque et  $\vec{k}$  est un vecteur d'onde défini dans la première zone de Brillouin.

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, mais ce choix ne doit pas affecter la précision du calcul. 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 en contrepartie le calcul sera plus précis [20]. 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 effectué soigneusement pour obtenir une bonne représentation de la fonction d'onde.

### III.5 Propriétés structurales

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

Pour déterminer l'énergie d'équilibre ( $E_0$ ), son volume optimal ( $V_0$ ) et les rapports  $c/a$  des composés CMTX pour les structures tétraogonales et éventuellement le rapport  $b/a$  (les

structures orthorhombiques) qui nécessitent plus de traitement du moment où elles ont des paramètres libres à ajuster, nous avons suivi la procédure présentée dans la réf [21], c.-à-d. :

- ✓ Minimisation de l'énergie totale en fonction du volume tout en fixant les rapports c/a et b/a.
- ✓ Minimisation de l'énergie totale en fonction du rapport b/a tout en fixant le volume au volume obtenu dans la première étape et le rapport c/a avec les déterminations des paramètres internes (relaxation des positions) des atomes simultanément.
- ✓ Minimisation de l'énergie totale en fonction du rapport c/a tout en fixant le volume au volume obtenu dans la première étape et le rapport b/a a sa valeur obtenue dans la deuxième étape avec la détermination des paramètres internes (relaxation des positions) des atomes simultanément
- ✓ Minimisation de l'énergie totale en fonction du volume pour les rapports c/a et b/a obtenus précédemment.

La procédure commune dans la première étape et quatrième consiste à évaluer l'énergie totale du système pour différentes valeurs du volume. Les résultats obtenus sont ajustés par l'équation d'état de *Birch-Murnaghan* [22, 23] qui est donnée par l'expression suivante :

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0 B_0}{16} \left( \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^3 B'_0 + \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^2 \left[ 6 - 4 \left( \frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \right] \right) \quad \text{(III.15)}$$

Où  $E_0$ ,  $V_0$ ,  $B_0$  et  $B'_0$  sont respectivement l'énergie totale d'équilibre, le volume à l'équilibre, le module de compressibilité et sa dérivé.

Dans la quatrième étape les paramètres structuraux à savoir le volume d'équilibre ( $V_0$ ), les paramètres de maille (a, b et c), le module de compressibilité  $B_0$  et sa dérivé  $B'_0$  sont déterminés. Notons que la procédure dans la deuxième et troisième étape consiste à évaluer l'énergie totale du système pour différentes valeurs du rapport b/a et c/a respectivement. Les résultats obtenus sont ajustés par des polynômes afin de déterminer le rapport correspondant a l'énergie minimale dans ces deux étapes.

## III.6 Les propriétés mécaniques

### III.6.1. Introduction

La théorie de l'élasticité traite le comportement des matériaux qui ont la propriété de reprendre leurs dimensions et leurs formes lorsque les forces qui produisent les déformations sont supprimées [24]. Lorsqu'on exerce une contrainte sur le cristal, celui-ci se déforme, modifiant les paramètres qui le décrivent. Ce sont les déformations homogènes du cristal. Dans la région proche de la position d'équilibre des atomes, on peut considérer la variation de l'énergie du solide comme une fonction quadratique de la variation des paramètres du solide, et le développement quadratique de l'énergie permet d'exprimer une relation linéaire entre la contrainte et la déformation : c'est la loi de Hooke.

Les propriétés élastiques d'un solide dépendent de ses constantes élastiques, ces constantes établissent un lien entre le comportement mécanique et dynamique d'un cristal et donnent des informations importantes sur la nature des forces qui opèrent dans le solide. En raison de la symétrie  $C_{ij} = C_{ji}$ , le nombre total de composantes indépendantes (constantes élastiques) peut être réduit de 36 à 21 [25]. Ce nombre peut être encore réduit en utilisant la symétrie du cristal. Pour un cristal orthorhombique telle que celui dans la phase WS le nombre de constantes élastique non nulles est égal à neuf [26], la matrice des constantes élastiques s'écrit dans ce cas comme suit:

$$C_{orth} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & & & \\ & C_{22} & C_{23} & & & \\ & & C_{33} & & & \\ & & & C_{44} & & \\ & & & & C_{55} & \\ & & & & & C_{66} \end{bmatrix} \quad (\text{III.16})$$

, sept éléments non nuls indépendants pour la phase KS appartenant au groupe de Laue tétragonale TII[27]

$$C_{tetraII} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & & C_{16} \\ & C_{11} & C_{13} & & -C_{16} \\ & & C_{33} & & \\ & & & C_{44} & \\ & & & & C_{44} \\ & & & & & C_{66} \end{bmatrix} \quad (\text{III.17})$$

et seulement six pour ST et PMCA, appartenant au groupe de Laue tétragonale TI [27]

$$C_{tetral} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & & & \\ & C_{11} & C_{13} & & & \\ & & C_{33} & & & \\ & & & C_{44} & & \\ & & & & C_{44} & \\ & & & & & C_{66} \end{bmatrix} \quad (\text{III.18})$$

ces trois dernières phases ayant des structures cristallines tétragonales.

Les constantes élastiques sont définies au moyen d'une expansion de Taylor de l'énergie totale  $E(V, \delta)$  pour le système, par rapport à une petite déformation ( $\delta$ ) du réseau. Si nous considérons les vecteurs du réseau de bravais d'une structure cristalline sous forme matricielle( $R$ ), la distorsion du réseau ( $R'$ ), est exprimée en multipliant  $R$  par une matrice de distorsion symétrique( $\delta_{xy} = \delta_{yx}$ ), c'est-à-dire: ( $R' = R \times D$ ), qui s'écrit comme:

$$D = \begin{bmatrix} 1 + \delta_{xx} & \frac{\delta_{xy}}{2} & \frac{\delta_{xz}}{2} \\ \frac{\delta_{yx}}{2} & 1 + \delta_{yy} & \frac{\delta_{yz}}{2} \\ \frac{\delta_{zx}}{2} & \frac{\delta_{zy}}{2} & 1 + \delta_{zz} \end{bmatrix} \quad (\text{III.19})$$

et dans la notation de Voigt (il est souvent pratique de passer à la notation de Voigt pour réduire le nombre d'indices.) La notation de Voigt remplace  $xx \rightarrow 1$ ,  $yy \rightarrow 2$ ,  $zz \rightarrow 3$ ,  $zy(etyz) \rightarrow 4$ ,  $xz(etzx) \rightarrow 5$ ,  $xy(etyx) \rightarrow 6$ )

$$D = \begin{bmatrix} 1 + \delta_1 & \frac{\delta_6}{2} & \frac{\delta_5}{2} \\ \frac{\delta_6}{2} & 1 + \delta_2 & \frac{\delta_{yz}}{2} \\ \frac{\delta_5}{2} & \frac{\delta_4}{2} & 1 + \delta_3 \end{bmatrix} \quad (\text{III.20})$$

Nous exprimons l'énergie du système contraint au moyen d'une expansion de Taylor en fonction des paramètres de distorsion,

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0 \left( \sum_{i=1}^6 \tau_i \delta_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^6 \sum_{j=1}^6 C_{ij} \delta_i \delta_j + 0(\delta^3) \right) \quad (\text{III.21})$$

Les termes linéaires disparaissent si la déformation ne change pas le volume du cristal. Sinon,  $\tau_i$  sont liés à la déformation du cristal et  $C_{ij}$  sont des constantes élastiques et  $V_0$  c'est le volume du système non contraint et nous l'utilisons pour évaluer les constantes élastiques.

### III.6.2. Cas d'un système Tétragonal

Il y a six (sept) constantes élastiques indépendantes pour une symétrie tétragonale avec le groupe d'espace numéro 89-142 (75-88), appelé  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{44}$  et  $C_{66}$  ( $C_{16}$ ). Comme nous avons six (sept) constantes élastiques indépendantes, nous avons besoin de six (sept) déformations différentes pour déterminer ces constantes élastiques. Les six (sept) distorsions sont décrites ci-dessous. Les trois premières distorsions sont :

$$D_1 = \begin{bmatrix} 1 + \delta & 0 & 0 \\ 0 & 1 + \delta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (\text{III.22})$$

$$D_2 = \begin{bmatrix} 1 + \delta & 0 & 0 \\ 0 & 1 + \delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{(1 + \delta)^2} \end{bmatrix} \quad (\text{III.23})$$

et

$$D_3 = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 + \delta \end{bmatrix} \quad (\text{III.24})$$

Ces trois distorsions modifient les paramètres de maille dans les directions a, b et c. La symétrie du réseau contraint est donc toujours tétragonale, cependant le volume du réseau de distorsion change en utilisant  $D_1$  et  $D_3$ .

et l'énergie pour ces distorsions peut être obtenue comme suit:

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0((C_{11} + C_{12})\delta^2 + 0(\delta^3)) \quad (\text{III.25})$$

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0((C_{zz})\delta^2 + 0(\delta^3)) \quad (\text{III.26})$$

$$C_{zz} = C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13} \quad (\text{III.27})$$

et

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0\left(\frac{C_{33}}{2}\delta^2 + 0(\delta^3)\right) \quad (\text{III.28})$$

Les troisièmes types de distorsions sont les distorsions orthorhombiques ( $D_4$  et  $D_6$ ) et monocliniques ( $D_5$ ) et sont écrites

$$D_4 = \begin{bmatrix} \left(\frac{1+\delta}{1-\delta}\right)^{1/2} & 0 & 0 \\ 0 & \left(\frac{1-\delta}{1+\delta}\right)^{1/2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (\text{III.29})$$

$$D_5 = \begin{bmatrix} 1 & 0 & \delta \\ 0 & 1 & \delta \\ \delta & \delta & 1 + \delta^2 \end{bmatrix} \quad (\text{III.30})$$

et

$$D_6 = \begin{bmatrix} (1 + \delta^2)^{1/2} & \delta & 0 \\ \delta & (1 + \delta^2)^{1/2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (\text{III.31})$$

et l'énergie pour ces distorsions peut être obtenue comme

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0((C_{11} - C_{12})\delta^2 + 0(\delta^4)) \quad (\text{III.32})$$

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0(4(C_{44})\delta^2 + 0(\delta^4)) \quad (\text{III.33})$$

Et

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0(2(C_{66})\delta^2 + 0(\delta^4)) \quad (\text{III.34})$$

respectivement. Le dernier, pour calculer  $C_{16}$  est

$$D_7 = \begin{bmatrix} 1 + \delta & \delta & 0 \\ \delta & 1 - \delta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (\text{III.35})$$

et l'énergie pour cette distorsion est

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0((C_{11} - C_{12} + 2C_{66} + 4C_{16})\delta^2 + 0(\delta^3)) \quad (\text{III.36})$$

### III.6.3. Cas d'un système Orthorhombique

Il y a neuf constantes élastiques indépendantes pour une symétrie orthorhombique,  $C_{11}$ ,  $C_{22}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{44}$ ,  $C_{55}$ ,  $C_{66}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$  et  $C_{23}$ . Puisque nous avons neuf constantes élastiques indépendantes, nous avons besoin de neuf déformations différentes pour déterminer ces constantes élastiques. Les neuf distorsions sont décrites ci-dessous. Les trois premières distorsions sont écrites comme suit :

$$D_1 = \begin{bmatrix} 1 + \delta & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (\text{III.37})$$

$$D_2 = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 + \delta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (\text{III.38})$$

et

$$D_3 = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 + \delta \end{bmatrix} \quad (\text{III.39})$$

Ces trois distorsions modifient le paramètre de maille dans les directions x, y et z, respectivement. La symétrie du treillis contraint est donc toujours orthorhombique, cependant le volume du treillis de distorsion change, et l'énergie pour cette distorsion peut être obtenue comme:

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0 \left( \tau_1 \delta + \frac{C_{11}}{2} \delta^2 \right) \quad (\text{III.40})$$

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0 \left( \tau_2 \delta + \frac{C_{22}}{2} \delta^2 \right) \quad (\text{III.41})$$

Et

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0 \left( \tau_3 \delta + \frac{C_{33}}{2} \delta^2 \right) \quad (\text{III.42})$$

respectivement. Les troisièmes types de distorsions sont la distorsion conservée en volume et conduisent à la symétrie monoclinique et s'écrivent comme :

$$u = \frac{1}{(1 + \delta^2)^{1/3}} \quad (\text{III.43})$$

$$D_4 = \begin{bmatrix} u & 0 & 0 \\ 0 & u & \delta u \\ 0 & \delta u & u \end{bmatrix} \quad (\text{III.44})$$

$$D_5 = \begin{bmatrix} u & 0 & \delta u \\ 0 & u & 0 \\ \delta u & 0 & u \end{bmatrix} \quad (\text{III.45})$$

et

$$D_6 = \begin{bmatrix} u & \delta u & 0 \\ \delta u & u & 0 \\ 0 & 0 & u \end{bmatrix} \quad (\text{III.46})$$

et l'énergie pour ces distorsions peut être obtenue comme

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0(2\tau_4\delta + 2C_{44}\delta^2) \quad (\text{III.47})$$

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0(2\tau_5\delta + 2C_{55}\delta^2) \quad (\text{III.48})$$

Et

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0(2\tau_6\delta + 2C_{66}\delta^2) \quad (\text{III.49})$$

respectivement. Les trois dernières déformations que nous avons utilisées sont des distorsions orthorhombiques à volume constant et données par:

$$D_7 = \begin{bmatrix} (1 + \delta)u & 0 & 0 \\ 0 & (1 - \delta)u & 0 \\ 0 & 0 & u \end{bmatrix} \quad (\text{III.50})$$

$$D_8 = \begin{bmatrix} (1 + \delta)u & 0 & 0 \\ 0 & u & 0 \\ 0 & 0 & (1 - \delta)u \end{bmatrix} \quad (\text{III.51})$$

et

$$D_9 = \begin{bmatrix} u & 0 & 0 \\ 0 & (1 + \delta)u & 0 \\ 0 & 0 & (1 - \delta)u \end{bmatrix} \quad (\text{III.52})$$

L'énergie de ces distorsions peuvent être obtenues par

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0 \left( (\tau_1 - \tau_2) \delta + \frac{(C_{11} + C_{22} - 2C_{12})}{2} \delta^2 \right) \quad \text{(III.53)}$$

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0 \left( (\tau_1 - \tau_3) \delta + \frac{(C_{11} + C_{33} - 2C_{13})}{2} \delta^2 \right) \quad \text{(III.54)}$$

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0 \left( (\tau_2 - \tau_3) \delta + \frac{(C_{22} + C_{33} - 2C_{23})}{2} \delta^2 \right) \quad \text{(III.55)}$$

Afin de calculer les valeurs des modules de compressibilité et des modules de cisaillement pour les matériaux polycristallins, deux approximations principales sont utilisées : celles de Voigt et de Reuss. [28,29]. L'approximation de Voigt est la limite supérieure de ces modules, alors que l'approximation de Reuss correspond à leurs limites inférieures.

pour le module de compressibilité B et module de cisaillement G de la structure tetragonale

$$B_V = \frac{(2C_{11} + 2C_{12} + 4C_{13} + C_{33})}{9} \quad \text{(III.56)}$$

$$B_R = \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2}{C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}} \quad \text{(III.57)}$$

$$G_R = \frac{15}{\frac{18B_V}{(C_{11}+C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2} + \frac{6}{(C_{11}-C_{12})} + \frac{6}{C_{44}} + \frac{3}{C_{66}}} \quad \text{(III.58)}$$

$$G_V = \frac{2C_{11} + C_{33} - C_{12} - 2C_{13}}{15} + \frac{2C_{44} + C_{66}}{5} \quad \text{(III.59)}$$

et pour ceux de la structure orthorhombique on a:

$$B_V = \frac{2(C_{12} + C_{13} + C_{23}) + C_{11} + C_{22} + C_{33}}{9} \quad \text{(III.60)}$$

$$\frac{1}{B_R} = (S_{11} + S_{22} + S_{33}) + 2(S_{12} + S_{13} + S_{23}) \quad (\text{III.61})$$

$$G_V = \frac{3(C_{44} + C_{55} + C_{66}) + C_{11} + C_{22} + C_{33} - (C_{12} + C_{13} + C_{23})}{15} \quad (\text{III.62})$$

$$\frac{1}{G_R} = \frac{4}{15}(S_{11} + S_{22} + S_{33}) - \frac{4}{15}(S_{12} + S_{13} + S_{23}) + \frac{3}{15}(S_{44} + S_{55} + S_{66}), \quad (\text{III.63})$$

Sachant que :

$$\left\{ \begin{array}{l} S_{11} = \frac{C_{22}C_{33} - C_{23}^2}{D} \\ S_{22} = \frac{C_{11}C_{33} - C_{13}^2}{D} \\ S_{33} = \frac{C_{11}C_{22} - C_{12}^2}{D} \\ S_{44} = \frac{1}{C_{44}} \\ S_{55} = \frac{1}{C_{55}} \\ S_{66} = \frac{1}{C_{66}} \\ S_{12} = \frac{C_{12}C_{33} - C_{13}C_{23}}{D} \\ S_{13} = \frac{C_{12}C_{23} - C_{13}C_{12}}{D} \\ S_{23} = \frac{C_{12}C_{23} - C_{13}C_{12}}{D} \end{array} \right. \quad (\text{III.64})$$

et :

$$D = C_{11}C_{22}C_{33} + 2C_{12}C_{13}C_{23} - C_{23}^2C_{11} - C_{12}^2C_{33} - C_{13}^2C_{22} \quad (\text{III.65})$$

où les indices V et R dénotent l'approximation de Voigt et de Reuss respectivement.

De plus, nous avons utilisé la moyenne des deux approximations Voigt et Reuss, appelée approximation de Voigt-Reuss-Hill (VRH)[30], qui sont donnée par les relations suivantes:

$$B_{VRH} = \frac{B_V + B_R}{2} \quad (\text{III.66})$$

et

$$G_{VRH} = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (\text{III.67})$$

respectivement. D'autres grandeurs liées aux constantes élastiques (Grandeurs Mécaniques) peuvent être déduites. Telle que le module de Young  $E$ , le coefficient de poisson  $\sigma$ , le paramètre d'anisotropie universel  $A^U$  [31] et le coefficient de Lamé  $\lambda$  comme suite:

$$E = \frac{9B_{VRH}G_{VRH}}{3B_{VRH} + G_{VRH}} \quad (\text{III.68})$$

$$\sigma = \frac{3B_{VRH} - E}{6B_{VRH}} \quad (\text{III.69})$$

$$A^U = \frac{5G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6 \quad (\text{III.70})$$

et

$$\lambda = \frac{E\sigma}{1 - \sigma - 2\sigma^2} \quad (\text{III.71})$$

respectivement,

Pour les phases ST et PMCA, appartenant au groupe de Laue tétragonale TI, les expressions des modules élastiques sont bien connus, tandis que pour KS appartenant au groupe de Laue tétragonale TII, ils n'ont pas encore été dérivés analytiquement. Ceci est dû au fait que la constante élastique  $C_{16}$  de cisaillement non diagonale n'est pas nécessairement égale à zéro. Toutefois, en ce qui concerne les propriétés élastiques, la distinction des cristaux tétragonaux en deux groupes de Laue n'est pas strictement requise ; en effet, dans le cas de TII, le tenseur de rigidité élastique peut être décrit en termes de six paramètres. Après une rotation d'un angle  $\phi$  autour de l'axe Z, les composants du tenseur de rigidité élastique prennent la forme [27]

$$\left\{ \begin{array}{l} C'_{11} = C'_{22} = \tilde{C}_{11} + C \cos 4\phi + C_{16} \sin 4\phi \\ C'_{66} = \tilde{C}_{66} - C \cos 4\phi - C_{16} \sin 4\phi \\ C'_{12} = \tilde{C}_{12} - C \cos 4\phi - C_{16} \sin 4\phi \\ C'_{16} = -\tilde{C}_{26} = -C \sin 4\phi + C_{16} \cos 4\phi \\ C'_{33} = C_{33}, C'_{44} = C_{55} = C_{44}, C'_{13} = C'_{23} = C_{13} \end{array} \right. \quad (\text{III.72})$$

Avec

$$\left\{ \begin{array}{l} C = \frac{1}{4}(C_{11} - C_{12} - 2C_{66}), \quad \tilde{C} = C_{11} - C, \\ \tilde{C}_{66} = C_{66} + C, \quad \tilde{C}_{12} = C_{12} + C. \end{array} \right. \quad (\text{III.73})$$

$C'_{16}$  s'annule pour une rotation autour de l'axe Z d'un angle donné par [27,32]:

$$\phi = (1/4) \tan^{-1}(4C_{16}/C_{11} - C_{12} - 2C_{66}), \quad (\text{III.74})$$

réduisant le nombre de constantes élastiques indépendantes de sept à six pour la structure KS. Eq. (III.70) donne deux valeurs de  $\phi$  dans l'intervalle  $\phi < |\pi/2|$  qui correspondent à  $\phi_1$  et  $\phi_2$  où  $\phi_1 = \phi_2 + \pi/4$  [27,32]. Dans notre cas, nous obtenons  $\phi_1 = 2.57^\circ$ ,  $\phi_2 = 47.57^\circ$ . Les critères nécessaires et suffisants de stabilité mécanique [33] pour les phases KS, ST, PMCA et WS sont :

$$\left\{ \begin{array}{l} C_{11} > |C_{12}|; 2C_{13}^2 < C_{33}(C_{11} + C_{12}) \\ C_{44} > 0; 2C_{16}^2 < C_{66}(C_{11} - C_{12}) \end{array} \right. \text{pour KS,} \quad (\text{III.75})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} C_{11} > |C_{12}|; 2C_{13}^2 < C_{33}(C_{11} + C_{12}) \\ C_{44} > 0; C_{66} > 0 \end{array} \right. \text{pour ST et PMCA,} \quad (\text{III.76})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} C_{11} > 0; C_{11}C_{22} > C_{12}^2 \\ C_{11}C_{22}C_{33} + 2C_{12}C_{13}C_{33} - C_{11}C_{23}^2 - C_{22}C_{13}^2 - C_{33}C_{12}^2 > 0 \text{ pour WS.} \\ C_{44} > 0; C_{55} > 0; C_{66} > 0 \end{array} \right. \quad (\text{III.77})$$

Les constantes élastiques sont des grandeurs macroscopiques des solides homogènes qui fournissent des informations sur la stabilité, la rigidité et l'anisotropie des matériaux.

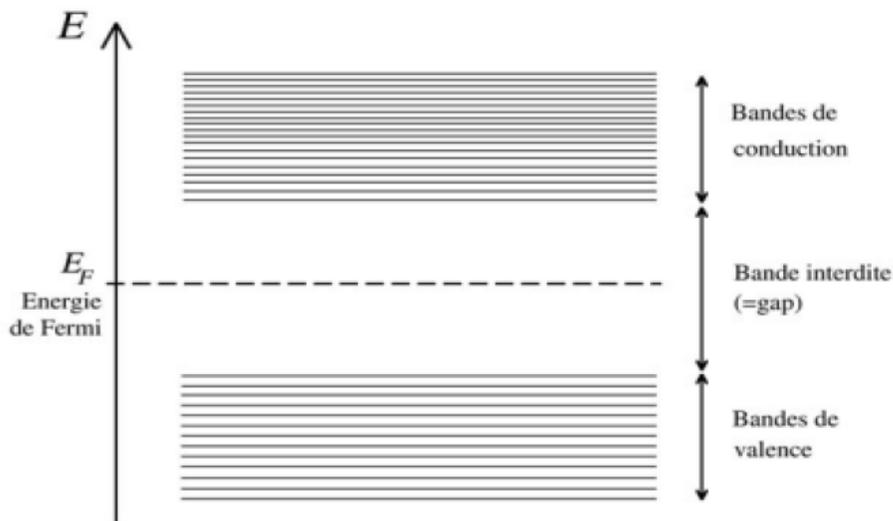
## III-7 Les Propriétés électroniques

### III-7.1 Structure de bande

Le solide est un système complexe qui contient un grand nombre d'atomes et d'électrons. Un atome comporte à plusieurs niveaux d'énergie distincts, un électron lié à cet atome se trouve

nécessairement dans l'un de ces niveaux. Cependant, dans une structure cristalline, les niveaux d'énergie des atomes indépendants se rassemblent dans la structure globale du cristal pour former les bandes d'énergie. La présence d'électrons dans ces dernières est permise. Ces bandes d'énergie s'appellent les bandes d'énergies « autorisées » sont séparées par des zones « interdites » (voir Figure III.3).

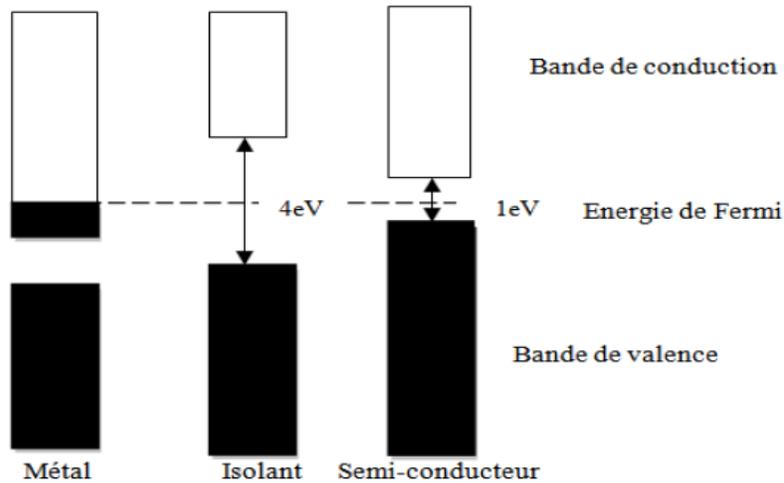
Les niveaux et les bandes d'énergie sont représentés sur un diagramme vertical, suivant les énergies croissantes. Les deux bandes d'énergie : la bande de valence et la bande de conduction sont séparées par la bande interdite ou gap.



**Figure III.2** Bandes de valence, bandes de conduction, bande interdite et le niveau de Fermi.

Le niveau de Fermi constitue la « ligne de séparation » au-dessus de laquelle les niveaux d'énergie tendent à être vides et en dessous de laquelle les niveaux d'énergie tendent à être remplis. Il permet de déterminer les propriétés de conduction d'un matériau.

En fonction de la largeur des bandes et la position du niveau de Fermi, on aura soit un métal, soit un semi-conducteur, soit un isolant [34].

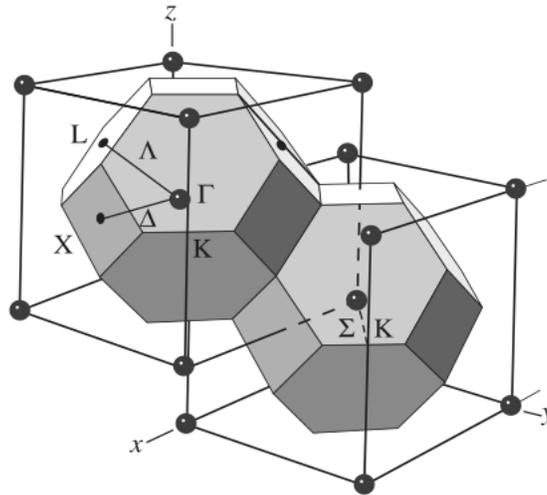


*Figure III.3 Relation entre la position des bandes d'énergies et le niveau de Fermi donnant un métal, semi-conducteur ou un isolant [34].*

Les propriétés des électrons dans un solide qui contient  $10^{23}$  atomes/cm<sup>3</sup> sont très compliquées. Pour simplifier la résolution des équations d'ondes des énergies il est nécessaire d'utiliser la symétrie de translation et de rotation du solide.

Les propriétés électroniques des semi-conducteurs proviennent de leurs structures électroniques, la description la plus significative des états d'énergie fournie aux électrons s'effectue dans l'espace réciproque ou espace des vecteurs d'onde  $\vec{k}$ . On représente l'évolution de l'énergie de l'électron par la courbe  $E(k)$  où le vecteur d'onde  $k$  demeure dans une direction remarquable de l'espace des  $k$ , c'est à dire une direction cristallographique du réseau réciproque. Comme, les minima et maxima énergétiques de chaque bande se trouvent généralement sur les points et les axes de haute symétrie du réseau réciproque. On simplifie cette description en considérant les variations de l'énergie  $E(\mathbf{k})$  selon les directions de plus haute symétrie dans la première zone de Brillouin de l'espace réciproque. La structure de bande est la relation qui lie l'énergie de la particule à son vecteur d'onde  $\mathbf{k}$ ,  $E(\mathbf{k})$ .

On a indiqué quelques points de haute symétrie de la zone de Brillouin par des lettres grecques de la structure cubique à faces centrées [35].



**Figure III.4** les points de haute symétrie ( $\Gamma$ ,  $X$  et  $L$ ) qui sont jointées par les points  $\Lambda$  et  $\Delta$ [36].

Le centre de la zone de Brillouin est noté  $\Gamma$ , les trois directions de haute symétrie sont  $[100]$ ,  $[110]$  et  $[111]$ .

Direction  $[100]$  :  $\Gamma$ -----  $X$  ( $\Delta$ )

Direction  $[110]$  :  $\Gamma$ -----  $L$  ( $\Lambda$ )

Direction  $[111]$  :  $\Gamma$ -----  $K$  ( $\Sigma$ )

Une fois l'optimisation structurale effectuée, nous avons utilisé les informations recueillies (paramètre de maille à l'état fondamental) pour effectuer un cycle self-consistant avec une grille de points spéciaux plus dense. Ce qui nous a permis de déterminer les bandes d'énergies de notre matériau le long des lignes de hautes symétries de la première zone de Brillouin.

Les figures (III.5) et (III.6) montrent la zone de Brillouin liée à la structure tétragonale et la structure orthorhombique respectivement, avec les points-k de haute symétrie, utilisées dans les calculs de structure bande dans le présent travail. Les points k de haute symétrie de la ZB pour le réseau tétragonal possèdent les coordonnées suivante ;  $Z(0.5 \ 0.5 \ 0.5)$ ,  $\Gamma(0 \ 0 \ 0)$ ,  $X(0 \ 0 \ 0.5)$ ,  $P(0.25 \ 0.25 \ 0.25)$  et  $N(0 \ 0.5 \ 0)$  group d'espace ( $I\bar{4}$ ,  $I\bar{4}2m$ ),  $Z(0 \ 0 \ 0.5)$ ,  $A(0.5 \ 0.5 \ 0.5)$ ,  $M(0.5 \ 0.5 \ 0)$ ,  $\Gamma(0 \ 0 \ 0)$ ,  $Z(0 \ 0 \ 0.5)$ ,  $R(0 \ 0.5 \ 0.5)$ ,  $X(0 \ 0.5 \ 0)$  et  $\Gamma(0 \ 0 \ 0)$  group d'espace ( $P\bar{4}2m$ ). Les

points k de haute symétrie associées à la ZB du réseau orthorhombique :  $(0\ 0\ 0)\Gamma$ ,  $Z(0\ 0\ 0.5)$ ,  $T(-0.5\ 0\ 0.5)$ ,  $Y(-0.5\ 0\ 0)$ ,  $S(-0.5\ 0.5\ 0)$ ,  $X(0\ 0.5\ 0.5)$  et  $R(-0.5\ 0.5\ 0.5)$ .

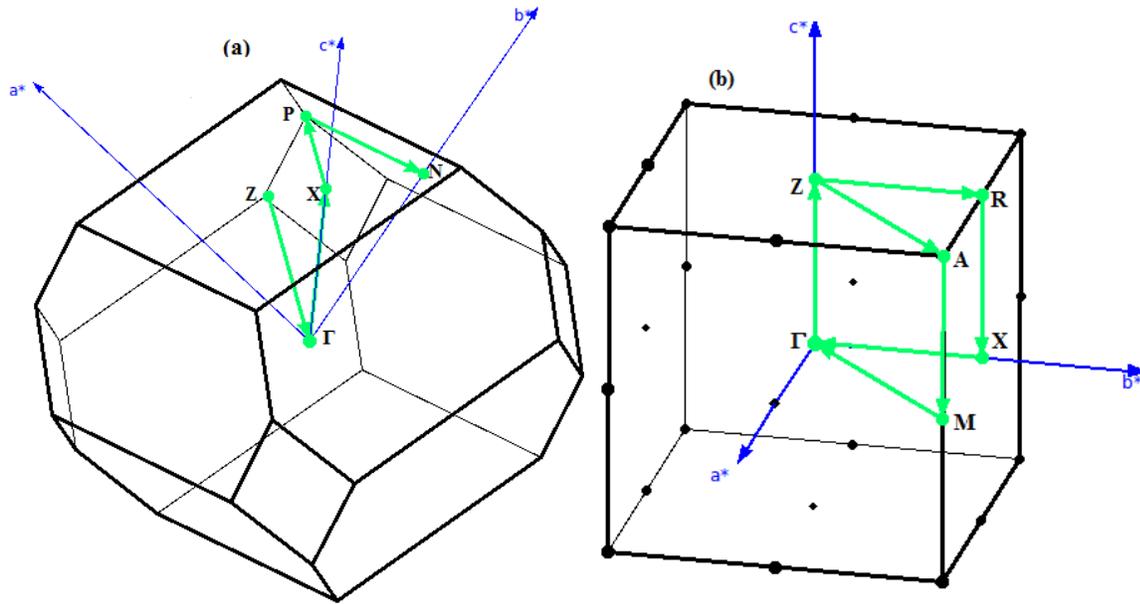


Figure III.5: Représentation graphique de la première Zone de Brillouin, (a) tétragonale ( $I\bar{4}$ ,  $I\bar{4}2m$ ) et (b) tétragonale ( $P\bar{4}2m$ )

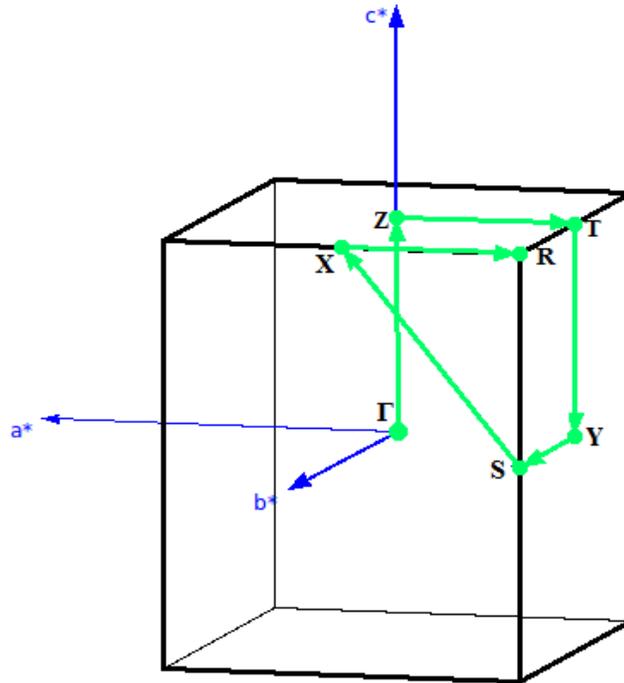


Figure III.6: Représentation graphique de la première Zone de Brillouin, orthorhombique ( $Pmn_21$ )

### III.7.2. La densité d'états

La densité d'états (DOS) d'un solide peut être définie comme la distribution des états électroniques du système en fonction de l'énergie. Elle a un rôle important dans l'analyse des propriétés physiques des matériaux. 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 :

$$N(\varepsilon) = \sum_{i\vec{k}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{i\vec{k}}) \quad (\text{III.78})$$

L'expression de la densité partielle est obtenue à partir de l'Eq. (III.78) par insertion de l'identité ( $\langle \psi_{i\vec{k}} | \psi_{i\vec{k}} \rangle = 1$ ). 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 :

$$N|\psi_{i\vec{k}}\rangle = \sum_{lm} \phi_{lm}^{\alpha i\vec{k}}(r) Y_{lm}(\vec{r}) \quad (\text{III.79})$$

l'équation(III.78) devient :

$$\begin{aligned} N(\varepsilon) &= \sum_{i\vec{k}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{i\vec{k}}) \langle \psi_{i\vec{k}} | \psi_{i\vec{k}} \rangle = \sum_{i\vec{k}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{i\vec{k}}) (\langle \psi_{i\vec{k}} | \psi_{i\vec{k}} \rangle_{MT} + \langle \psi_{i\vec{k}} | \psi_{i\vec{k}} \rangle_I) \\ &= N_{MT}(\varepsilon) + N_I(\varepsilon) \end{aligned} \quad (\text{III.80})$$

En utilisant l'expansion (III.79) la partie MT de l'équation (III.80) est exprimée en tant que :

$$N_{MT}(\varepsilon) = \sum_{i\vec{k}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{i\vec{k}}) \sum_{\alpha} \sum_{lm} \int_0^{R_{\alpha}} |\phi_{lm}^{\alpha i\vec{k}}(r)|^2 r^2 dr = \sum_{\alpha} \sum_{lm} N_{MT}^{\alpha lm}(\varepsilon) \quad (\text{III.81})$$

ou  $N_{MT}^{\alpha lm}(\varepsilon) = \sum_{i\vec{k}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{i\vec{k}}) C_{lm}^{\alpha i\vec{k}}$  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  $R_{\alpha}$  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  $\varepsilon$  relative à la sphère MT présentant des harmoniques sphériques de nombre quantique azimutal ( $l$ ). De la même façon,  $N_l(\varepsilon)$  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 [37].

### III-8 Les Propriétés Optiques linéaires

L'étude des propriétés optiques d'un matériau peut se réaliser en étudiant sa réponse à différentes sollicitations extérieures. Expérimentalement, lorsque l'excitation est électrique, nous parlons d'électroluminescence, lorsqu'elle est optique, nous parlons de photoluminescence et lorsqu'elle est réalisée en bombardant l'échantillon par un faisceau d'électrons nous parlons de cathodoluminescence. Dans ce qui suit nous allons particulièrement s'intéresser à la réponse d'un système au rayonnement lumineux et voir les propriétés optiques qui en résultent.

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.

### III.8.1. La réponse linéaire au champ électrique

Les propriétés optiques dans la physique de l'état solide décrivent l'interaction des radiations électromagnétiques avec un matériau et elles induisent des effets de polarisation ainsi que le déplacement des électrons de conduction. Ces processus constituent la réponse optique du matériau et peuvent être caractérisés par la fonction diélectrique  $\varepsilon(\omega)$  qui joue un rôle important dans l'étude des propriétés optiques.

La fonction diélectrique complexe est définie comme un tenseur tridimensionnel ( $\varepsilon^{\alpha\beta}(\omega) = \varepsilon_1^{\alpha\beta}(\omega) + i\varepsilon_2^{\alpha\beta}(\omega)$ ) où  $\alpha, \beta = x, y$  or  $z$ ), pouvant être utilisé pour décrire la réponse linéaire du système aux rayonnements électromagnétiques, qui se rapporte à l'interaction des photons et des électrons. Les calculs ignorent les effets excitoniques et les champs locaux. Cette fonction est constituée de deux contributions distinctes, à savoir les transitions intra-bande et inter-bandes. La contribution des transitions intra-bande n'est importante que pour les métaux. Les transitions inter-bandes peuvent également être divisées en transitions directes et indirectes. Les transitions inter-bandes indirectes impliquant la diffusion des phonons ont été ignorées. La contribution inter-bandes à la partie imaginaire des composantes du tenseur diélectriques est calculée en sommant les transitions des états occupés vers les états inoccupés sur la zone de Brillouin, pondérés avec les éléments de la matrice du moment dipolaire, tels que donnés par [38,39].

$$Im\varepsilon^{\alpha\beta}(\omega) = \frac{4\pi e^2}{m^2\omega^2} \sum_{i,f} \int \langle f|p_\alpha|i\rangle \langle i|p_\beta|f\rangle \times W_i(1 - W_f)\delta(E_f - E_i - \hbar\omega)d^3k, \quad (\text{III. 82})$$

Où  $e$  est la charge d'électrons,  $m$  est la masse,  $\langle f|p_\alpha|i\rangle$  et  $\langle i|p_\beta|f\rangle$  sont les éléments de la matrice du moment dipolaire correspondant aux directions  $\alpha$  et  $\beta$  du cristal ( $x, y$  ou  $z$ ), et  $f, i$  sont les états final et initial, respectivement.  $W_n$  et  $E_n$  sont la fonction de distribution de Fermi et l'énergie électronique respectivement du  $n$ -ème état. Puisque la fonction diélectrique décrit la réponse causale, les parties réelles et imaginaires sont liées en utilisant la transformée de Kramers-Kronig. En outre, les autres paramètres optiques dépendant de l'énergie, tels que la fonction de perte d'énergie  $L^{\alpha\beta}(\omega)$ , la réflectivité  $R^{\alpha\beta}(\omega)$ , et le coefficient d'absorption  $\alpha^{\alpha\beta}(\omega)$  peuvent être dérivés de  $\varepsilon_1^{\alpha\beta}(\omega)$  à  $\varepsilon_2^{\alpha\beta}(\omega)$  [38,39].

A partir de la partie imaginaire du composant tensoriel diélectrique  $Im\varepsilon^{\alpha\beta}(\omega)$ , la partie réelle correspondante est obtenue par

$$Re^{\alpha\beta}(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' Im \varepsilon^{\alpha\beta}(\omega') d\omega'}{(\omega'^2 - \omega^2)}, \quad (\text{III. 83})$$

où P représente la valeur principale de l'intégrale.

La connaissance des parties réelles et imaginaires du tenseur diélectrique permet de calculer de fonctions optiques importantes. Le spectre de réflectivité est dérivé de la formule de Fresnel pour l'incidence normale en supposant une orientation de la surface du cristal parallèle à l'axe optique en utilisant la relation [40, 41]

$$Re^{\alpha\beta}(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon^{\alpha\beta}(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon^{\alpha\beta}(\omega)} + 1} \right|^2 \quad (\text{III. 84})$$

Nous calculons le coefficient d'absorption,  $\alpha^{\alpha\beta}(\omega)$ , la partie réelle de la conductivité optique,  $Re^{\alpha\beta}[\sigma(\omega)]$ , et la fonction de perte d'énergie électronique,  $L^{\alpha\beta}(\omega)$ , en utilisant les expressions suivantes [41] :

$$\alpha^{\alpha\beta}(\omega) = \sqrt{2}(\omega) (\sqrt{Re^{\alpha\beta}(\omega)^2 - Im \varepsilon^{\alpha\beta}(\omega)^2} - Re^{\alpha\beta}(\omega))^{1/2} \quad (\text{III. 85})$$

$$Re^{\alpha\beta}[\sigma(\omega)] = \frac{\omega Im \varepsilon^{\alpha\beta}(\omega)}{4\pi} \quad (\text{III. 86})$$

$$L^{\alpha\beta}(\omega) = -Im \left( \frac{1}{\varepsilon^{\alpha\beta}(\omega)} \right) = \frac{Im \varepsilon^{\alpha\beta}(\omega)}{Re^{\alpha\beta}(\omega)^2 - Im \varepsilon^{\alpha\beta}(\omega)^2}, \quad (\text{III. 87})$$

De même, les fonctions optiques telles que l'indice de réfraction,  $n^{\alpha\beta}(\omega)$ , et le coefficient d'extinction,  $K^{\alpha\beta}(\omega)$ , sont calculés en fonction des composantes de la fonction diélectrique complexe [41]:

$$n^{\alpha\beta}(\omega) = \left[ \frac{Re \varepsilon^{\alpha\beta}(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{Re \varepsilon^{\alpha\beta}(\omega)^2 + Im \varepsilon^{\alpha\beta}(\omega)^2}}{2} \right]^{1/2} \quad (\text{III. 88})$$

$$K^{\alpha\beta}(\omega) = \left[ \frac{\sqrt{Re \varepsilon^{\alpha\beta}(\omega)^2 + Im \varepsilon^{\alpha\beta}(\omega)^2}}{2} - \frac{Re \varepsilon^{\alpha\beta}(\omega)}{2} \right]^{1/2} \quad (\text{III. 89})$$

### III-9. La méthode de Tauc plot

Tauc Plot[42] est utilisé pour déterminer le gap optique dans les semi-conducteurs[43]. Ce gap est souvent utilisé pour caractériser les propriétés optiques des matériaux amorphes.

Jan Tauc a montré que le spectre d'absorption optique du germanium amorphe ressemble au spectre des transitions indirectes du germanium cristallin, et proposa une extrapolation pour estimer le gap optique des matériaux cristallins. [44] Typiquement, un Tauc Plot montre la variation quantité la quantité  $(\alpha h\nu)^{1/r}$ , où  $\alpha$  est le coefficient d'absorption du matériau, en fonction de l'énergie du photon incident  $h\nu$ . Le tracé obtenu a un régime linéaire distinct qui représente le début de l'absorption où le coefficient d'absorption  $\alpha$  peut être décrit par :

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^r \quad \text{(III.90)}$$

où,  $A$  est une constante et  $E_g$  est le gap optique

La valeur de l'exposant  $r$  dénote la nature de la transition[45] :

1.  $r = 1/2$  pour les transitions directes permises.
2.  $r = 3/2$  pour les transitions directes interdites.
3.  $r = 2$  pour les transitions indirectes permises.
4.  $r = 3$  pour les transitions indirectes interdites.

Ainsi, l'extrapolation de cette région linéaire pour  $\alpha = 0$  donne le gap optique du matériau.

## Références

- [1] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [2] J.S Slater Wave function in a peridiodicpotential,phy.Rev.51:846-851.(1937).
- [3] Adrain P. Sutton, electronic Structure of Materials, Clarendon Press. Oxford (1992).
- [4] S. Cottenier, Density Functional Theory and the Family of (L)APW-methods : a step-by-step introduction, (2004).
- [5] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5,2041 (1975).
- [6] O. K. Andersen, "Linear Methods in Band Theory", Phys. Rev. B 12: 3060, 1975.
- [7] S.Blugel et G.Bihlmayer, "Full-Potential Linearized Augmented Planewave Method" (John von Neumann Institute for Computing, 2006)
- [8] O. K. Andersen, "Linear Methods in Band Theory", Phys. Rev. B 12: 3060, 1975.
- [9] D. D. Koelling et G. O. Arbman, "Use of Energy Derivative of the Radial Solution in an Augmented Plane Wave Method: Application to Copper", J. Phys. F (Metal Phys.) 5 : 2041, 1975.
- [10] J.M. Thijssen, Delft University of Technology, Computational Physics, Cambridge University press (1999).
- [11] D. J. Singh, Phys. Rev. B 44, 7451 (1991).
- [12] S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B 42, 8858 (1990).
- [13] D. J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B 43, 1441 (1991).
- [14] D. Singh, Phys. Rev. B 43,6388 (1991).
- [15] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, Solid State Commun. 114, 15 (2000).
- [16] G.H.K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordström, Phys. Rev. B. 64, 195134 (2001).
- [17] P. Hohenberg and W. Kohn, " Inhomogeneous electron gas ", Phys. Rev.B136 : 864, 1964
- [18] D. R Hamann, Phys. Rev. Lett. 212, 662 (1979).
- [19] 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, ViennaUniversity of Technology, Vienna, Austria, (2001). (ISBN3-9501031- 1-2).
- [20] Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G., Kvasnicka, D., &Luitz, J. (2010). User Guide for Wien2k 10.1. Inst. of Phys. and Theo. Chem. at Vienna Univ. of Tech., Vienna.
- [21] Rak, Z., Mahanti, S. D., Mandal, K. C., &Fernelius, N. C. (2009). Electronic structure of substitutional defects and vacancies in GaSe. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 70(2), 344-355.
- [22] Muranghan, F.D.: The compressibility of media under extreme pressures. Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 30 (1944) 244–247.
- [23] Birch, F., Finite elastic strain of cubic crystals. Physical Review. 71 (1947) 809.
- [24] Reuss, A. (1929). Calculation of the flow limits of mixed crystals on the basis of the plasticity of monocrystals. Z. Angew. Math. Mech, 9, 49-58.
- [25] Hill, R. (1952). The elastic behaviour of a crystalline aggregate. Proceedings of the Physical Society. Section A, 65(5), 349.
- [26] Ranganathan, S. I., &Ostoja-Starzewski, M. (2008). Universal elastic anisotropy index. Physical Review Letters, 101(5), 055504.
- [27] V. Trinite, Thèse de Doctorat en physique, Ecole Polytechnique, France (2006)
- [28] Voigt W 1928 Lehrbuch der Kristall-physik, 2nd ed. (Leipzig: Teubner Press).

- [29] Reuss, A. (1929). Calculation of the flow limits of mixed crystals on the basis of the plasticity of monocrystals. *Z. Angew. Math. Mech*, 9, 49-58.
- [30] Hill, R. (1952). The elastic behaviour of a crystalline aggregate. *Proceedings of the Physical Society. Section A*, 65(5), 349.
- [31] Ranganathan, S. I., &Ostoja-Starzewski, M. (2008). Universal elastic anisotropy index. *Physical Review Letters*, 101(5), 055504.
- [32] Nye J F 1985 *Physical Properties of Crystals: their Representation by Tensors and Matrices* (Oxford University Press)
- [33] Desbiens, N., Bourasseau, E., Maillet, J. B., &Denoual, C. (2009). Calcul de constantes élastiques de matériaux solides par simulations Monte Carlo. Université Paris-Saclay, ENS Cachan, Rapport LRC, Fvrier.
- [34] JérômeFaist, *Introduction à la Physique des Semi-Conducteurs*, Neuchâtel (Mai 2001).
- [35] Peter Y. Yu, Manuel Cardona, *Fundamentals of Semiconductors* 4th ed, Springer (2010).
- [36] L.H. Thomas, *Proc. Cam. Phil. Soc.*, 26, 376 (1930).
- [37] Ali Hussain Reshak, PhD thesis, Indian Institute of Technology-Roorkee-India 2005.
- [38] Okoye, C. M. I. (2003). Theoretical study of the electronic structure, chemical bonding and optical properties of  $\text{KNbO}_3$  in the paraelectric cubic phase. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 15(35), 5945.
- [39] Ambrosch-Draxl, C., &Sofa, J. O. (2006). Linear optical properties of solids within the full-potential linearized augmented planewave method. *Computer Physics Communications*, 175(1), 1-14.
- [40] Fox M 2001 *Optical Properties of Solids* (New York: Oxford University Press) p 6
- [41] Delin A, Eriksson A O, Ahuja R, Johansson B, Brooks M S S, Gasche T, Auluck S and Wills J M 1996 *Phys. Rev. B* **54** 1673
- [42] Tauc, J. (1968). "Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si". *Materials Research Bulletin*. 3: 37–46.
- [43] Stenzel, O. (2005). *The Physics of Thin Film Optical Spectra: An Introduction*. Springer. p. 214
- [44] Tauc, J.;Grigorovici, R.; Vancu, A. (1966). "Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium". *Physica status solidi (b)*. 15 (2): 627.
- [45] Davis, E. A.; Mott, N. F. (1970). "Conduction in non-crystalline systems V. Conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors". *Philosophical Magazine A*. 22 (179): 903–922.

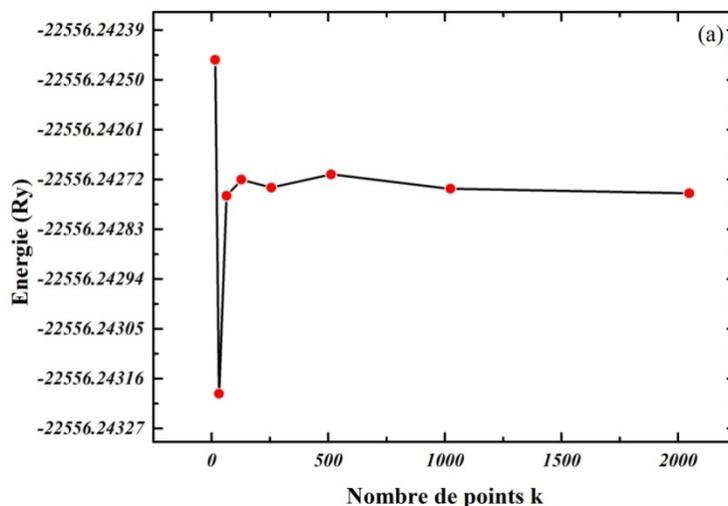
# Chapitre IV

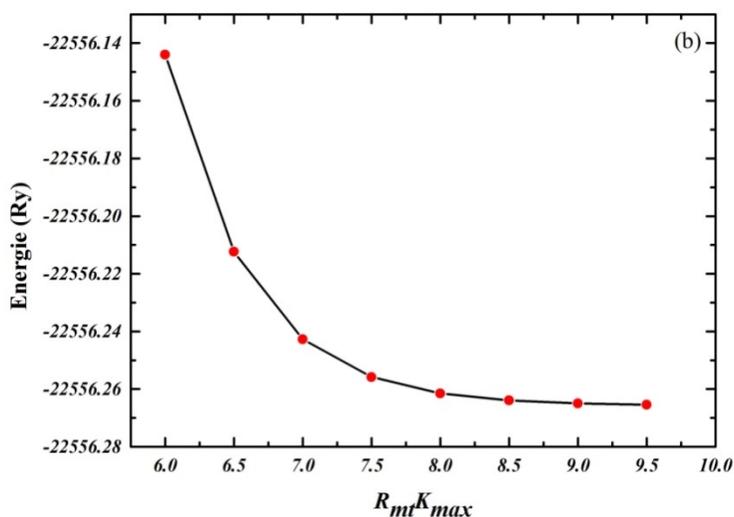
## Résultats et Discussion

### IV.1 Étude des propriétés structurales et élastiques

Dans notre travail, le choix des  $R_{mt}$  est 2.1, 1.85, 2.38 1.9, 2.0 et 2.22 pour les atomes de Cu, Mg, Sn, S, Se et Te respectivement. 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 effectué soigneusement pour obtenir une bonne représentation de la fonction d'onde.

En fixant  $RK_{max} = 7$ , un premier test de convergence a été réalisé à l'aide des paramètres expérimentaux de la cellule unitaire CMTS pour déterminer le nombre de k-points requis. à l'aide duquel on effectue un deuxième test pour déterminer  $RK_{max}$  optimal figure 4.1. Finalement avec un nombre suffisant de fonctions d'ondes planes pour  $R_{mt} \times K_{max} = 8$  et en utilisant 512 points k correspondant à une grille 8x8x8 pour KS, ST et PMCA, et une grille 7x8x9 pour WS,  $10^{-5}$  Ry et  $10^{-4}$  e comme critère de convergence pour l'énergie totale et la charge, respectivement, ont été atteints pour 13 à 21 itérations dans la calcul auto-cohérents des densités de charge.





**Figure 4.1** La variation de l'énergie totale en fonction du (a) nombre de points spéciaux  $k$  et (b)  $R_{mt} \times K_{max}$  pour CMTS avec les paramètres structuraux expérimentaux.

### IV.1.1 Propriétés structurales

La connaissance de l'énergie totale du système, ou plus souvent, la différence d'énergie entre les différentes phases peut être utile pour la compréhension de nombreux aspects. Les figures 4.2-4.4 représentent les courbes de variation de l'énergie totale par rapport au volume d'une molécule à l'unité de formule (f.u.) pour chaque composé dans les quatre phases ajustées à l'équation d'état de Birch-Murnaghan [1, 2]. Nos calculs des énergies d'équilibre ont montré que l'ordre d'énergie des phases est  $ST < KS < WS < PMCA$ , ce qui indique que la phase ST est la plus stable (voir les encadrés des Figures 4.2-4.4), dans les trois matériaux. On voit clairement que l'énergie totale de la structure PMCA est plus élevée que les autres pour les différents matériaux, ce qui montre qu'elle est la moins stable.

Les valeurs calculées des coordonnées atomiques, des constantes de réseau, du volume d'équilibre, du module de compressibilité et sa dérivée par rapport à la pression sont reportés dans les tableaux 4.1-4.3 comparés à d'autres résultats disponibles. Pour les structures KS et ST des matériaux CMTS et CMTSe, les paramètres structuraux sont en accord avec les données expérimentales ou théoriques disponibles [3, 4]. Pour celles du matériau CMTTe et les autres structures des composés CMTS et CMTTe, et à notre connaissance, aucune donnée expérimentale ou théorique n'est disponible pour la comparaison. Donc, nos résultats peuvent servir comme références pour les recherches ultérieures.

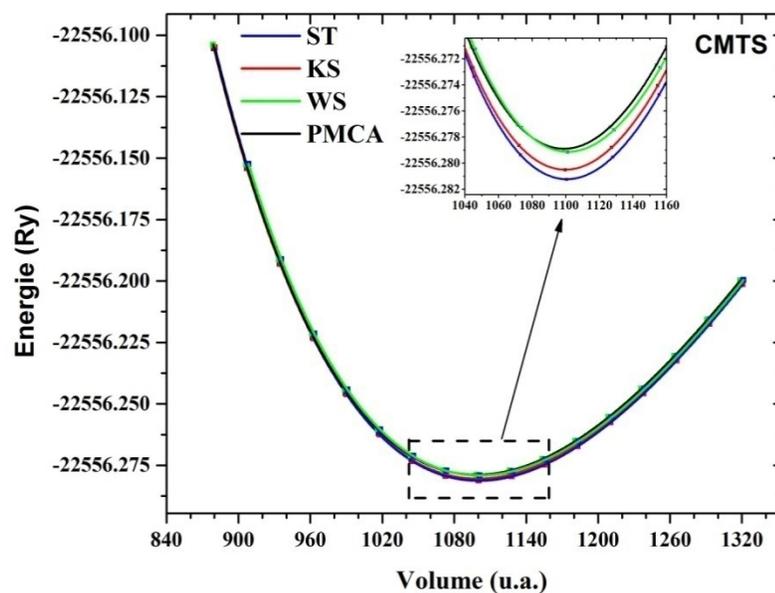


Figure 4.2. La variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé CMTS pour quatre phases KS, ST, PMCA et WS, est calculée en utilisant GGA-PBEsol

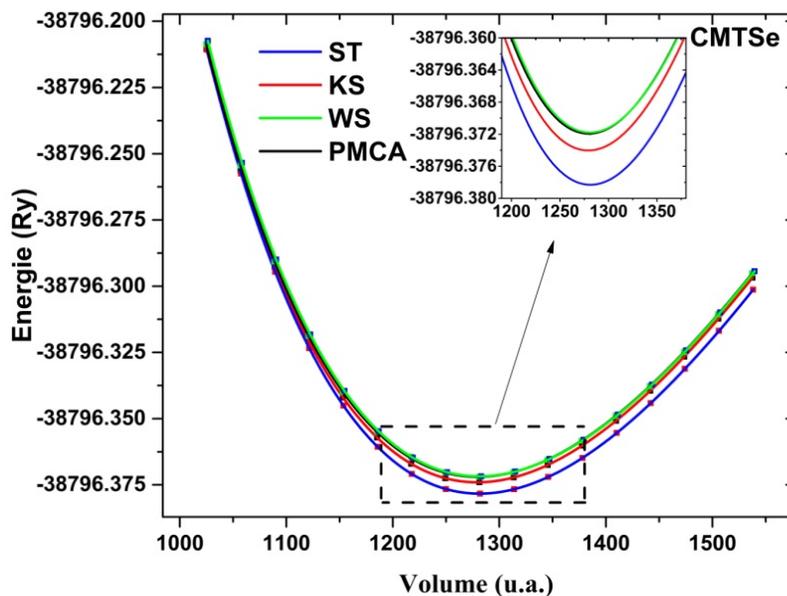


Figure 4.3. La variation de l'énergie totale en fonction du volume du matériau CMTSe pour quatre phases KS, ST, PMCA et WS, est calculée en utilisant GGA-PBEsol

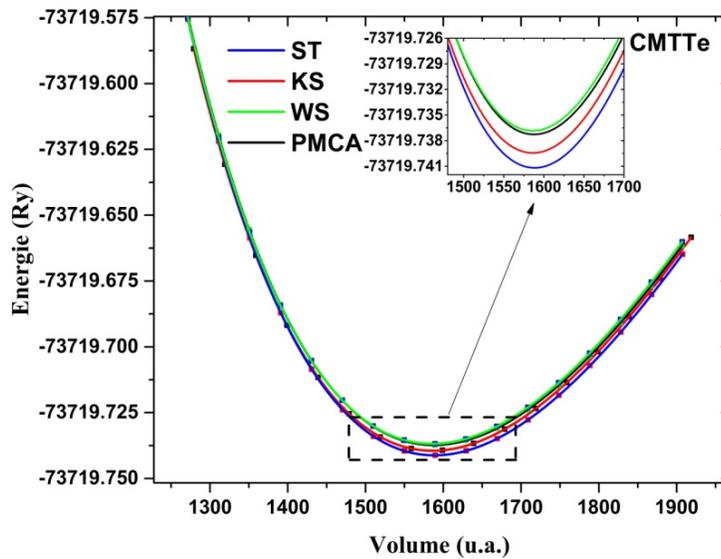


Figure 4.4. La variation de l'énergie totale en fonction du volume du matériau CMTTe pour quatre phases KS, ST, PMCA et WS, est calculée en utilisant GGA-PBEsol.

Tableau 4.1. Paramètres structuraux d'équilibre ( $a$  (Å),  $b/a$ ,  $c/a$ , volume d'équilibre / f.u. ( $V_0$  (Å<sup>3</sup>)) et positions atomiques), module de compressibilité ( $B$ ) et sa dérivée par rapport à la pression ( $B'$ ) du composé CMTS

Phases	a (Å)	b/a	c/a	$V_0$ (Å <sup>3</sup> )	B(GPa)	B'	Positions atomiques				
							Atomes	site	x/a	y/b	z/c
KS	5.436	1	2.027	162.81	75.678	4.858	Cu(1)	2a	0	0	0
	5.427 <sup>a</sup>	1 <sup>a</sup>	1.999 <sup>a</sup>	159.76 <sup>a</sup>			Cu(2)	2c	0	0.5	0.25
							Mg	2d	0	0.5	0.75
							Sn	2b	0	0	0.5
							S	8g	0.2236	0.25025	0.12558
								0.2433 <sup>a</sup>	0.24383 <sup>a</sup>	0.12822 <sup>a</sup>	
ST	5.505	1	1.954	162.99	76.128	4.850	Cu	4d	0	0.5	0.25
	5.568 <sup>b</sup>	1 <sup>b</sup>	1.963 <sup>b</sup>	169.43 <sup>b</sup>			Mg	2a	0	0	0
							Sn	2b	0	0	0.5
							S	8i	0.2508	0.2508	0.1384
PMCA	5.501	1	0.977	162.83	75.575	4.879	Cu	2f	0	0.5	0.5
							Mg	1a	0	0	0
							Sn	1d	0.5	0.5	0
							S	4n	0.2489	0.2489	0.2764
WS	7.749	0.856	0.818	162.91	75.811	4.863	Cu	4b	0.2495	0.1708	0.5159
							Mg	2a	0	0.6702	0.5184
							Sn	2a	0	0.3208	0.0179
							S(1)	4b	0.2492	0.1469	0.1575
							S(2)	2a	0	0.3157	0.6315
							S(3)	2a	0	0.6803	0.1300

<sup>a</sup> Ref [3]<sup>b</sup> Ref [4]

**Tableau 4.2** Paramètres structuraux d'équilibre ( $a$  (Å),  $b/a$ ,  $c/a$ , volume d'équilibre /f.u. ( $V_0$  (Å<sup>3</sup>)) et positions atomiques), module de compressibilité ( $B$ ) et sa dérivée par rapport à la pression ( $B'$ ) du matériau CMTSe

Phases	a (Å)	b/a	c/a	$V_0$ (Å <sup>3</sup> )	B(GPa)	B'	Positions atomiques				
							Atomes	site	x/a	y/b	z/c
KS	5.726	1	2.019	189.56	62.0954	4.7963	Cu(1)	2a	0	0	0
							Cu(2)	2c	0	0.5	0.25
							Mg	2d	0	0.5	0.75
							Sn	2b	0	0	0.5
							Se	8g	0.2214	0.24899	0.12636
ST	5.783	1	1.964	189.88	62.6291	4.8094	Cu	4d	0	0.5	0.25
	5.864 <sup>b</sup>	1 <sup>b</sup>	1.972 <sup>b</sup>	198.82 <sup>b</sup>			Mg	2a	0	0	0
	5.711 <sup>c</sup>	1 <sup>c</sup>	1.996 <sup>c</sup>	185.89 <sup>c</sup>			Sn	2b	0	0	0.5
							Se	8i	0.250	0.250	0.140
								0.256(1) <sup>c</sup>	0.256(1) <sup>c</sup>	0.373(2) <sup>c</sup>	
PMCA	5.777	1	0.984	189.62	61.8328	4.7651	Cu	2f	0	0.5	0.5
							Mg	1a	0	0	0
							Sn	1d	0.5	0.5	0
							Se	4n	0.2472	0.2472	0.2794
WS	8.143	0.858	0.819	189.82	62.2387	4.7936	Cu	4b	0.2500	0.1706	0.5156
							Mg	2a	0	0.6660	0.5191
							Sn	2a	0	0.3304	0.0187
							Se(1)	4b	0.2502	0.1460	0.1576
							Se(2)	2a	0	0.3119	0.6300
							Se(3)	2a	0	0.6842	0.1305

<sup>b</sup> Ref [4] <sup>c</sup> Ref [5]

**Tableau 4.3.** Paramètres structuraux d'équilibre ( $a$  (Å),  $b/a$ ,  $c/a$ , volume d'équilibre / f.u. ( $V_0$  (Å<sup>3</sup>)) et positions atomiques), module de compressibilité ( $B$ ) et sa dérivée par rapport à la pression ( $B'$ ) du composé CMTTe

Phases	a (Å)	b/a	c/a	$V_0$ (Å <sup>3</sup> )	B(GPa)	B'	Positions atomiques				
							Atomes	site	x/a	y/b	z/c
KS	6.173	1	1.999	235.05	49.5941	4.8582	Cu(1)	2a	0	0	0
							Cu(2)	2c	0	0.5	0.25
							Mg	2d	0	0.5	0.75
							Sn	2b	0	0	0.5
							Te	8g	0.2158	0.24828	0.12696
ST	6.193	1	1.982	235.38	50.0183	4.8406	Cu	4d	0	0.5	0.25
							Mg	2a	0	0	0
							Sn	2b	0	0	0.5
							Te	8i	0.249	0.249	0.142
PMCA	6.178	1	0.998	235.26	49.4808	4.8196	Cu	2f	0	0.5	0.5
							Mg	1a	0	0	0
							Sn	1d	0.5	0.5	0
							Te	4n	0.2459	0.2459	0.2841
WS	8.728	0.861	0.821	235.02	49.6631	4.8391	Cu	4b	0.2506	0.1677	0.5158
							Mg	2a	0	0.6615	0.5188
							Sn	2a	0	0.3333	0.0184
							Te(1)	4b	0.2507	0.1450	0.1599
							Te(2)	2a	0	0.3848	0.6273
Te(3)	2a	0	0.6901	0.1287							

### IV.1.2 Calcul des Propriétés Élastiques

Nous avons calculé les tenseurs de rigidité élastique des matériaux CMTS, CMTSe et CMTTe afin d'analyser leur stabilité mécanique dans les phases KS, ST, PMCA et WS. Les valeurs des constantes élastiques indépendantes sont reportées dans les tableaux 4.4-4.6 qui sont positives et répondent aux critères de stabilité (voire chapitre III inéquations III.71-III.73).  $C_{11} > C_{33}$  dans les phases ST pour les deux composés CMTS et CMTSe impliquant que la force de liaison le long de la direction [100] et [010] est plus forte que celle de la liaison le long de la direction [001], à l'inverse des phases WS et KS où  $C_{11} < C_{33}$  pour les deux.  $C_{44} < C_{66}$  dans les phases ST et PMCA suggérant que le cisaillement [100] (010) est plus difficile que le cisaillement [100] (001), tandis que les phases KS et WS présentent un comportement inverse du fait que  $C_{44} > C_{66}$  ces deux dernières. Il peut être remarqué que les constantes élastiques

décroissent en valeurs lorsque l'on passe de CMTS à CMTTe,  $C_{ij}$  décroissent avec l'augmentation de la valeur du paramètre de maille des différents composés dans différentes structures, quand S est remplacé par Se et par suite par Te.

**Tableau 4.4.** Constantes élastiques calculées ( $C_{ij}$ , en GPa) et paramètres élastiques pour CMTS en quatre phases: modules de compressibilités ( $B_V, B_R, B_{VRH}$  en GPa), modules de cisaillement ( $G_V, G_R, G_{VRH}$  en GPa), indicateur de Pugh ( $B/G$ ), les modules de Young ( $E$ , en GPa), le coefficient de poisson ( $\sigma$ ), la constante de Lamé ( $\lambda$ , en GPa), l'indice d'anisotropie élastique ( $A^U$ ).

<b>C<sub>ij</sub></b>	<b>KS</b>	<b>ST</b>	<b>PMCA</b>	<b>WS</b>
$C_{11} / C'_{11}$	93.522 / 93.368 <sup>1</sup> , 112.567 <sup>2</sup>	95.200	95.968	110.553
$C_{22}$				104.669
$C_{33} / C'_{33}$	96.662 / 96.662 <sup>1,2</sup>	93.196	93.765	127.539
$C_{44} / C'_{44}$	36.375 / 36.375 <sup>1,2</sup>	32.616	33.555	22.489
$C_{55}$				18.140
$C_{66} / C'_{66}$	34.533 / 34.687 <sup>1</sup> , 15.488 <sup>2</sup>	39.723	39.047	21.097
$C_{12} / C'_{12}$	62.238 / 62.392 <sup>1</sup> , 43.193 <sup>2</sup>	66.066	66.160	56.621
$C_{13} / C'_{13}$	64.187 / 64.187 <sup>1,2</sup>	62.494	62.860	47.647
$C_{23}$				51.621
$C_{16} / C'_{16}$	-1.713, 0 <sup>1,2</sup>		0	
$B_V, B_R$	73.881, 73.819	73.967, 73.896	74.385, 74.316	72.726, 72.549
$B_{VRH}$	73.850	73.932	74.350	72.637
$A^U$	0.904	0.885	0.868	0.304
$G_V, G_R$	27.663, 23.429	27.160, 23.081	27.486, 23.424	24.803, 23.392
$G_{VRH}$	25.546	25.121	25.455	24.097
$E$	68.715	67.695	68.543	65.095
$\lambda$	56.819	57.184	57.380	56.573
$\sigma$	0.345	0.347	0.346	0.351
$B/G$	2.891	2.940	2.921	3.014

<sup>1</sup>Angle de rotation de  $\phi_1 = 2.57^\circ$ , <sup>2</sup>Angle de rotation de  $\phi_2 = 47.57^\circ$

**Tableau 4.5.** Constantes élastiques calculées ( $C_{ij}$ , en GPa) et paramètres élastiques pour CMTSe en quatre phases: modules de compressibilités ( $B_V$ ,  $B_R$ ,  $B_{VRH}$  en GPa), modules de cisaillement ( $G_V$ ,  $G_R$ ,  $G_{VRH}$  en GPa), indicateur de Pugh ( $B/G$ ), les modules de Young ( $E$ , en GPa), le coefficient de poisson ( $\sigma$ ), la constante de Lamé ( $\lambda$ , en GPa), l'indice d'anisotropie élastique ( $A^U$ ).

$C_{ij}$	KS	ST	PMCA	WS
$C_{11} / C'_{11}$	77.000/ 76.927 <sup>1</sup> , 93.343 <sup>2</sup>	78.437	77.566	91.091
$C_{22}$				87.735
$C_{33} / C'_{33}$	79.414/ 79.414 <sup>1,2</sup>	77.486	71.405	106.268
$C_{44} / C'_{44}$	29.327/ 29.327 <sup>1,2</sup>	27.819	27.035	17.450
$C_{55}$				15.496
$C_{66} / C'_{66}$	28.577/ 28.649 <sup>1</sup> , 12.233 <sup>2</sup>	31.481	29.942	17.600
$C_{12} / C'_{12}$	52.388/ 52.460 <sup>1</sup> , 36.045 <sup>2</sup>	53.530	53.964	48.646
$C_{13} / C'_{13}$	52.839/ 52.839 <sup>1,2</sup>	52.081	49.555	39.937
$C_{23}$				42.551
$C_{16} / C'_{16}$	-1.091, 0 <sup>1,2</sup>		0	
$B_V, B_R$	61.061, 61.037	61.082, 61.066	59.187, 58.861	60.818, 60.708
$B_{VRH}$	61.049	61.074	59.024	60.762
$A^U$	0.908	0.866	0.894	0.305
$G_V, G_R$	22.469, 19.016	22.535, 19.209	21.700, 18.425	20.372, 19.203
$G_{VRH}$	20.742	20.872	20.063	19.790
$E$	55.897	56.212	54.062	53.557
$\lambda$	47.221	47.160	45.649	47.569
$\sigma$	0.347	0.347	0.347	0.353
$B/G$	2.943	2.926	2.942	3.070

<sup>1</sup>Angle de rotation de  $\phi_1 = 1.91^\circ$ , <sup>2</sup>Angle de rotation de  $\phi_2 = 46.91^\circ$

**Tableau 4.6.** Constantes élastiques calculées ( $C_{ij}$ , en GPa) et paramètres élastiques pour CMTTe en quatre phases: modules de compressibilités ( $B_V$ ,  $B_R$ ,  $B_{VRH}$  en GPa), modules de cisaillement ( $G_V$ ,  $G_R$ ,  $G_{VRH}$  en GPa), indicateur de Pugh ( $B/G$ ), les modules de Young ( $E$ , en GPa), le coefficient de poisson ( $\sigma$ ), la constante de Lamé ( $\lambda$ , en GPa), l'indice d'anisotropie élastique ( $A^U$ ).

<b>Cij</b>	<b>KS</b>	<b>ST</b>	<b>PMCA</b>	<b>WS</b>
$C_{11} / C'_{11}$	64.415/ 64.327 <sup>1</sup> , 77.163 <sup>2</sup>	63.6831	67.274	75.696
$C_{22}$				76.145
$C_{33} / C'_{33}$	64.738/ 64.738 <sup>1,2</sup>	67.2758	65.531	87.797
$C_{44} / C'_{44}$	24.820/ 24.820 <sup>1,2</sup>	23.9617	21.629	14.594
$C_{55}$				14.017
$C_{66} / C'_{66}$	23.980/ 24.068 <sup>1</sup> , 11.232 <sup>2</sup>	27.1411	24.504	15.940
$C_{12} / C'_{12}$	41.7753/ 41.863 <sup>1</sup> , 29.027 <sup>2</sup>	41.4283	37.715	39.161
$C_{13} / C'_{13}$	41.600/ 41.600 <sup>1,2</sup>	41.6702	41.309	29.820
$C_{23}$				31.939
$C_{16} / C'_{16}$	-1.059, 0 <sup>1,2</sup>		0	
$B_V, B_R$	49.280, 49.280	49.353, 49.308	48.971, 48.960	49.052, 49.026
$B_{VRH}$	49.280	49.331	48.965	49.039
$A^U$	0.746	0.754	0.391	0.321
$G_V, G_R$	19.297, 16.791	19.671, 17.096	18.868, 17.501	18.157, 17.066
$G_{VRH}$	18.044	18.383	18.184	17.611
$E$	48.243	49.057	48.547	47.187
$\lambda$	37.251	37.075	36.843	37.292
$\sigma$	0.337	0.334	0.335	0.340
$B/G$	2.731	2.683	2.693	2.784

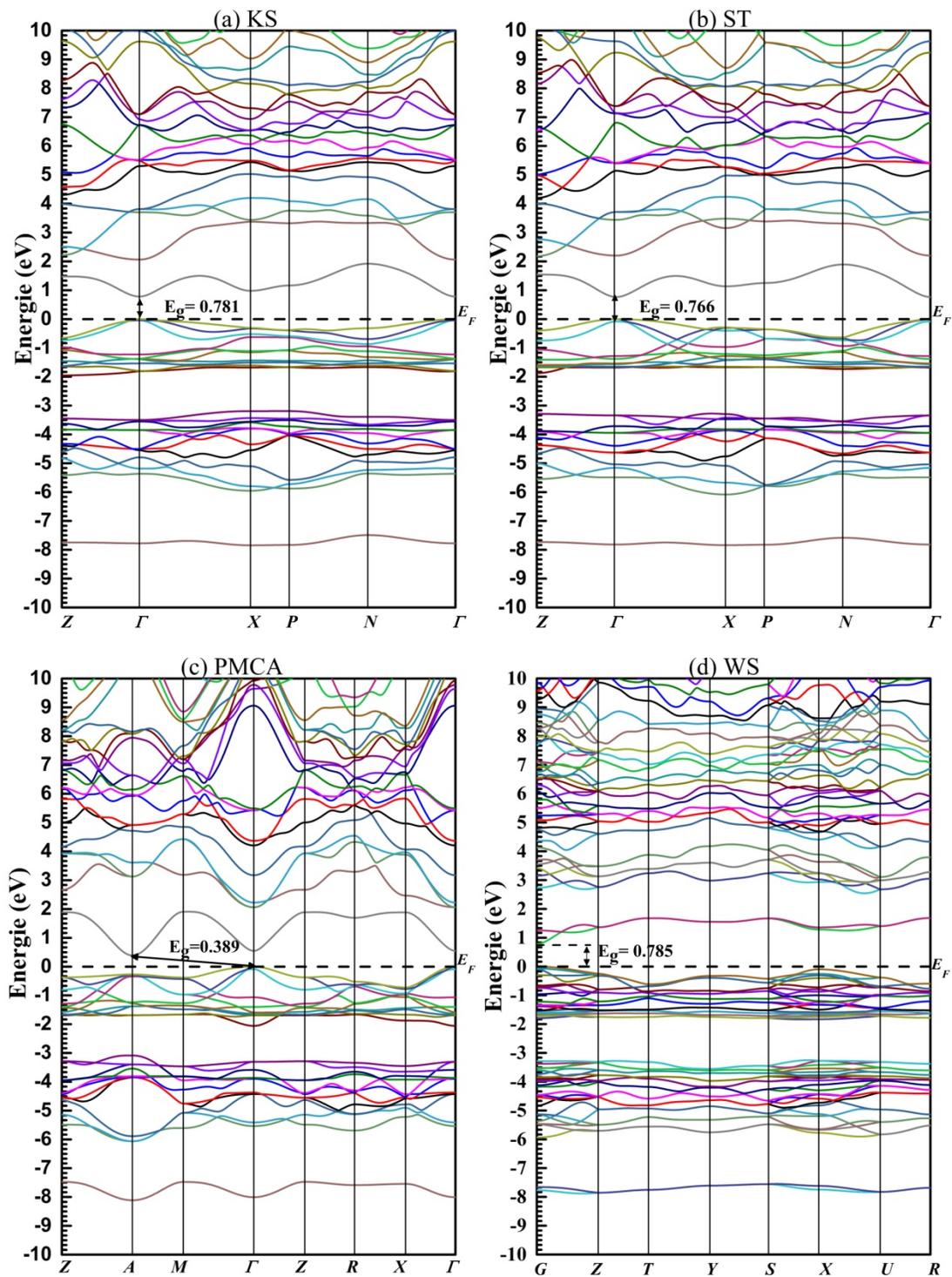
<sup>1</sup>Angle de rotation de  $\phi_1 = 2.37^\circ$ , <sup>2</sup>Angle de rotation de  $\phi_2 = 47.37^\circ$

Nous avons calculé l'indice d'anisotropie élastique universel pour chaque matériau dans toutes les phases (voire chapitre III équation III.61), où nous avons constaté que parmi les phases de chaque matériau la structure KS présente l'anisotropie élastique la plus élevée. Notons que pour les phases tétraгонаles, les anisotropies élastiques sont approximativement les mêmes. Pour la phase de ST l'anisotropie décroît allant de CMTS à CMTTe. Les résultats des modules de compressibilité, modules de cisaillement, modules de Young (E), coefficients de Lamé ( $\lambda$ ) et les coefficients de poisson ( $\sigma$ ) sont donnés dans les tableaux 4.4-4.6. Notre calcul montre que les modules de Young de toutes les structures sont plutôt proches les uns des autres, ce qui montre qu'ils ont presque la même rigidité. Les modules élastiques isotropes ;  $B_{VRH}$ ,  $G_{VRH}$ , et E décroissent en valeurs quand on passe de CMTS à CMTTe. La compressibilité de ces systèmes augmente avec la diminution du volume dans le sens CMTTe  $\rightarrow$  CMTSe  $\rightarrow$  CMTS. Le cisaillement représenté par  $G_{VRH}$  décroît toujours dans le sens de l'augmentation du volume des systèmes étudiés. Si l'on compare les modules de compressibilité calculés à partir des  $C_{ij}$  avec ceux, des mêmes matériaux, obtenus à partir des équations d'états  $E(V)$  (Tableaux 4.1-4.3) on peut remarquer un parfait accord entre les valeurs de B obtenus par ces deux différentes méthodes. Cette correspondance entre les valeurs de B calculées à partir des  $C_{ij}$  et celles calculées à partir des EOS (Equation d'état de *Birch-Murnaghan*) donne une idée générale concernant la crédibilité et l'exactitude de nos calculs des  $C_{ij}$ . Basé sur la relation empirique de Pugh [6], le rapport B/G peut classer les matériaux comme ductiles ou fragiles selon une valeur critique; Si  $B/G > 1.75$  le matériau est ductile, sinon le matériau est fragile. Les valeurs calculées de B/G pour toutes les phases indiquent que les composés  $Cu_2MgSnX_4$  est sujet à un comportement ductile. En particulier, cette ductilité augmente dans la phase ST allant de CMTTe à CMTS.

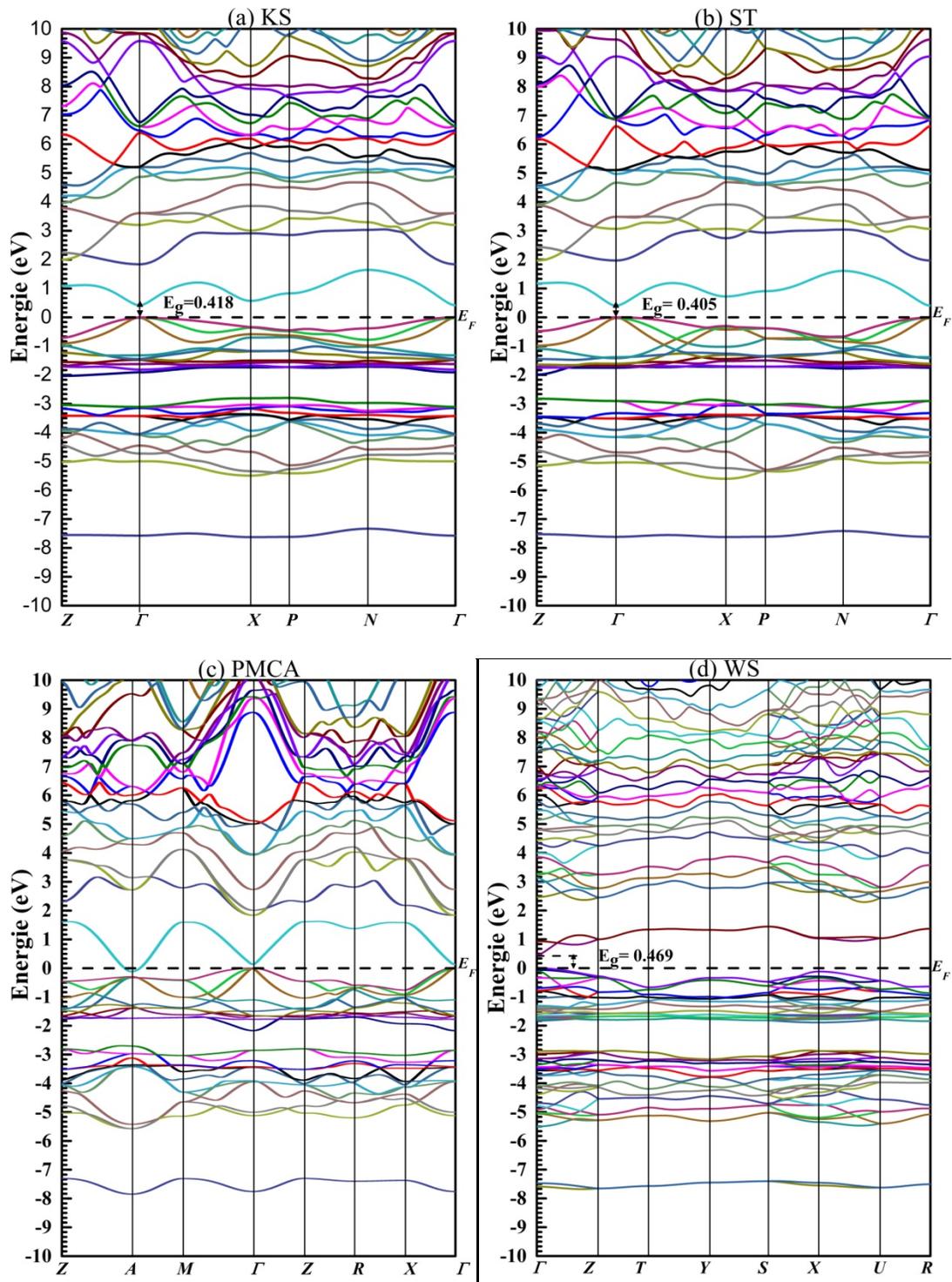
## IV.2 Étude des propriétés électroniques

### IV.2.1 Structure De Bandes

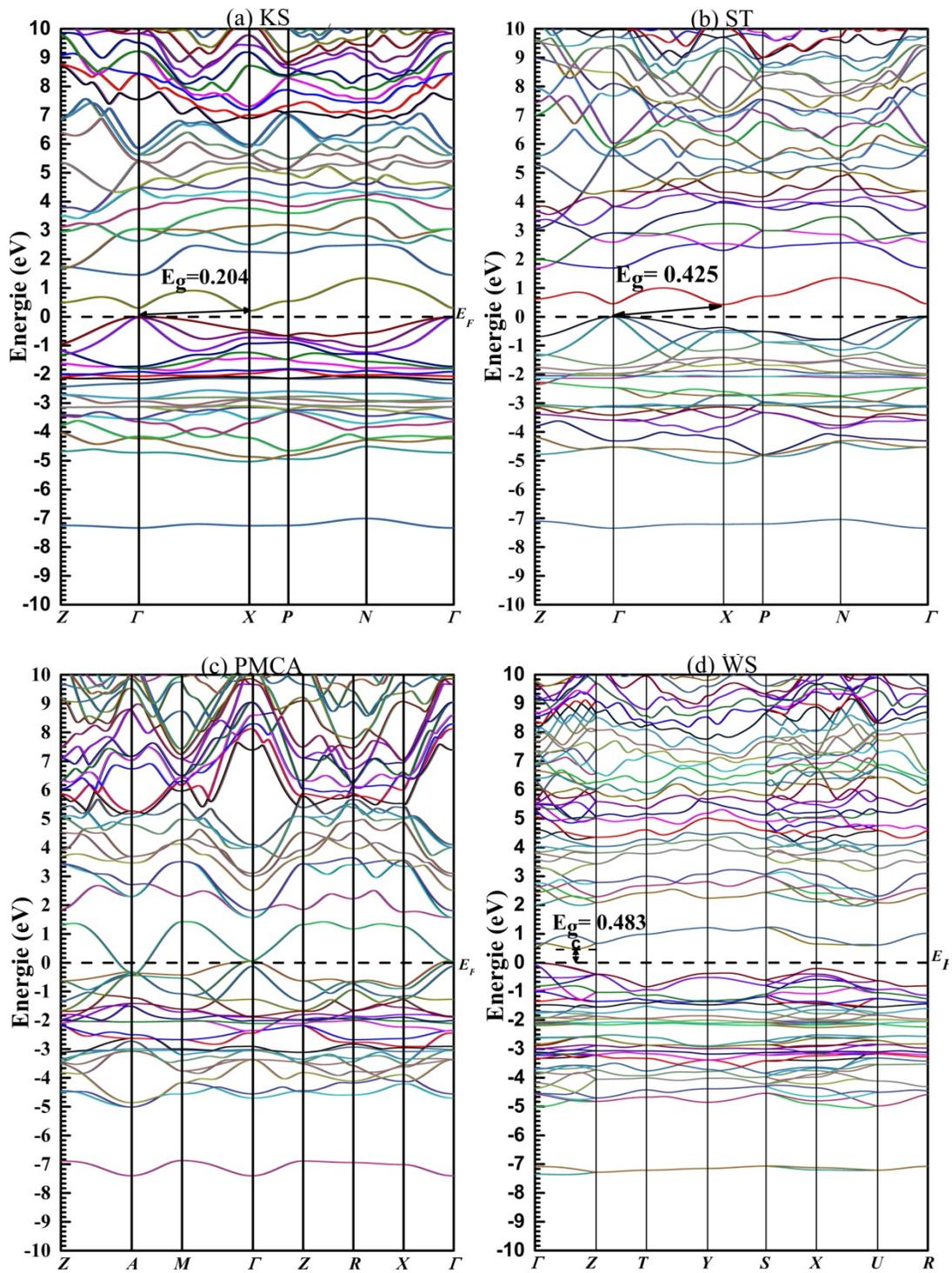
Les structures de bandes électroniques calculées des trois systèmes sont illustrées sur les figures 4.5-4.7. Elles sont de formes assez similaires. Cependant, Les deux approximations à savoir la GGA-PBEsol et TB-mBJ prédisent pour le matériau CMTS, un gap direct dans les phases KS, ST et WS dans la direction  $\Gamma$ -  $\Gamma$ , et un gap indirect pour la phase PMCA dans la direction  $\Gamma$ -A. Alors que pour le matériau CMTSe, l'approximation GGA-PBEsol prédit un caractère métallique dans les quatre phases tandis que la TB-mBJ donne des gaps directs dans les phases KS, ST et WS dans la direction  $\Gamma$ -  $\Gamma$  et un caractère métallique dans la phase PMCA. Finalement, pour le composé CMTTe, la GGA-PBEsol prédit un caractère métallique dans les phases KS et PMCA, et des gaps directs dans les phases ST et WS dans la direction  $\Gamma$ -  $\Gamma$ . Ce composé, avec la TB-mBJ, présente un caractère métallique dans la phase PMCA et des gaps indirects suivant la direction  $\Gamma$ - A dans les phases KS et ST, et la direction  $\Gamma$ - C où C est le minimum de la bande de conduction situé à 66% de la longueur  $\Gamma \rightarrow Z$  le long de ce chemin  $\Gamma \rightarrow Z$  dans la phase WS. Les résultats sont récapitulés dans le Tableau 4.7. En changeant l'anion S par Se, les valeurs des gaps pour toutes les phases s'annulent avec l'utilisation de l'approximation GGA-PBEsol, et s'annulent uniquement dans les phases KS et PMCA on le substituant par Te. Nous constatons que les gaps énergétiques du CMTS dans toutes les phases sont supérieurs à ceux correspondant pour les composés CMTSe et CMTTe. On remarque que leurs valeurs pour les phases KS et ST sont très proche dans chacun des matériaux CMTS et CMTSe. Les plus élevées pour les trois matériaux sont celles de la structure WS et les plus faibles sont celles de la structure PMCA. Il faut noter que les gaps fondamentaux des systèmes CMTS et CMTSe calculés par HSE06 [4], sont largement supérieurs à leurs correspondants dans nos calculs, en particulier ils dépassent le double de ceux calculés par la TB-mBJ.



**Figure 4.5.** Les structures de bande le long des directions principales de haute symétrie dans la zone de Brillouin de  $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$  dans les phases (a) KS, (b) ST, (c) PMCA, et (d) WS respectivement.



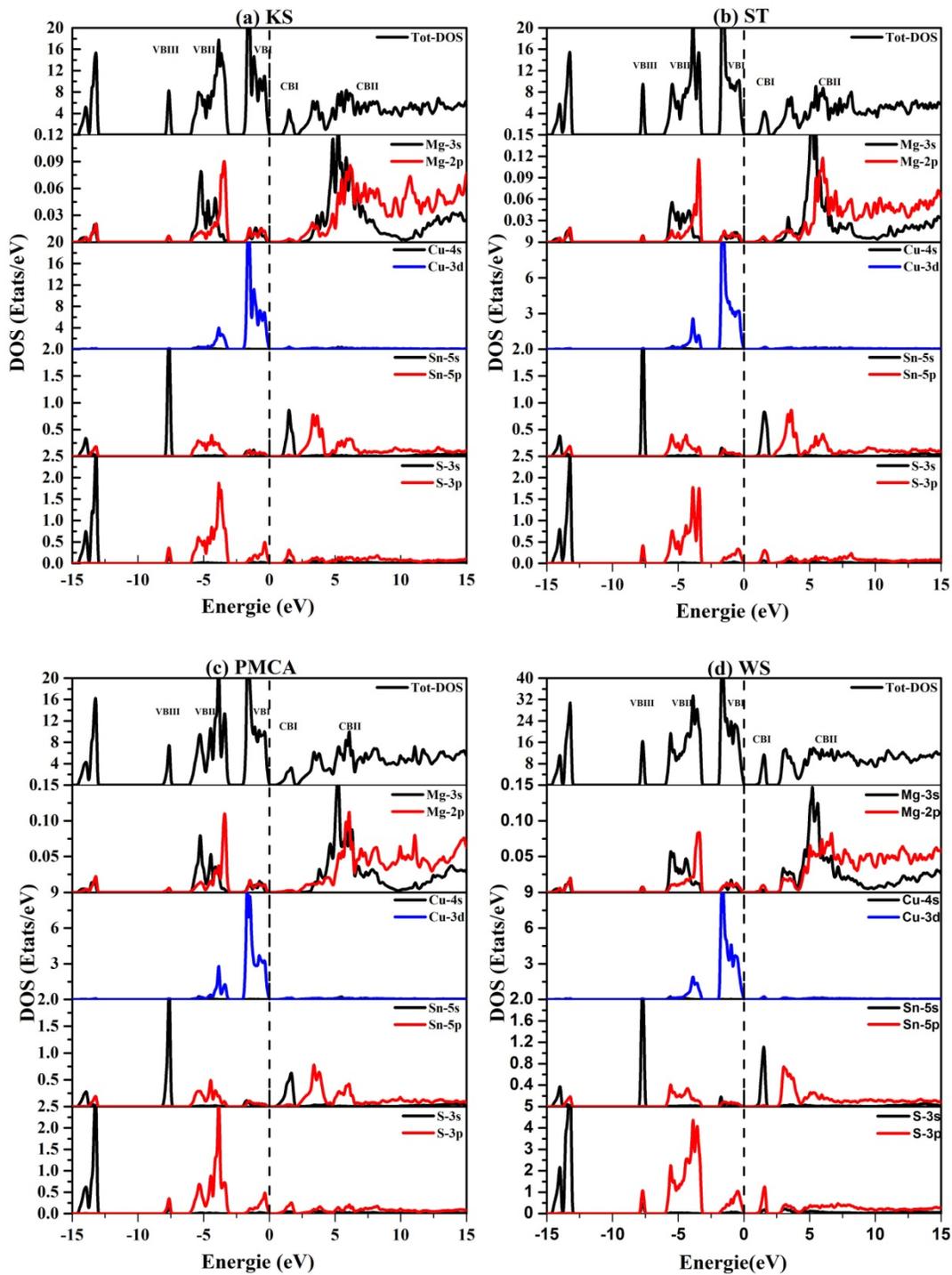
**Figure 4.6.** Les structures de bande le long des directions principales de haute symétrie dans la zone de Brillouin de  $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$  dans les phases (a) KS, (b) ST, (c) PMCA, et (d) WS respectivement.



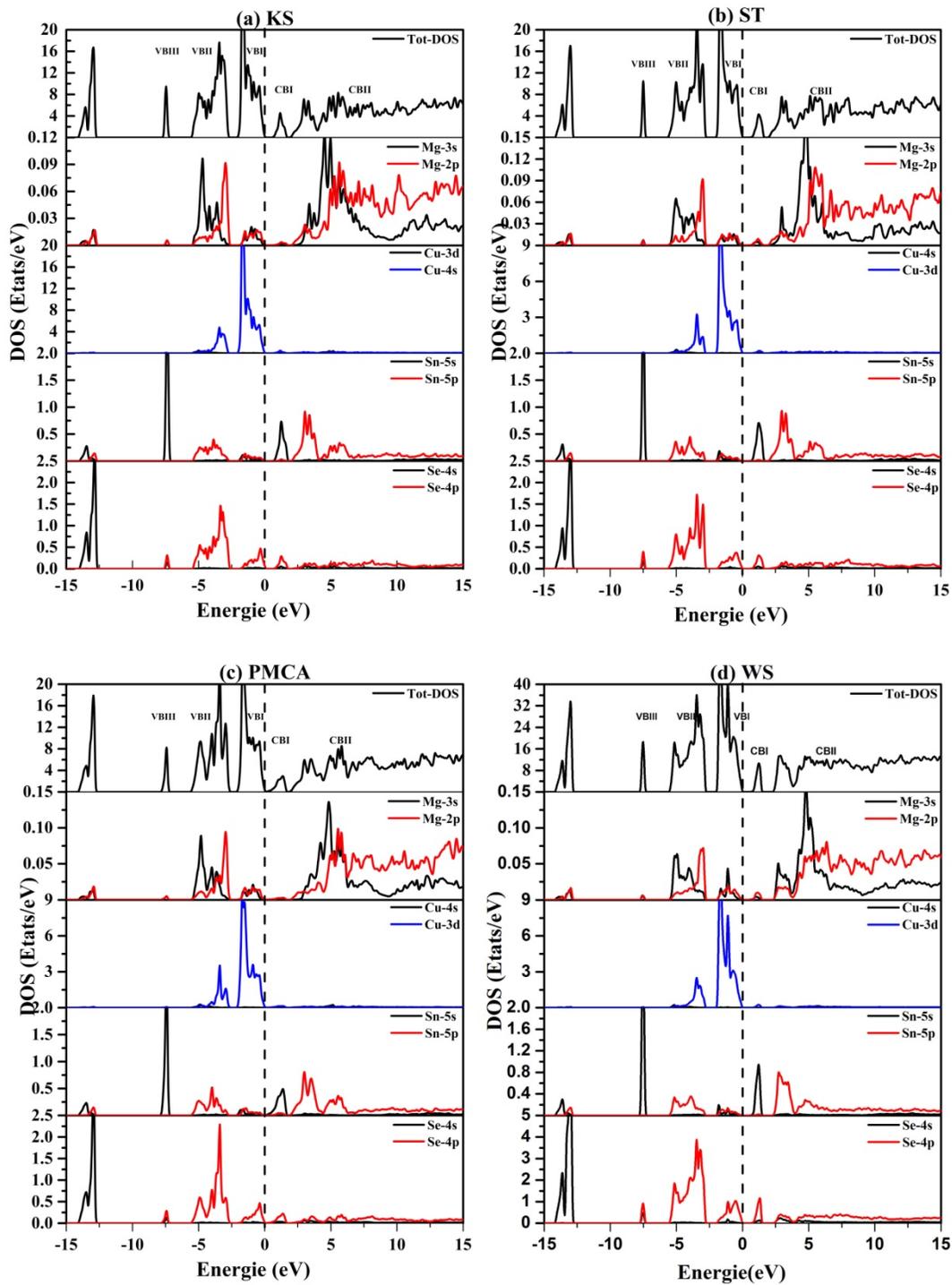
**Figure 4.7.** Les structures de bande le long des directions principales de haute symétrie dans la zone de Brillouin de  $\text{Cu}_2\text{MgSnTe}_4$  dans les phases (a) KS, (b) ST, (c) PMCA, et (d) WS respectivement.

### IV.2.2 Densité D'états (DOS)

Les densités d'états partielles sont déduites à partir de la densité d'états totale, projetée sur les orbitales atomiques de chaque composé (les états s, p, d). Selon les Figures 4.8-4.10 du DOS totale et partiel, nous voyons que KS, ST, PMCA, et même WS ont des caractéristiques assez semblables. En effet, on observe que la partie inférieure de la bande de valence pour les systèmes CMTX, dans l'énergie allant de -14.74 eV à -10.62 eV est principalement constitué de l'état X-s et la partie supérieure de la bande de valence comporte trois régions (libellées par VBIII, VBII, VBI) séparées par des gaps  $\Delta_1$  et  $\Delta_2$ . La première région est formée par une bande isolée constitué essentiellement par les états X-sp, Sn-s, la seconde est dominée par les états Cu-d, Sn-p et X-p, la troisième est fortement dominée par Cu-d par rapport à la contribution de X-p et avec une faible participation de Sn-sp. La bande de conduction a deux régions (libellées par CBI, CBII) séparées par un gap  $\Delta_3$ . La première, appelée CBI, est formée par une bande assez isolée qui se compose d'un mélange des états Sn-s, X-p, X-s et Cu-d, tandis que la seconde, est principalement composée par des états Sn-p, X-p, X-s et Cu-d. La bande de valence supérieure est essentiellement la composante anti-liante de l'hybridation p-d entre l'anion X et le cation Cu. La bande de conduction inférieure est principalement la composante anti-liante de l'hybridation s-s et s-p entre le cation Sn et l'anion X avec une contribution significative de l'état Cu-d. Les valeurs de  $\Delta_1$ ,  $\Delta_2$  et  $\Delta_3$  sont reportées dans la tableau 4.7.



**Figure 4.8.** Densité d'états du  $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$  dans les phases (a) KS, (b) ST, (c) PMCA, et (d) WS respectivement, avec l'approximation GGA-PBESol et la correction mBJ, le niveau de Fermi est situé à 0eV.



**Figure 4.9.** Densité d'états du  $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$  dans les phases (a) KS, (b) ST, (c) PMCA, et (d) WS respectivement, avec l'approximation GGA-PBESol et la correction mBJ, le niveau de Fermi est situé à 0eV.

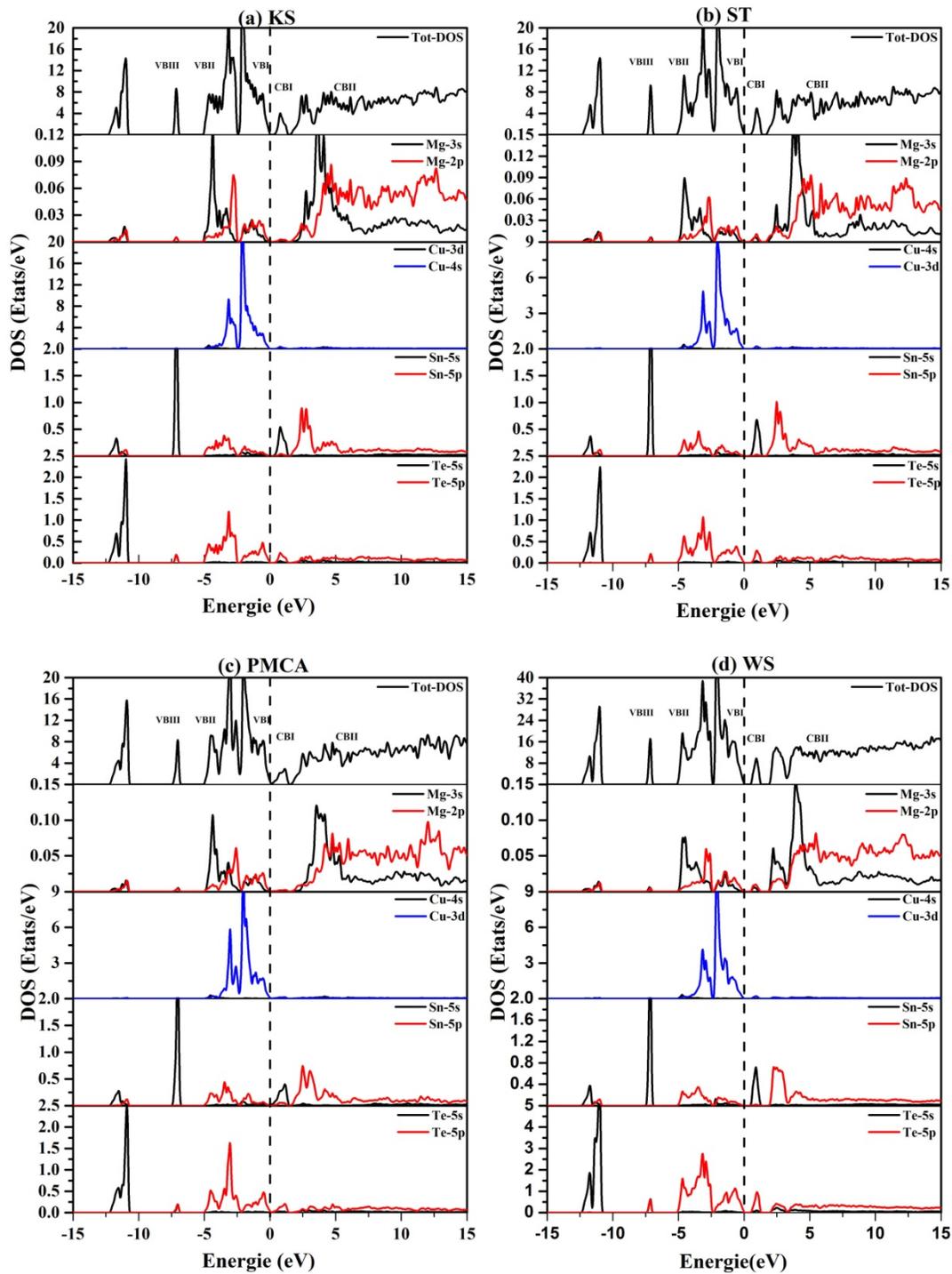


Figure 4.10. Densité d'états du  $\text{Cu}_2\text{MgSnTe}_4$  dans les phases (a) KS, (b) ST, (c) PMCA, et (d) WS respectivement, avec l'approximation GGA-PBEsol et la correction mBJ, le niveau de Fermi est situé à 0eV.

Tableau 4.7. les différentes gaps de  $Cu_2MgSnX_4$  dans différentes phases

Matériau / Structure	Direction	gap fondamental (eV)	gap optique (eV)	$\Delta_1$ (eV)	$\Delta_2$ (eV)	$\Delta_3$ (eV)
CMTS / (KS)	$\Gamma$ - $\Gamma$	0.273* (GGA-PBEsol)	1.48* (TB-mBJ)	1.24	1.54	0.14
	$\Gamma$ - $\Gamma$	0.781* (TB-mBJ)	1.63 <sup>a(exp)</sup> 1.76 <sup>b(exp)</sup>			
CMTS / (ST)	$\Gamma$ - $\Gamma$	0.239* (GGA-PBEsol) 0.19 <sup>c</sup> (GGA-PBE)	1.61* (TB-mBJ) 1.76 <sup>b(exp)</sup>	1.40	1.50	0.29
	$\Gamma$ - $\Gamma$	0.766* (TB-mBJ) 1.80 <sup>c</sup> (HSE06)				
CMTS / (PMCA)	$\Gamma$ - $X$	0.015* (GGA-PBEsol)		1.03	1.41	0.15
	$\Gamma$ - $X$	0.389* (TB-mBJ)				
CMTS / (WS)	$\Gamma$ - $\Gamma$	0.281* (GGA-PBEsol)	1.77* (TB-mBJ)	1.14	1.61	0.86
	$\Gamma$ - $\Gamma$	0.785* (TB-mBJ)				
CMTSe / (KS)		metal* (GGA-PBEsol)	1.19* (TB-mBJ)	1.5	0.41	0
	$\Gamma$ - $\Gamma$	0.418* (TB-mBJ)				
CMTSe / (ST)		metal* (GGA-PBEsol)	1.33* (TB-mBJ)	1.45	0.48	0.1
	$\Gamma$ - $\Gamma$	-0.05 <sup>c</sup> (GGA-PBE) 0.405* (TB-mBJ) 1.16 <sup>c</sup> (HSE06)	1.70 <sup>d(exp)</sup>			
CMTSe / (PMCA)		metal* (GGA-PBEsol)		1.36	0.17	0
		0.00* (TB-mBJ)				
CMTSe / (WS)		metal* (GGA-PBEsol)	1.48* (TB-mBJ)	1.55	0.6	0.52
	$\Gamma$ - $\Gamma$	0.469* (TB-mBJ)				
CMTTe / (KS)		metal* (GGA-PBEsol)	0.97* (TB-mBJ)	1.64	0	0
	$\Gamma$ - $X$	0.204* (TB-mBJ)				
	$\Gamma$ - $\Gamma$	0.304* (TB-mBJ)				
CMTTe / (ST)	$\Gamma$ - $\Gamma$	0.057* (GGA-PBEsol)	1.13* (TB-mBJ)	1.55	-	0
	$\Gamma$ - $X$	0.425* (TB-mBJ)				
	$\Gamma$ - $\Gamma$	0.452* (TB-mBJ)				
CMTTe / (PMCA)		metal* (GGA-PBEsol)		1.52	-	0
		0.00* (TB-mBJ)				
CMTTe / (WS)	$\Gamma$ - $\Gamma$	0.148* (GGA-PBEsol)	1.34* (TB-mBJ)	1.66	-	0.39
	$\Gamma$ -(Z- $\Gamma$ )	0.483* (TB-mBJ)				
	$\Gamma$ - $\Gamma$	0.456* (TB-mBJ)				

<sup>a</sup>Réf[3]<sup>b</sup>Réf [7]<sup>c</sup>Réf [4]<sup>d</sup>Réf [5]<sup>\*</sup> Notre travail

## IV.3 Étude des propriétés optiques

### IV.3.1 Introduction

Plusieurs domaines dans lesquels la lumière réagit avec la matière sont évidemment d'intérêt pratique. Il a été prouvé que l'étude des propriétés optiques des solides (absorption, réflexion, transmission...) peut être un outil puissant pour la compréhension de la structure électronique et atomique de ces matériaux [8]. Nous avons étudié et déterminé dans cette section les propriétés optiques des matériaux quaternaires CMTX pour avoir une idée claire de la nature de ces composés ainsi que de leurs potentielles applications.

### IV.3.2 La fonction diélectrique

La phase PMCA est la moins stable parmi les phases étudiées et elle a un gap indirect pour le composé CMTS et de nature métallique pour les deux autres. Par conséquent, dans cette section, nous nous concentrerons uniquement sur les structures KS, ST et WS de nos systèmes. La symétrie cristalline respective implique qu'il existe deux composantes des tenseurs des paramètres optiques dans les structures tétraogales (KS et ST) ( $\epsilon_1^{xx}(\omega) = \epsilon_1^{yy}(\omega) = \epsilon_1^{\parallel}(\omega), \epsilon_1^{zz}(\omega) = \epsilon_1^{\perp}(\omega)$ ) et trois dans la structure orthorhombique (WS).

Nous avons calculé la partie réel  $\epsilon_1^{\alpha\alpha}(\omega)$  et imaginaire  $\epsilon_2^{\alpha\alpha}(\omega)$  du tenseur diélectrique dans chaque direction pour chaque composé, comme le montre les Figures 4.11-4.13. Nous constatons qu'ils présentent la même forme dans les trois phases pour chaque composé sur un large intervalle d'énergie. Les phases tétraogales présentent une anisotropie entre les deux directions traduite par le comportement des parties réelles  $\epsilon_1^{\alpha\alpha}(\omega)$  de leurs tenseurs diélectriques comme on le voit sur les figures 4.11(a,b), 4.12(a,b) et 4.13(a,b). Dans la phase orthorhombique, pour les matériaux CMTS et CMTSe, les deux constantes de réseau b et c le long des directions y et z respectivement, sont presque égales; Par conséquent, les composantes de leurs tenseurs diélectriques le long de ces directions sont proches l'une de l'autre, assez semblable à la structure tétraogale ( $\epsilon_1^{yy}(\omega) \approx \epsilon_1^{zz}(\omega)$ ,  $\epsilon_1^{\parallel}(\omega) = (\epsilon_1^{yy}(\omega) + \epsilon_1^{zz}(\omega))/2$  et  $\epsilon_1^{\perp}(\omega) = \epsilon_1^{xx}(\omega)$ ) alors qu'une anisotropie claire est affichée entre le x et ces deux directions comme le montrent les figures 4.11(c), 4.12(c) et 4.13(c).

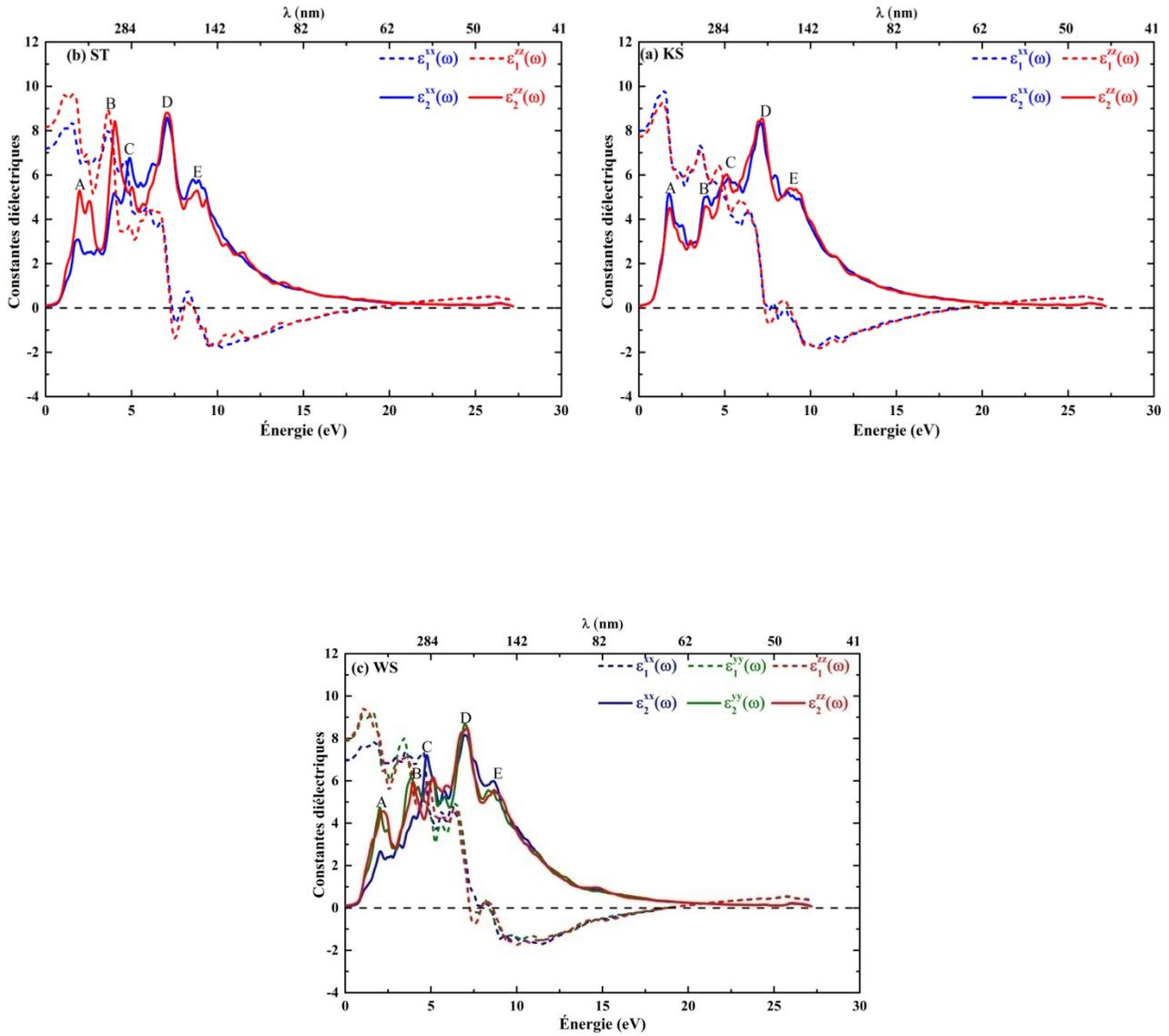
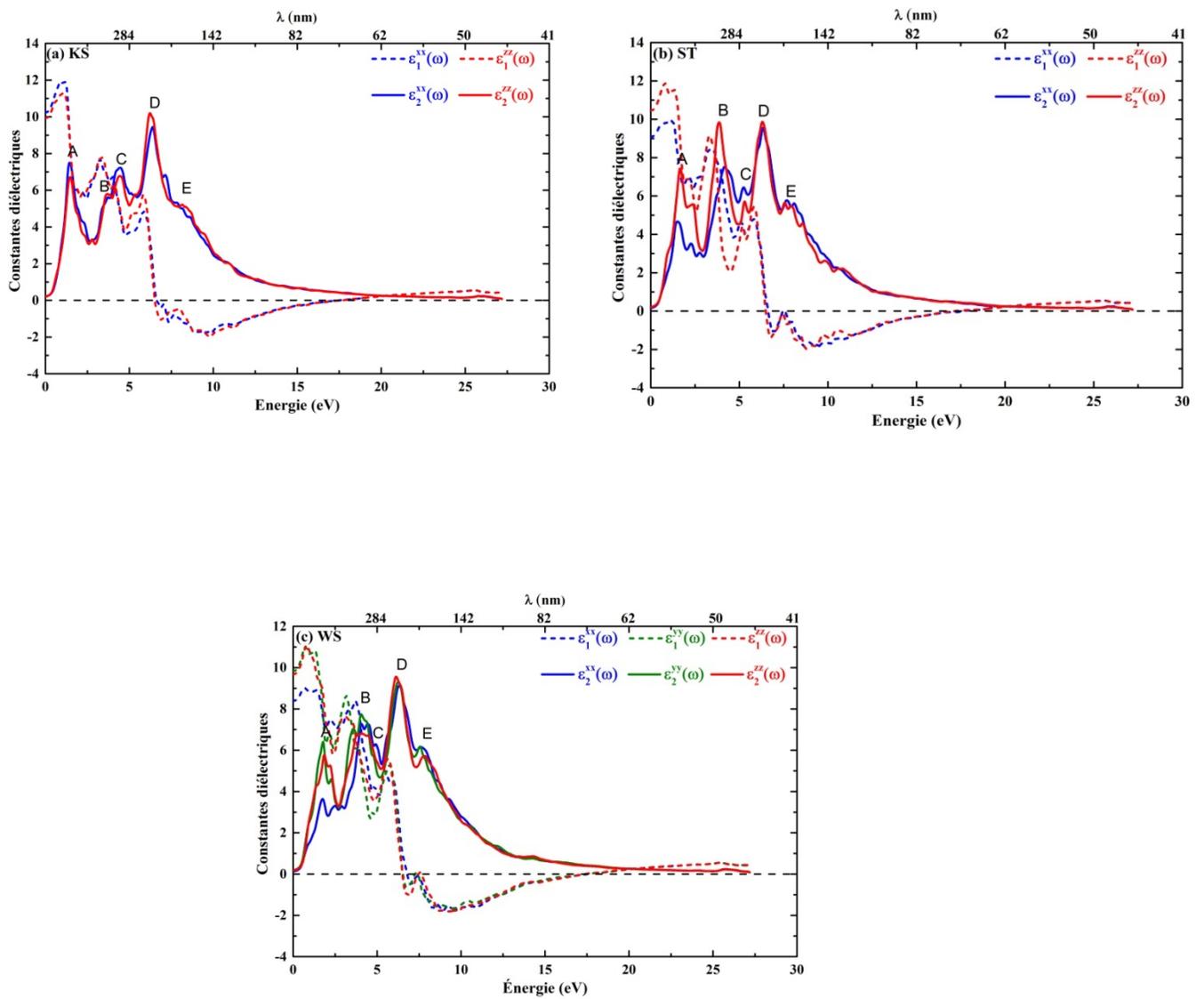
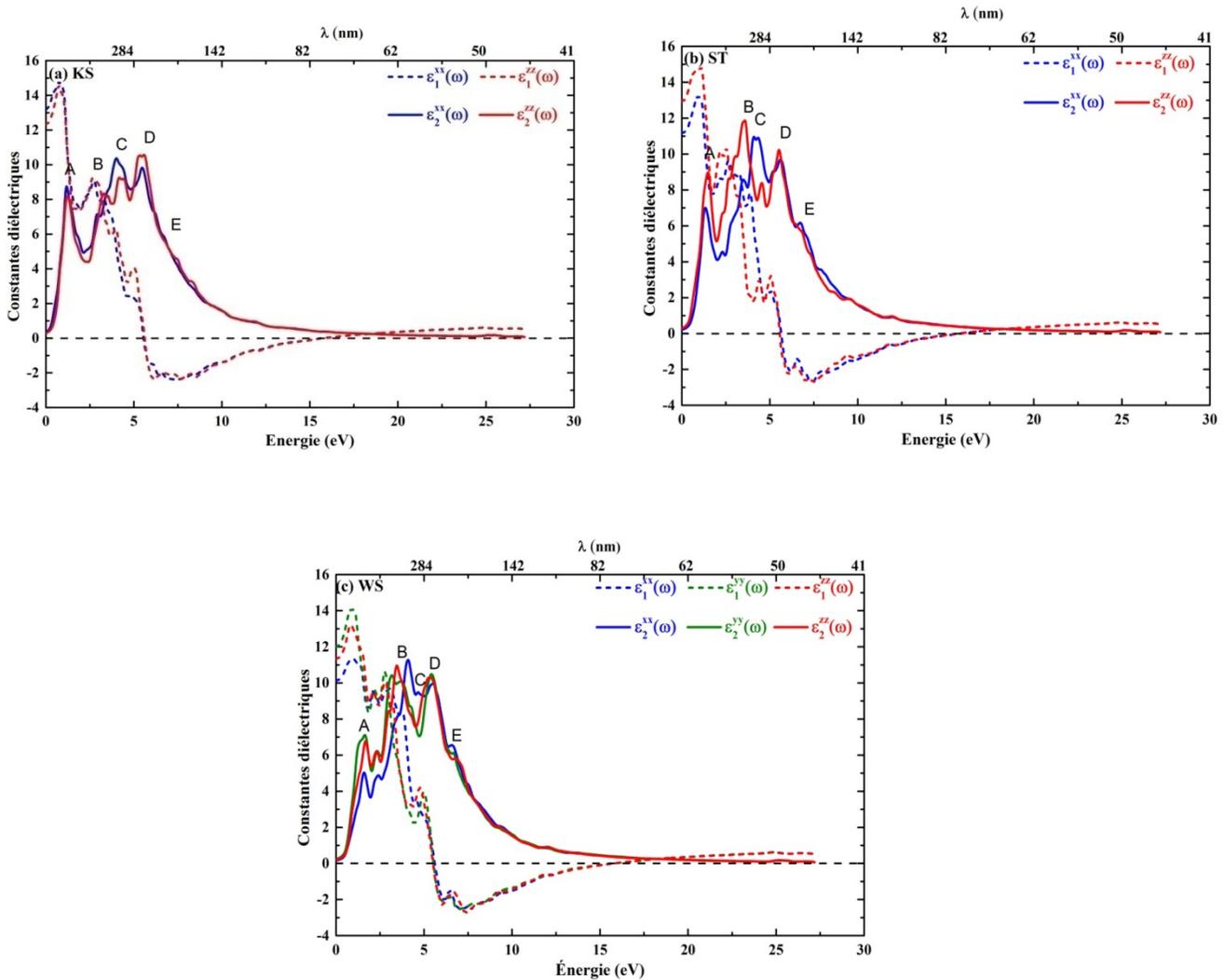


Figure 4.11. Les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique pour CMTS dans les phases (a) KS, (b) ST et (c) WS selon les directions cristallographiques.



**Figure 4.12.** Les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique pour CMTSe dans les phases (a) KS, (b) ST et (c) WS selon les directions cristallographiques.



**Figure 4.13.** Les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique pour CMTTe dans les phases (a) KS, (b) ST et (c) WS selon les directions cristallographiques.

Les seuils des spectres calculés  $\epsilon_2(\omega)$  correspondant à leurs premiers points critiques optiques pour le composé CMTS se situent à 0.785 eV pour les trois composantes de la phase WS, 0.766 et 0.781 eV pour les deux composantes des phases ST et KS respectivement. Ceux du composé CMTSe se trouvent à 0.469 eV dans les trois composantes de la phase WS, 0.405 et 0.418 eV dans les deux composantes des phases ST et KS respectivement. Pour le composé CMTTe ces seuils se situent à 0.483eV dans les trois composantes de la phase WS, 0.425 et 0.204 eV dans les deux composantes des phases ST et KS respectivement, qui correspondent aux seuils des transitions optiques direct entre le maximum de bande de valence et le minimum de la

bande de conduction au point  $\Gamma$  dans toutes les phases, en bon accord avec leurs gaps fondamentaux respectifs sauf pour CMTTe où les gaps fondamentaux. Au-delà de ces points, les courbes présentent plusieurs pics. En particulier, les  $\epsilon_2^{aa}(\omega)$  ont cinq pics plus prononcés le long de chaque direction dans toutes les phases des matériaux CMTX dans l'intervalle de 1.7 à 9.5eV marqués A, B, C, D et E. Les positions des plus élevées dans les trois phases sont autour de 7.17(KS), 7.04(ST) et 6.98(WS) eV pour le composé CMTS, et de 6.22(KS), 6.29(ST) et 6.12(WS) eV pour le composé CMTSe et celles de CMTTe se situent autour de 5.57(KS), 3.59(ST) et 4.09(WS) eV. Les pics (A) peuvent être affectés aux transitions des états Cu-d/X-p de VBI aux états Sn-s/X-p de CBI, Les pics (B, C) peuvent être attribués aux transitions des états Cu-d/X-p de VBI aux états Sn-p/Cu-d/X-p de CBII, les pics (D) peuvent correspondre principalement aux transitions des états X-p/Sn-p/Cu-s de VBII à Sn-s/X-p aux états CBI et les pics (E) peuvent être dus aux transitions de X-p/Sn-p/Cu-d de VBII aux états Sn-p/Cu-s/X-p de CBII. Il est noté que les pics dans  $\epsilon_2(\omega)$  ne correspondent pas chacun à une seule transition interbande puisque de nombreuses transitions peuvent être trouvées dans la structure de bande avec une énergie correspondante au même pic.

Pour le spectre de la partie réelle  $\epsilon_1^{aa}(\omega)$  du composé CMTS, les principaux pics des différentes composantes dans la phase KS sont situés autour de 1.40-1.51eV avec des amplitudes de 9.81( $\epsilon_1^{xx}(\omega)$ ) et 9.29( $\epsilon_1^{zz}(\omega)$ ), dans la phase ST sont situés autour de 1.55-1.62 eV avec des amplitudes de 8.38( $\epsilon_1^{xx}(\omega)$ ) et 9.65( $\epsilon_1^{zz}(\omega)$ ) et dans la phase WS se situent autour 1.1-1.63 eV avec des amplitudes de 7.82( $\epsilon_1^{xx}(\omega)$ ), 9.18( $\epsilon_1^{yy}(\omega)$ ) et 9.42( $\epsilon_1^{zz}(\omega)$ ). Ceux du composé CMTSe dans la phase KS sont situés autour de 1.08-1.18eV avec des amplitudes de 11.90( $\epsilon_1^{xx}(\omega)$ ) et 11.31( $\epsilon_1^{zz}(\omega)$ ), dans la phase ST sont situés autour de 0.79-1.22 eV avec des amplitudes de 9.92( $\epsilon_1^{xx}(\omega)$ ) et 11.88( $\epsilon_1^{zz}(\omega)$ ) et dans la phase WS se trouvent autour de 0.67-0.81 eV avec des amplitudes de 9.00( $\epsilon_1^{xx}(\omega)$ ), 11.00( $\epsilon_1^{yy}(\omega)$ ) et 11.09( $\epsilon_1^{zz}(\omega)$ ). Finalement, pour le composé CMTTe dans la phase KS, ils sont situés autour de 0.73-0.76eV avec des amplitudes de 14.82( $\epsilon_1^{xx}(\omega)$ ) et 14.58( $\epsilon_1^{zz}(\omega)$ ), dans la phase ST sont situés autour de 0.90-1.09 eV avec des amplitudes de 13.21( $\epsilon_1^{xx}(\omega)$ ) et 14.84( $\epsilon_1^{zz}(\omega)$ ) et dans la phase WS se trouvent autour de 0.83-0.99 eV avec des amplitudes de 11.31( $\epsilon_1^{xx}(\omega)$ ), 14.08( $\epsilon_1^{yy}(\omega)$ ) et 13.22( $\epsilon_1^{zz}(\omega)$ ). Il est clair que la fonction diélectrique des systèmes CMTX dans les phases ST et WS montrent une anisotropie maximale dans la plage d'énergie 0-5 eV.

Les courbes des spectres  $\varepsilon_1^{\alpha\alpha}(\omega)$  du composé CMTS coupe l'axe des énergies quatre fois dans les phases KS et ST, ainsi que la phase WS à l'exception de sa composante  $\varepsilon_1^{xx}(\omega)$  qui le coupe à deux reprises. Pour le composé CMTSe, seul la composante  $\varepsilon_1^{xx}(\omega)$  de la phase ST et les composantes  $\varepsilon_1^{yy}(\omega)$  et  $\varepsilon_1^{zz}(\omega)$  de la phase WS coupent cet axe quatre fois, tandis que la composante  $\varepsilon_1^{zz}(\omega)$  de la phase ST, les deux composantes de la phase KS et la composante  $\varepsilon_1^{xx}(\omega)$  de la phase WS le coupe chacune à deux reprises seulement. Les composantes  $\varepsilon_1^{\alpha\alpha}(\omega)$  des différentes phases du composé CMTTe coupent chacune l'axe des énergies à deux reprises.  $\varepsilon_1^{\alpha\alpha}(\omega) = 0$  est une condition nécessaire mais pas suffisante pour que les oscillations de plasma se produisent. Ainsi, les fréquences de plasma correspondantes [10] seront déterminées à partir de l'analyse de la fonction de perte d'énergie des électrons. En outre, les constantes diélectriques statiques du composé CMTS peuvent être facilement obtenues, ( $\varepsilon_1^{xx}(0) = 7.97$ ,  $\varepsilon_1^{zz}(0) = 7.71$ ) pour KS, ( $\varepsilon_1^{xx}(0) = 7.19$ ,  $\varepsilon_1^{zz}(0) = 8.16$ ) pour ST et ( $\varepsilon_1^{xx}(0) = 6.95$ ,  $\varepsilon_1^{yy}(0) = 7.87$ ,  $\varepsilon_1^{zz}(0) = 7.97$ ) pour WS. Celles du composé CMTSe sont ( $\varepsilon_1^{xx}(0) = 10.23$ ,  $\varepsilon_1^{zz}(0) = 9.92$ ) pour KS, ( $\varepsilon_1^{xx}(0) = 9.07$ ,  $\varepsilon_1^{zz}(0) = 10.45$ ) pour ST et ( $\varepsilon_1^{xx}(0) = 8.38$ ,  $\varepsilon_1^{yy}(0) = 9.82$ ,  $\varepsilon_1^{zz}(0) = 9.66$ ) pour WS. Enfin, les constantes diélectriques statiques du composé CMTTe sont  $\varepsilon_1^{xx}(0) = 13.18$ ,  $\varepsilon_1^{zz}(0) = 12.33$  pour KS  $\varepsilon_1^{xx}(0) = 11.15$ ,  $\varepsilon_1^{zz}(0) = 12.93$  pour ST et  $\varepsilon_1^{xx}(0) = 10.12$ ,  $\varepsilon_1^{yy}(0) = 12.00$ ,  $\varepsilon_1^{zz}(0) = 11.33$  pour WS. Dans les trois phases, les valeurs des moyennes directionnelles des constantes diélectriques statiques  $\varepsilon_1(0)$  sont de 7.88(KS), 7.51(ST) et 7.60(WS) pour le composé CMTS, de 10.13(KS), 9.53(ST) et 9.29(WS) pour le composé CMTSe, et de 12.90 (KS), 11.74 (ST) et 11.15 (WS) pour le composé CMTTe. L'anisotropie uniaxiale [11]  $\delta\varepsilon = (\varepsilon_1^{\parallel}(0) - \varepsilon_1^{\perp}(0))/\varepsilon_1(0)$  dans chaque phase est de 0.033(KS), - 0.129(ST) et 0.128(WS) pour le composé CMTS et 0.031(KS), - 0.145(ST) et 0.146(WS) pour le composé CMTSe. Et 0.066(KS), - 0.152(ST) et 0.139(WS) pour le composé CMTTe. Ces valeurs affirment l'existence de l'anisotropie dans ces phases. De plus, les phases WS et ST montrent une claire anisotropie par rapport à la phase KS. D'autre part, en l'absence de données expérimentales ou théoriques sur les constantes diélectriques statiques polarisées, aucun commentaire ne peut être attribué à la précision de nos résultats.

### IV.3.3 La réflectivité

Le comportement de la surface d'un matériau est caractérisé par sa réflectivité  $R(\omega)$  qui est définie comme étant le rapport de la puissance incidente à la puissance réfléchie. Les Figures 4.14-4.16 montrent la dépendance énergétique des différentes composantes de la réflectivité dans les trois phases pour chaque composé avec une énergie du photon incident allant jusqu'à 27 eV. Ils présentent la même forme. En effet, dans la faible gamme d'énergie inférieure à 2,5 eV, des pics isolés se produisent et dans la large gamme d'énergie 2,5-20 eV plusieurs pics apparaissent. Les réflectivités à zéro fréquence du composé CMTS sont ( $R^{xx}(0)=22.7\%$ ,  $R^{zz}(0)=22.1\%$ ) dans la phase KS, ( $R^{xx}(0)=20.9\%$ ,  $R^{zz}(0)=23.2\%$ ) dans ST et ( $R^{xx}(0)=20.3\%$ ,  $R^{yy}(0)=22.5\%$  et  $R^{zz}(0)=22.7\%$ ) dans WS. Celles du composé CMTSe sont ( $R^{xx}(0)=27.4\%$ ,  $R^{zz}(0)=26.8\%$ ) dans KS, ( $R^{xx}(0)=25.1\%$ ,  $R^{zz}(0)=27.8\%$ ) dans ST et ( $R^{xx}(0)=23.7\%$ ,  $R^{yy}(0)=26.6\%$  et  $R^{zz}(0)=26.3\%$ ) dans WS. Enfin, les réflectivités à zéro fréquence du composé CMTTe sont ( $R^{xx}(0)=23.3\%$ ,  $R^{zz}(0)=31\%$ ) dans KS, ( $R^{xx}(0)=29.1\%$ ,  $R^{zz}(0)=31.9\%$ ) dans ST et ( $R^{xx}(0)=27.2\%$ ,  $R^{yy}(0)=30.5\%$  et  $R^{zz}(0)=29.4\%$ ) dans WS. Les réflectivités maximales du composé CMTS dans les différentes phases sont 44.20%( KS), 42.37%(ST) et 44.84%(WS) correspondant respectivement à 12.00, 12.62 et 11.92 eV. Celles du composé CMTSe sont 44.96%(KS), 42.46%(ST) et 44.47%(WS) correspondant respectivement à 11.34, 9.36 et 11.23 eV et celles du composé CMTTe sont 47.38%(KS), 48.06%(ST) et 47.52%(WS) correspondant respectivement à 8.62, 7.56 et 10.36 eV. Il convient de souligner, que la réflectivité le long de chaque direction  $R^{\alpha\alpha}(\omega)$  atteint sa valeur maximale lorsque sa correspondante  $\epsilon_1^{\alpha\alpha}(\omega)$  atteint sa valeur minimale et inférieure à zéro. Pour les valeurs négatives de  $\epsilon_1(\omega)$ , les matériaux adoptent un caractère métallique [12].

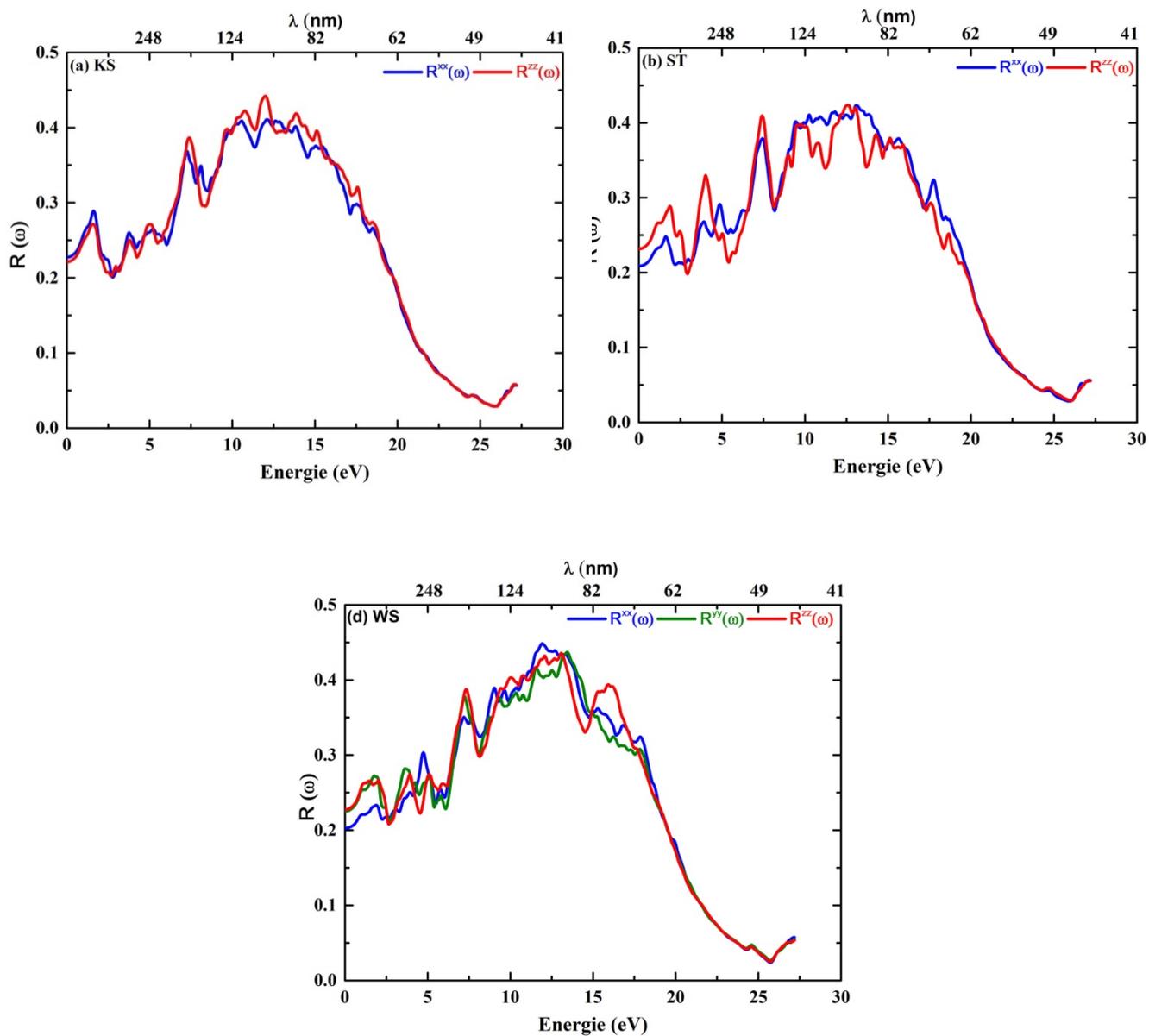
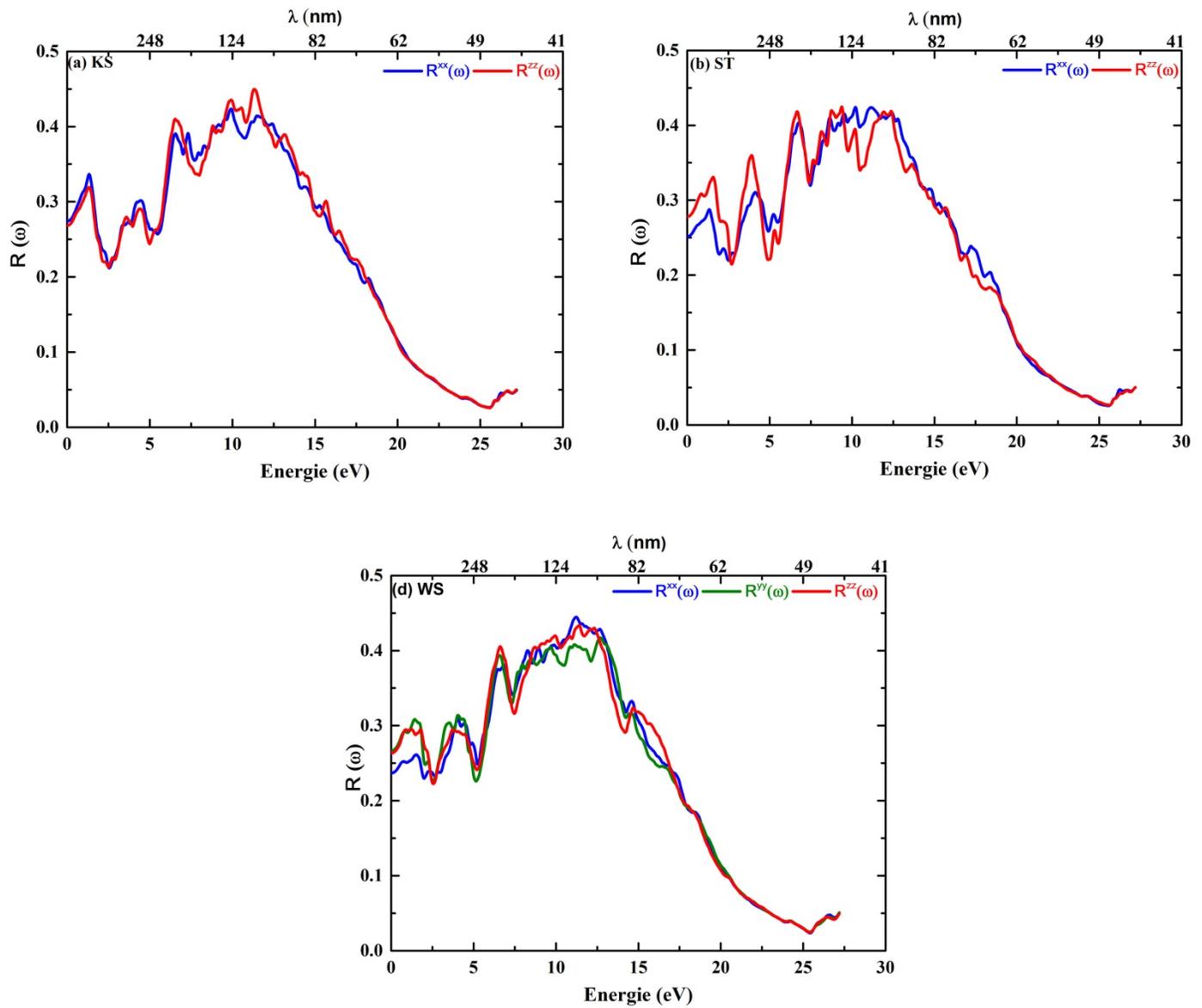
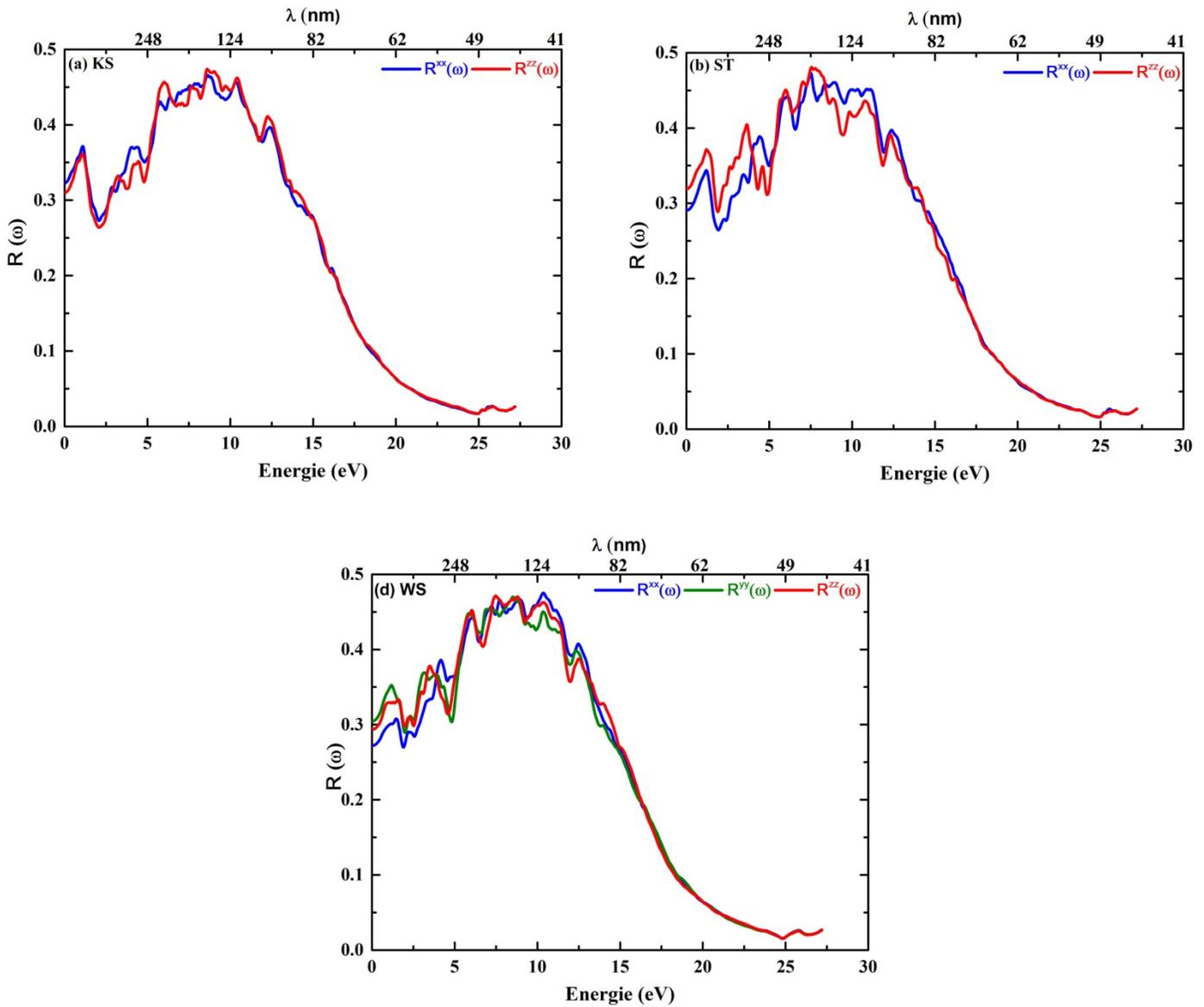


Figure 4.14. La réflectivité pour CMTS dans les phases (a) KS, (b) ST et (c) WS selon les directions cristallographiques.



**Figure 4.15.** La réflectivité pour CMTSe dans les phases (a) KS, (b) ST et (c) WS selon les directions cristallographiques.

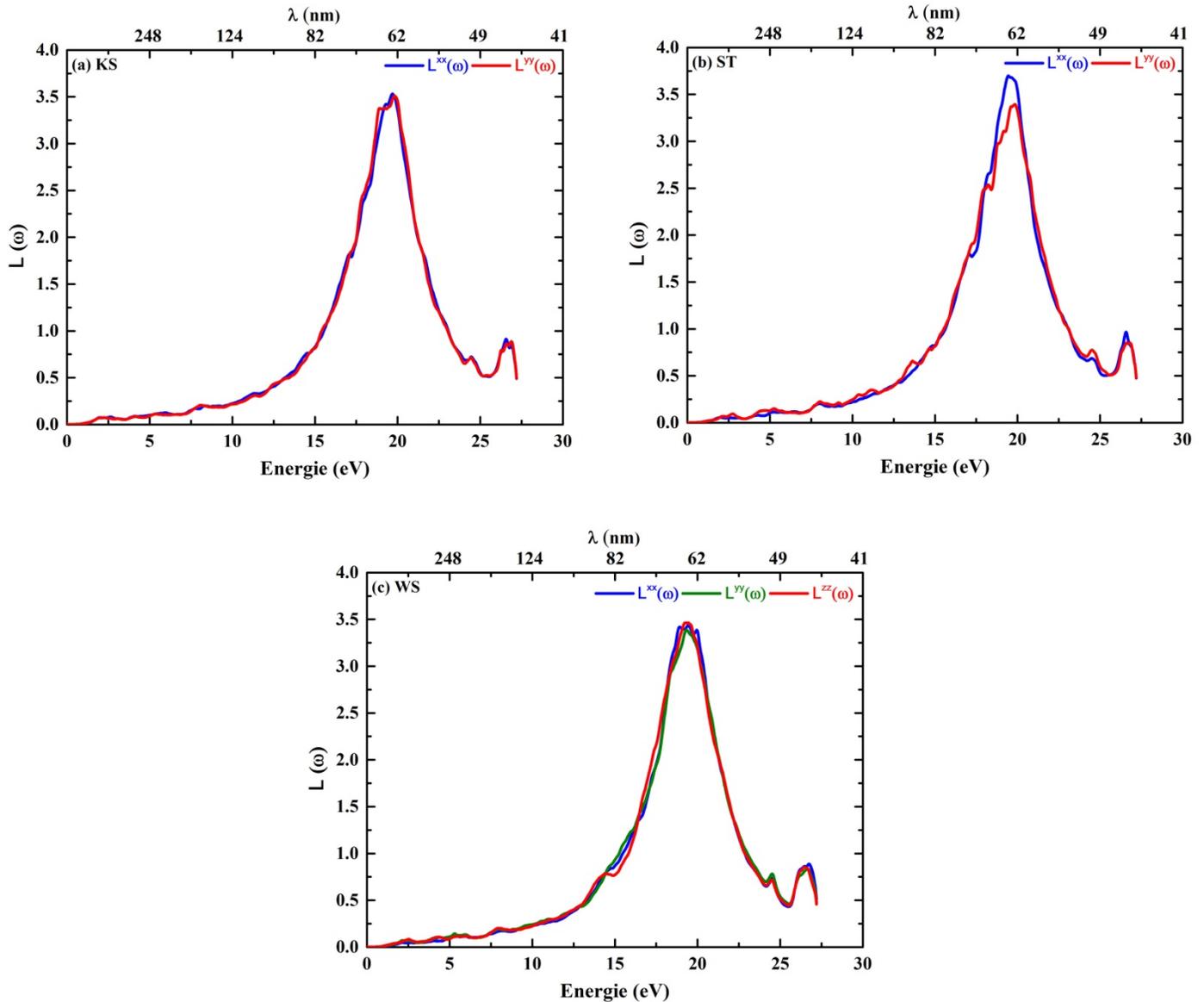


**Figure 4.16.** La réflectivité pour CMTTe dans les phases (a) KS, (b) ST et (c) WS selon les directions cristallographiques.

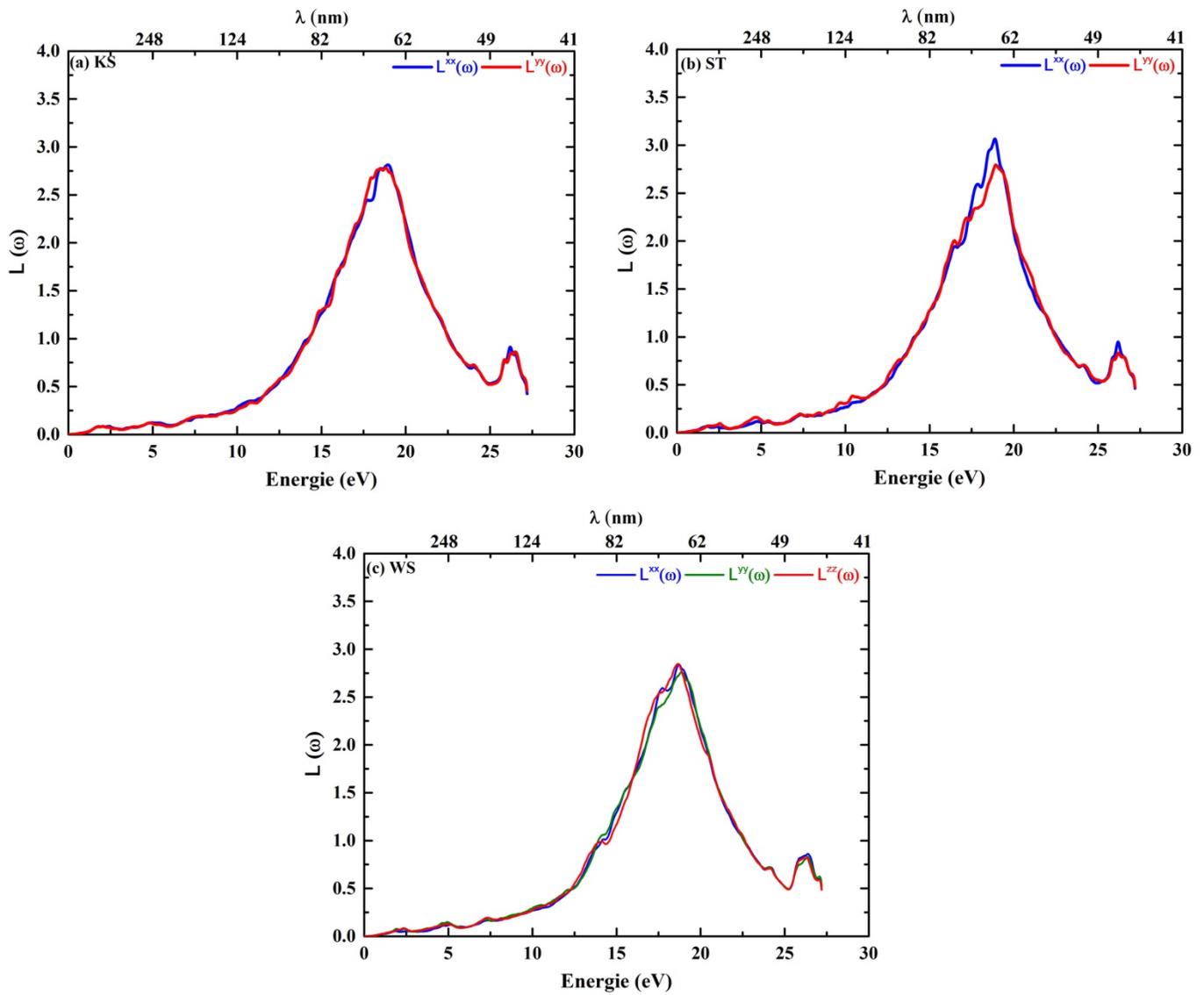
#### IV.3.4. La fonction de perte d'énergie

La fonction de perte d'énergie électronique décrit le transfert au matériau, de l'énergie perdue par un électron à déplacement rapide le parcourant [13]. Les pics aigus de notre fonction de perte d'énergie calculée (les Figures 4.17-4.19), pour les différentes phases du composé CMTS ont des valeurs maximales à 19.69(KS), 19.43(ST) et 19.40 eV (WS) et ceux du composé CMTSe à 18.94(KS), 18.88(ST) et 18.67 eV (WS). Enfin, les valeurs maximales des pics du

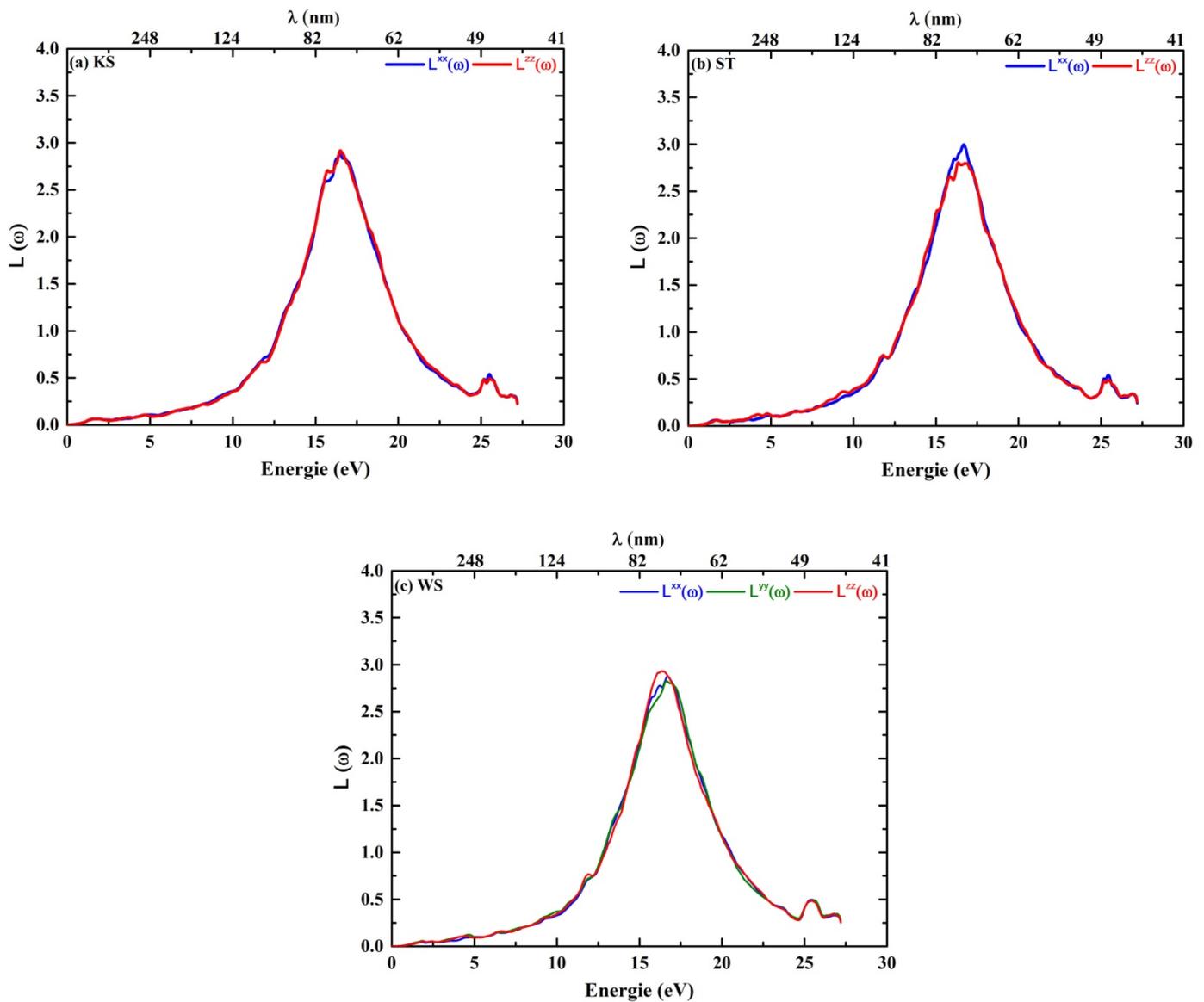
composé CMTTe sont à 16.46(KS), 16.69(ST) et 16.36 eV(WS), correspondant à leurs fréquences de plasma. Nous rappelons que la fréquence de plasma d'un matériau est définie comme étant la fréquence critique qui sépare les comportements métallique et diélectrique de celui-ci[14]. Nous constatons que les fréquences de plasma des trois composés dans les différentes phases correspondent aux dernières racines de leurs  $\epsilon_1(\omega)$  ( $\epsilon_1(\omega) = 0$ ) respectives. D'autre part, ces fréquences correspondent très bien à la diminution rapide de la Réflectivité dans les Figures 4.14-4.16.



**Figure 4.17.** La perte d'énergie pour CMTS dans les phases (a) KS, (b) ST et (c) WS selon les directions cristallographiques.



**Figure 4.18.** La perte d'énergie pour CMTSe dans les phases (a) KS, (b) ST et (c) WS selon les directions cristallographiques.



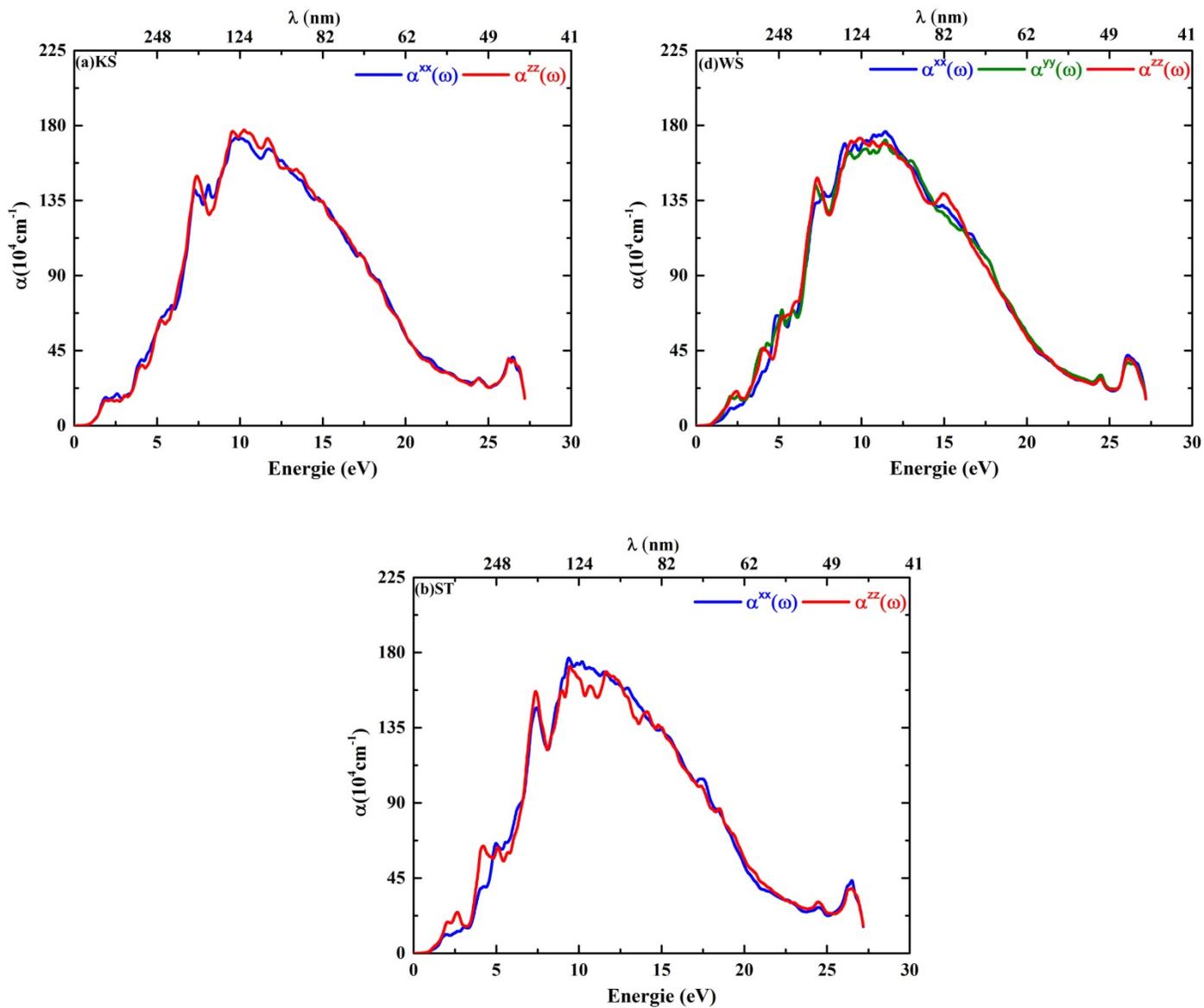
*Figure 4.19. La perte d'énergie pour CMTTe dans les phases (a) KS, (b) ST et (c) WS selon les directions cristallographiques.*

#### IV.3.4 Le coefficient d'absorption optique

Le coefficient d'absorption optique  $\alpha(\omega)$  est l'un des critères d'évaluation les plus importants pour les propriétés optiques. Les Figures 4.20-4.22 montrent la dépendance énergétique du coefficient d'absorption dans chaque direction dans les trois phases jusqu'à 27 eV. Dans l'ensemble, ils ont des spectres d'absorption similaires. En effet, pour le CMTS, ils manifestent un accroissement significatif pour des énergies photoniques supérieures à 1.47(KS), 1.56(ST) et 1.76eV(WS), ce qui signifie que ces phases commencent à absorber le rayonnement

à la longueur d'onde inférieure à 844, 795 et 705 nm, respectivement. Cet accroissement débute pour le composé CMTSe à partir des énergies 1.18(KS), 1.32(ST) et 1.47eV (WS) dans les différentes phases correspondant à des longueurs d'ondes de 1050, 940 et 844 nm, respectivement. Enfin, pour le composé CMTTe, ces énergies critiques sont 0.96(KS), 1.12(ST) et 1.33 eV(WS) et des longueurs d'ondes de 1290, 1110 et 933 nm, respectivement. En plus, les régions d'absorptions intenses correspondent à des plages commençant par ces énergies critiques et allant jusqu'à environ 27 eV. Ces régions d'absorption se composent de différents pics spectrales résultant des différentes transitions électroniques où les pics les plus élevés se situent à (10.25(KS), 9.83(ST) et 11.44(WS) eV), (9.70(KS), 8.59(ST) et 10.83(WS) eV) et (8.51(KS), 7.42(ST) et 7.28(WS) eV) pour les systèmes CMTS, CMTSe et CMTTe respectivement, ce qui correspond à une diminution abrupte de  $\epsilon_2(\omega)$  remarquables dans les Figures 4.11-4.13. En particulier, l'absorption dans la région visible dépasse  $10^4 \text{cm}^{-1}$ , ce qui montre que ces matériaux sont des absorbeurs photovoltaïques potentiels.

Puisque les gaps expérimentaux disponibles de CMTS et CMTSe sont déterminés par la spectroscopie de réflectance diffuse UV-vis [3,15] et il est bien connu que lorsque les effets excitoniques sont négligés, le gap fondamental est généralement plus petit que le gap optique, ce qui peut être due à des transitions dipolaire interdites (règles de sélection) où à des éléments de matricielles du moment dipolaire de transition très faible. Il est important de garder à l'esprit que le gap fondamental est la plus petite énergie qui permet aux électrons d'être excités vers les états inoccupés. En revanche, le gap optique est lié à une excitation par des photons. Ainsi, nous devrions tenir compte de la différence entre deux concepts de gap lors de la comparaison des résultats théoriques avec les données expérimentales correspondantes.



**Figure 4.20.** Le coefficient d'absorption optique pour CMTS dans les phases (a) KS, (b) ST et (c) WS selon les directions cristallographiques.

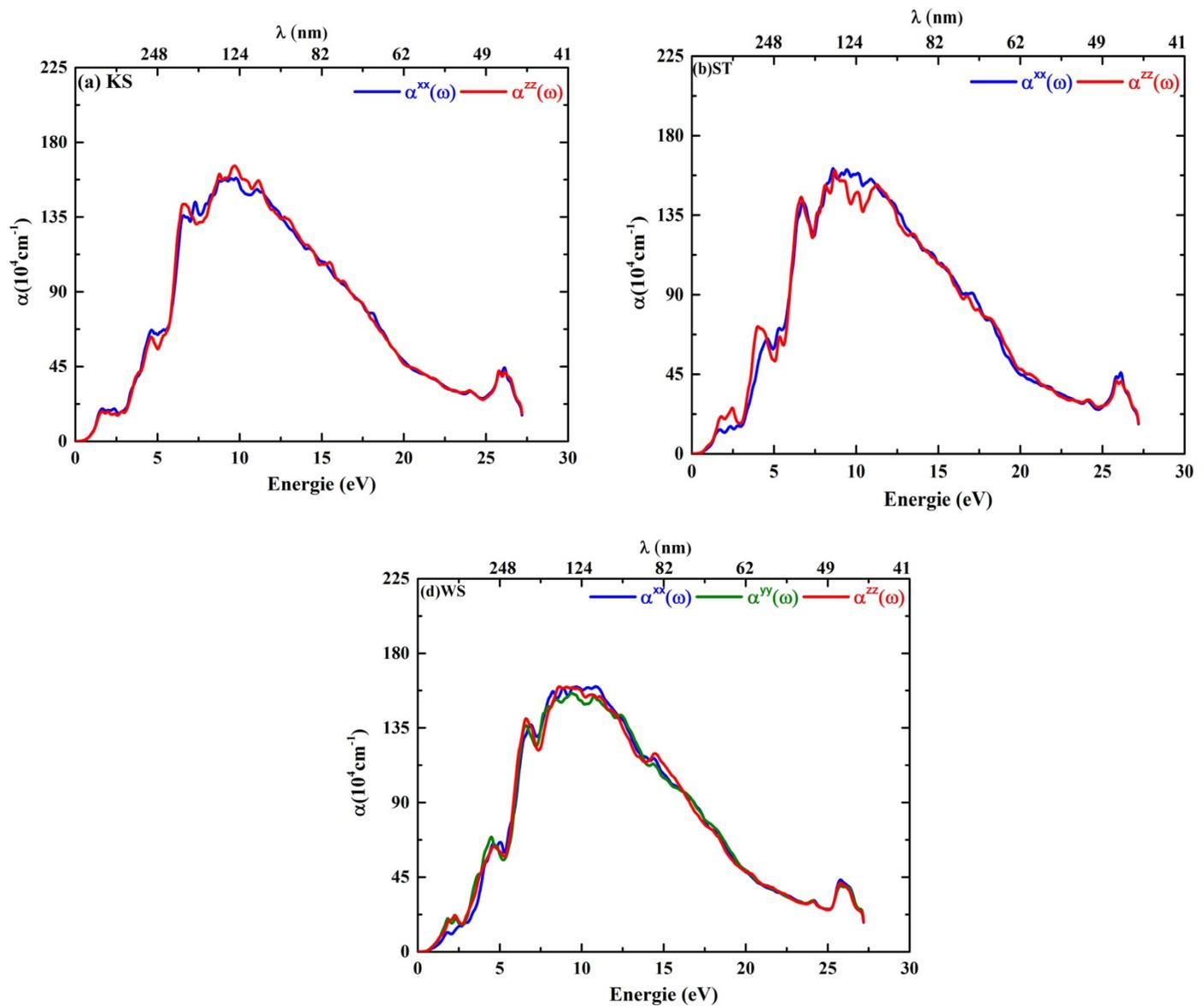
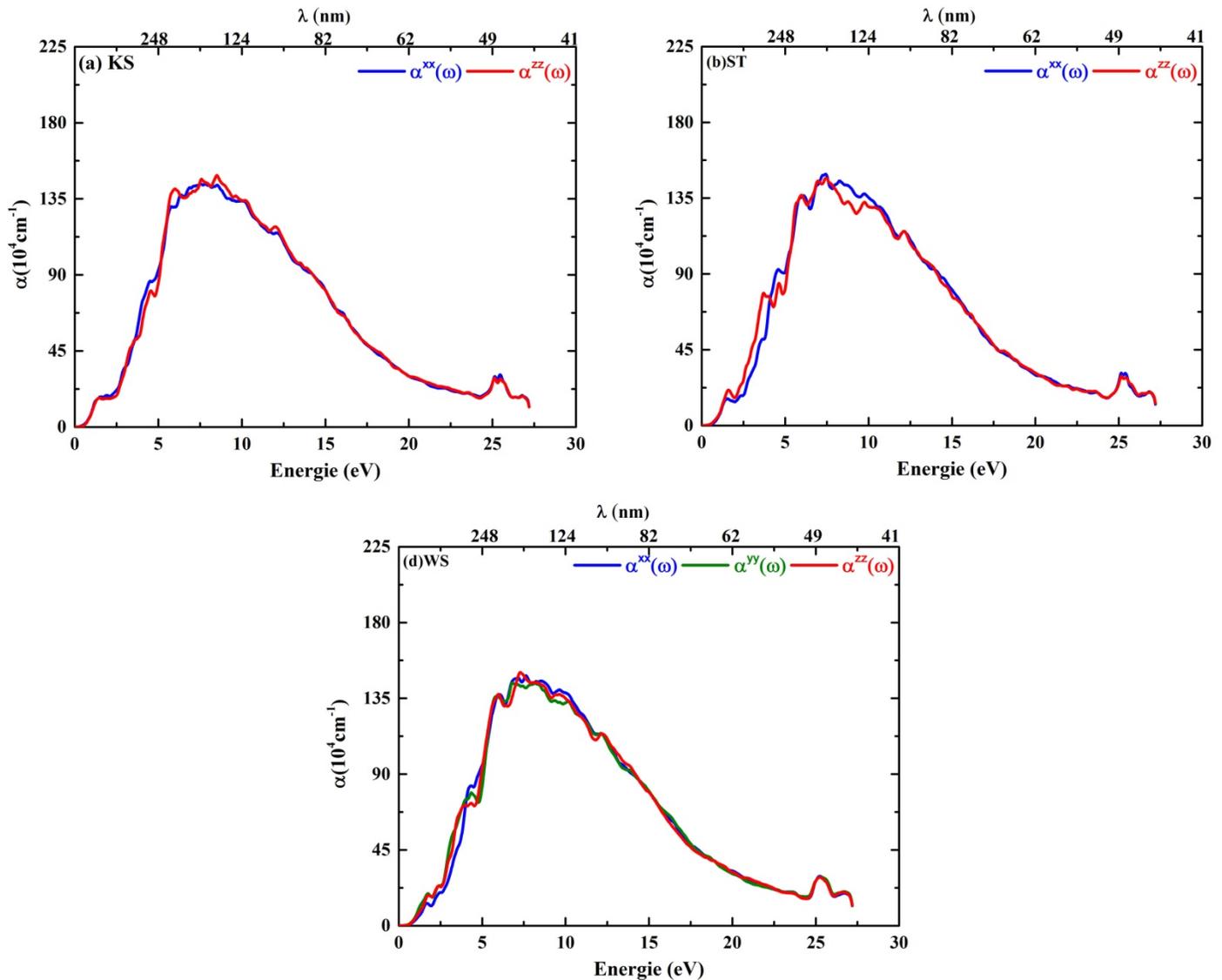


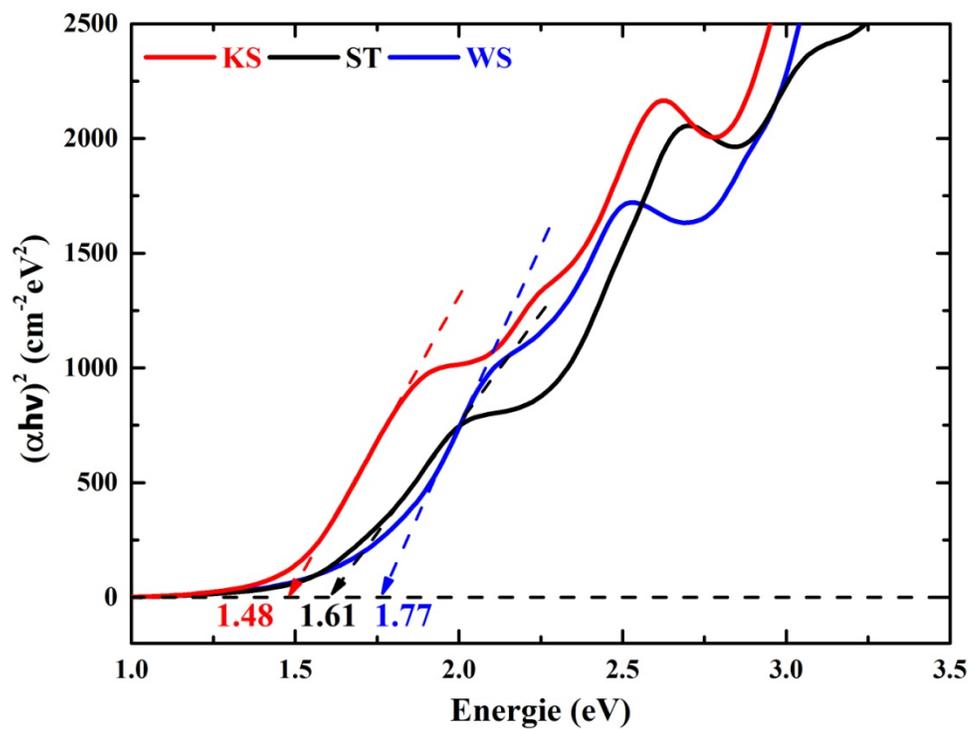
Figure 4.21. Le coefficient d'absorption optique pour CMTSe dans les phases (a) KS, (b) ST et (c) WS selon les directions cristallographiques.



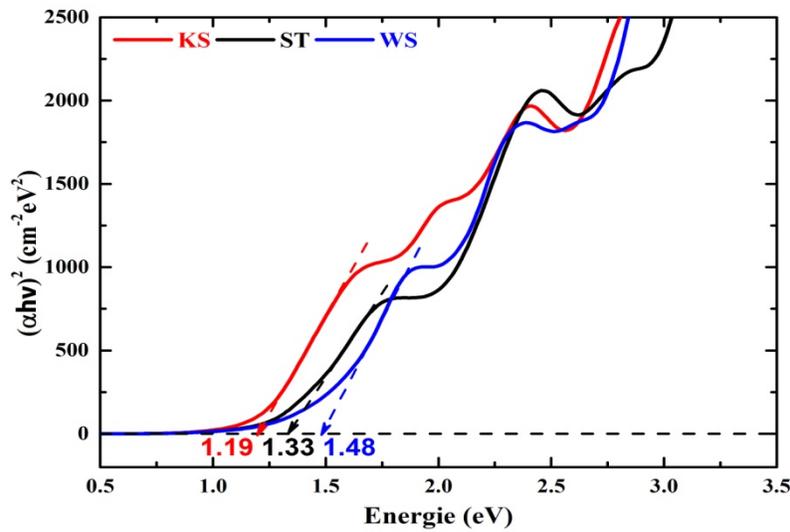
**Figure 4.22.** Le coefficient d'absorption optique pour CMTTe dans les phases (a) KS, (b) ST et (c) WS selon les directions cristallographiques.

Malheureusement, les gaps optiques de CMTS et CMTSe ne sont pas reportés dans le Réf [4] utilisant l'approche de la fonctionnelle HSE06 hybride, mais on peut s'attendre à ce que cette approche surestime le gap optique du fait que le gap fondamental HSE06 du CMTS (1,80 eV) est supérieur au gap optique expérimental (1,63 et 1,76 eV) [3,7], ce résonnement ne peut s'appliquer pour CMTSe et CMTTe car pour le premier le gap expérimental (1.70 eV)[5] mentionné dans le Tableau 4.7. est un gap d'une phase désordonnée de (ST), et pour le second, à notre connaissance il n'existe pas de travaux théoriques où expérimentaux antérieurs. Les figures 4.23-4.25 montrent la dépendance de  $(\alpha h\nu)^2$  par rapport à  $(h\nu)$  où  $(\alpha)$  est le coefficient

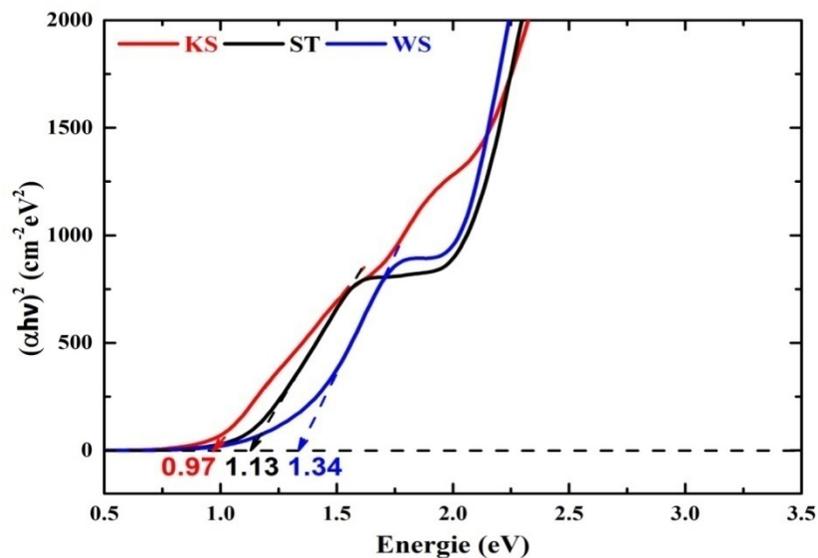
d'absorption optique moyen calculé avec la TB-mBJ dans les trois phases pour des énergies allant jusqu'à 3.5eV à partir desquelles les gaps optiques des trois composés sont estimés par la méthode Tauc Plot [16]. Le gap optique estimé par la TB-mBJ de la structure KS ou ST du CMTS est en bon accord avec l'expérience [3,7]. En outre, lors de la comparaison des gap optiques TB-mBJ, nous avons constaté qu'ils diminuent, passant de la phase WS à la phase KS dans chaque composé. Du fait qu'il n'existe dans la littérature que la valeur du gap optique du composé CMTS dans la phase KS ou ST[3,7], nos résultats peuvent être considérés comme des références pour les travaux ultérieurs.



**Figure 4.23.** La détermination du gap optique du composé CMTS, en utilisant TB-mBJ dans les phases KS, ST, et WS par Tauc plot.



*Figure 4.24. La détermination du gap optique du composé CMTSe, en utilisant TB-mBJ dans les phases KS, ST, et WS par Tauc plot.*



*Figure 4.25. La détermination du gap optique du composé CMTTe, en utilisant TB-mBJ dans les phases KS, ST, et WS par Tauc plot.*

### Conclusion générale et Perspectives

Dans le présent travail, les propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques des matériaux  $\text{Cu}_2\text{MgSnX}_4$  ont été étudiées en utilisant la méthode FP-LAPW + lo dans la (GGA PBEsol) où les propriétés électroniques et optiques sont traitées par le potentiel modifié de Becke-Johnson (TB-mBJ). Nos calculs dans différentes phases, à savoir KS, ST, PMCA et WS

montrent que la phase ST est la plus stable. Les paramètres structurels calculés des phases KS et ST du composé CMTS et de la phase ST du composé CMTSe sont en accord raisonnable avec les résultats expérimentaux et théoriques disponibles. À partir de nos constantes élastiques calculées dans les différentes phases, ces matériaux sont mécaniquement stables, pourraient être classés comme matériaux ductiles, et la structure KS présente l'anisotropie élastique la plus élevée. D'autre part, suivant la relation empirique de Pugh,  $\text{Cu}_2\text{MgSnX}_4$  se comportent de manières ductiles dans toutes les phases. Selon le calcul TB-mBJ, dans la phase PMCA  $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$  présente un comportement semi-conducteur avec un gap indirect dans la direction  $\Gamma \rightarrow A$ , et pour les deux  $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}$  et  $\text{Cu}_2\text{MgSnTe}$  présentent des caractères métalliques. Dans les autres phases,  $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$  et  $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}$  présentent des gaps directs dans la direction  $\Gamma - Z$ . Finalement, le calcul TB-mBJ pour  $\text{Cu}_2\text{MgSnTe}$ , prédit des gaps indirects suivant la direction  $\Gamma - A$  dans les phases KS et ST, et la direction  $\Gamma - C$  où C est le minimum de la bande de conduction situé à 66% de la longueur  $\Gamma \rightarrow Z$  le long de ce chemin ( $\Gamma \rightarrow Z$ ) dans la phase WS.

Pour les propriétés optiques, on constate que le calcul TB-mBJ donne des résultats plus fiables que les autres approches. En particulier, les gaps optiques estimés des phases KS et ST sont en accord avec le résultat expérimental. À notre connaissance, il n'y a pas eu d'études antérieures sur les composés  $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$  et  $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$  dans les phases Wurtzite-Stannite et Primitive Mixte de type CuAu (PMCA) et aucune donnée théorique ou expérimentale pour le composé CMTTe n'est disponible dans la littérature. Par conséquent, nous espérons que nos résultats pourraient servir de référence pour les études futures. Un travail important reste encore à accomplir pour obtenir une description thermodynamique de ces matériaux à savoir, l'effet de la pression et de la température ainsi que la stabilité dynamique. Comme perspective, et du fait que la bande de conduction de chacun de ses matériaux dans la phase la plus stable évidemment (ST), près du niveau de fermi est dominée par les états Sn-sp et les états X-s, il serait intéressant de faire une prospection dans les alliages  $\text{Cu}_2\text{MgSn}_x\text{IV}_{1-x}\text{X}$  (IV=Ge et Si),  $\text{Cu}_2\text{MgSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$  et  $\text{Cu}_2\text{MgSn}(\text{S}_x\text{Te}_{1-x})_4$ , qui nous pourrions permettre d'ajuster le gap à des valeurs souhaitables pour des applications précises dans le domaine de la photovoltaïque et l'optoélectronique.

## Références

- [1] Muranghan, F.D.:The compressibility of media under extreme pressures. Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 30 (1944) 244–247.
- [2] Birch, F., Finite elastic strain of cubic crystals. Physical Review. 71 (1947) 809.
- [3] Wei, M., Du, Q., Wang, R., Jiang, G., Liu, W., & Zhu, C. (2014). Synthesis of New Earth-abundant Kesterite  $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$  Nanoparticles by Hot-injection Method. Chemistry Letters, 43(7), 1149-1151.
- [4] Zhong, G., Tse, K., Zhang, Y., Li, X., Huang, L., Yang, C., ... & Xiao, X. (2016). Induced effects by the substitution of Zn in  $\text{Cu}_2\text{ZnSnX}_4$  (X= S and Se). Thin Solid Films, 603, 224-229.
- [5] Pavan Kumar, V., Guilmeau, E., Raveau, B., Caignaert, V., & Varadaraju, U. V. (2015). A new wide band gap thermoelectric quaternary selenide  $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$ . Journal of Applied Physics, 118(15), 155101.
- [6] Pugh, S. F. (1954). XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 45(367), 823-843.
- [7] Guo, Y., Cheng, W., Jiang, J., Zuo, S., Shi, F., & Chu, J. (2016). The structural, morphological and optical–electrical characteristic of  $\text{Cu}_2\text{XSnS}_4$  (X: Cu, Mg) thin films fabricated by novel ultrasonic co-spray pyrolysis. Materials Letters, 172, 68-71.
- [8] Adachi, S. (1987). Band gaps and refractive indices of AlGaAsSb, GaInAsSb, and InPAsSb: Key properties for a variety of the 2–4- $\mu\text{m}$  optoelectronic device applications. Journal of applied physics, 61(10), 4869-4876.
- [9] Nasr, T. B., Maghraoui-Meherzi, H., Abdallah, H. B., & Bennaceur, R. (2011). Electronic structure and optical properties of Sb 2 S 3 crystal. Physica B: Condensed Matter, 406(2), 287-292.
- [10] Wooten F 1972 Optical Properties of Solids New York and London
- [11] Reshak, A. H., Huang, H., Kamarudin, H., & Auluck, S. (2015). Alkali-metal/alkaline-earth-metal fluorine beryllium borate  $\text{NaSr}_3\text{Be}_3\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_4$  with large nonlinear optical properties in the deep-ultraviolet region. Journal of Applied Physics, 117(8), 085703.
- [12] Xu, B., Li, X., Sun, J., & Yi, L. (2008). Electronic structure, ferroelectricity and optical properties of  $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ . The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems, 66(4), 483-487.
- [13] Pradal, F., Gout, C., & Fabre, D. (1965). Les pertes caractéristiques d'énergie des électrons dans les solides. Journal de Physique, 26(6), 372-384.
- [14] Dresselhaus, M. S. Solid State Physics Part II Optical Properties of Solids (2001). Lecture Notes Part, 2.
- [15] Pavan Kumar, V., Guilmeau, E., Raveau, B., Caignaert, V., & Varadaraju, U. V. (2015). A new wide band gap thermoelectric quaternary selenide  $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$ . Journal of Applied Physics, 118(15), 155101.
- [16] Yakuphanoglu, F. (2011). Nanostructure  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin film prepared by sol–gel for optoelectronic applications. Solar Energy, 85(10), 2518-2523.

## **Publications:**

**BEKKI, Belmorsli**, AMARA, Kadda, et EL KEURTI, Mohammed. First-principles study of the new potential photovoltaic absorber:  $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$  compound. *Chinese Physics B*, 2017, vol. 26, no 7, p. 076201.

Kessair, S., Arbouche, O., Amara, K., Benallou, Y., Azzaz, Y., Zemouli, **B. Bekki**, ... & Bouazza, B. S. First principles prediction of a new high-pressure phase and transport properties of  $\text{Mg}_2\text{Si}$ . *Indian Journal of Physics*, 1-13. (2016)

Y, Benallou<sup>1</sup>. K, Amara<sup>2</sup>. B, Doumi<sup>3</sup>. O, Arbouche<sup>4</sup>. M, Zemouli<sup>2</sup>. **B. Bekki**<sup>2</sup>. A, Mokaddem<sup>5,6</sup> Structural stability, electronic structure, and novel transport properties with high thermoelectric performances of  $\text{ZrIrX}$  ( $X = \text{As, Bi, and Sb}$ ). *J Comput Electron*, 1-11. (2016)



### [First-principles study of the new potential photovoltaic absorber: \$\text{Cu}\_2\text{MgSnS}\_4\$ compound](#)

Belmorsli Bekki, Kadda Amara, Mohammed El Keurti

Citation: Chin. Phys. B . 2017, 26(7): 076201. doi: 10.1088/1674-1056/26/7/076201

Journal homepage: <http://cpb.iphy.ac.cn>; <http://iopscience.iop.org/cpb>

What follows is a list of articles you may be interested in

---

### [Anisotropic and mutable magnetization in Kondo lattice \$\text{CeSb}\_2\$](#)

Yun Zhang(张云), Xiegang Zhu(朱燮刚), Bingfeng Hu(胡丙锋), Shiyong Tan(谭世勇), Donghua Xie(谢东华), Wei Feng(冯卫), Qin Liu(刘琴), Wen Zhang(张文), Yu Liu(刘瑜), Haifeng Song(宋海峰), Lizhu Luo(罗丽珠), Zhengjun Zhang(张政军), Xinchun Lai(赖新春)

Chin. Phys. B . 2017, 26(6): 067102. doi: 10.1088/1674-1056/26/6/067102

### [First-principles investigation of the effects of strain on elastic, thermal, and optical properties of \$\text{CuGaTe}\_2\$](#)

Li Xue(薛丽), Yi-Ming Ren(任一鸣), Jun-Rong He(何俊荣), Si-Liu Xu(徐四六)

Chin. Phys. B . 2017, 26(6): 067103. doi: 10.1088/1674-1056/26/6/067103

### [Structural, elastic, and electronic properties of sodium atoms encapsulated type-I silicon-clathrate compound under high pressure](#)

Zhang Wei, Chen Qing-Yun, Zeng Zhao-Yi, Cai Ling-Cang

Chin. Phys. B . 2015, 24(10): 107101. doi: 10.1088/1674-1056/24/10/107101

### [Accurate calculations of the high-pressure elastic constants based on the first-principles](#)

Wang Chen-Ju, Gu Jian-Bing, Kuang Xiao-Yu, Yang Xiang-Dong

Chin. Phys. B . 2015, 24(8): 086201. doi: 10.1088/1674-1056/24/8/086201

### [Elastic and thermodynamic properties of vanadium nitride under pressure and the effect of metallic bonding on its hardness](#)

Pu Chun-Ying, Zhou Da-Wei, Bao Dai-Xiao, Lu Cheng, Jin Xi-Lian, Su Tai-Chao, Zhang Fei-Wu

Chin. Phys. B . 2014, 23(2): 026201. doi: 10.1088/1674-1056/23/2/026201

---

# CPB

## Chinese Physics B

Volume 26 July 2017 Number 7

**TOPICAL REVIEW**

- Magnetism, magnetic materials, and interdisciplinary research

A Series Journal of the Chinese Physical Society Distributed by IOP Publishing

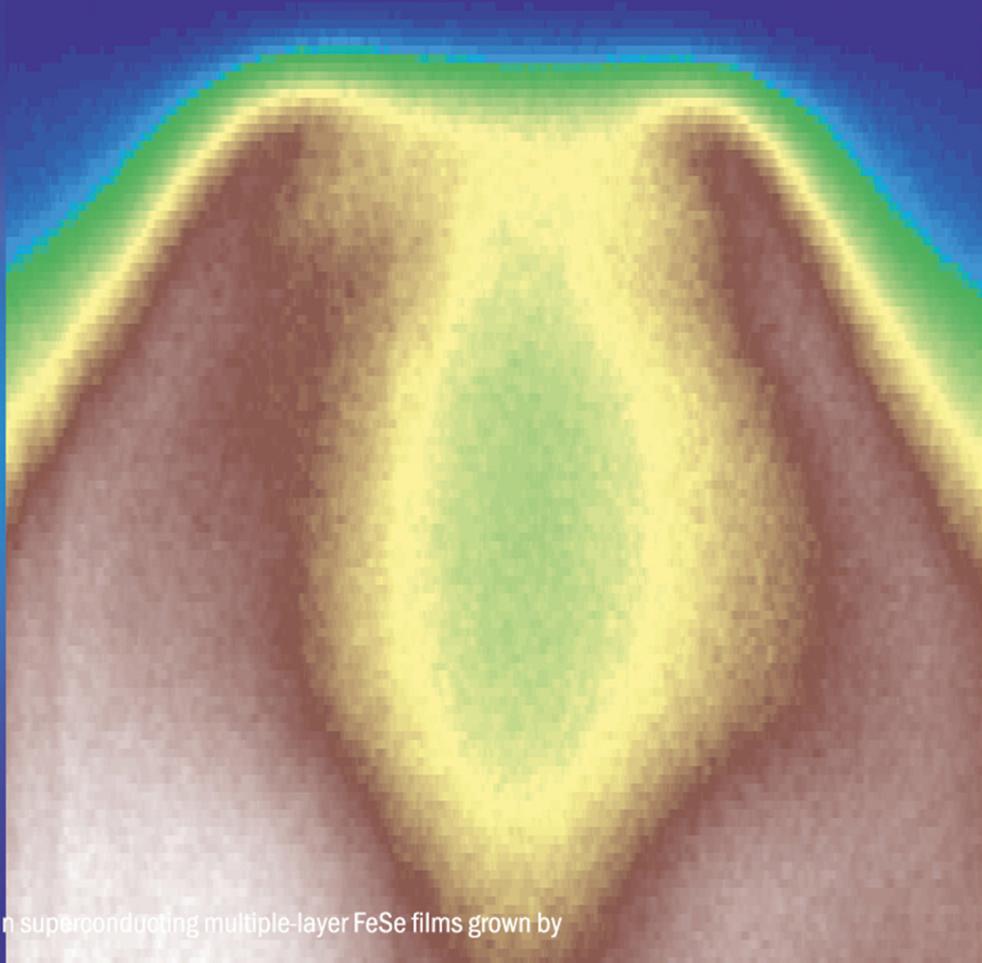
[iopscience.org/cpb](http://iopscience.org/cpb) | [cpb.iphy.ac.cn](http://cpb.iphy.ac.cn)

**Featured Article**

Electronic structure and nematic phase transition in superconducting multiple-layer FeSe films grown by pulsed laser deposition method

Bing Shen, Zhong-Pei Feng, Jian-Wei Huang, Yong Hu, Qiang Gao, Cong Li, Yu Xu, Guo-Dong Liu, Li Yu, Lin Zhao, Kui Jin, X J Zhou

doi: 10.1088/1674-1056/26/7/077402



# Chinese Physics B (中国物理 B)

Published monthly in hard copy by the Chinese Physical Society and online by IOP Publishing, Temple Circus, Temple Way, Bristol BS1 6HG, UK

## Institutional subscription information: 2017 volume

For all countries, except the United States, Canada and Central and South America, the subscription rate per annual volume is UK£974 (electronic only) or UK£1063 (print + electronic).

Delivery is by air-speeded mail from the United Kingdom.

### Orders to:

Journals Subscription Fulfilment, IOP Publishing, Temple Circus, Temple Way, Bristol BS1 6HG, UK

For the United States, Canada and Central and South America, the subscription rate per annual volume is US\$1925 (electronic only) or US\$2100 (print + electronic). Delivery is by transatlantic airfreight and onward mailing.

Orders to: IOP Publishing, P. O. Box 320, Congers, NY 10920-0320, USA

© 2017 Chinese Physical Society and IOP Publishing Ltd

All rights reserved. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording or otherwise, without the prior written permission of the copyright owner.

Supported by the China Association for Science and Technology and Chinese Academy of Sciences

**Editorial Office:** Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, P. O. Box 603, Beijing 100190, China  
Tel: (86-10) 82649026 or 82649519, Fax: (86-10) 82649027, E-mail: cpb@aphy.iphy.ac.cn

主管单位: 中国科学院

主办单位: 中国物理学会和中国科学院物理研究所

主 编: 欧阳钟灿

出 版: 中国物理学会

印刷装订: 北京科信印刷有限公司

编 辑: Chinese Physics B 编辑部

国内发行: Chinese Physics B 出版发行部

国外发行: IOP Publishing Ltd

发行范围: 公开发行

国际统一刊号: ISSN 1674-1056

国内统一刊号: CN 11-5639/O4

编辑部地址: 北京 中关村 中国科学院物理研究所内

通 讯 地 址: 100190 北京 603 信箱

电 话: (010) 82649026, 82649519

传 真: (010) 82649027

“Chinese Physics B”网址:

<http://cpb.iphy.ac.cn> (编辑部)

<http://iopscience.iop.org/cpb> (IOPP)

## Published by the Chinese Physical Society

### 顾问 Advisory Board

陈佳洱 教授, 院士  
北京大学物理学院, 北京 100871

Prof. Academician Chen Jia-Er  
School of Physics, Peking University, Beijing 100871, China

冯 端 教授, 院士  
南京大学物理系, 南京 210093

Prof. Academician Feng Duan  
Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China

李政道 教授, 院士

Prof. Academician T. D. Lee  
Department of Physics, Columbia University, New York, NY 10027, USA

丁肇中 教授, 院士

Prof. Academician Samuel C. C. Ting  
LEP3, CERN, CH-1211, Geneva 23, Switzerland

杨振宁 教授, 院士

Prof. Academician C. N. Yang  
Institute for Theoretical Physics, State University of New York, USA

杨福家 教授, 院士  
复旦大学物理二系, 上海 200433

Prof. Academician Yang Fu-Jia  
Department of Nuclear Physics, Fudan University, Shanghai 200433, China

周光召 研究员, 院士  
中国科学技术协会, 北京 100863

Prof. Academician Zhou Guang-Zhao (Chou Kuang-Chao)  
China Association for Science and Technology, Beijing 100863, China

王乃彦 研究员, 院士  
中国原子能科学研究院, 北京 102413

Prof. Academician Wang Nai-Yan  
China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China

梁敬魁 研究员, 院士  
中国科学院物理研究所, 北京 100190

Prof. Academician Liang Jing-Kui  
Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

### 2016-2019

#### 主 编 Editor-in-Chief

欧阳钟灿 研究员, 院士  
中国科学院理论物理研究所,  
北京 100190

Prof. Academician Ouyang Zhong-Can  
Institute of Theoretical Physics, Chinese Academy of Sciences,  
Beijing 100190, China

#### 副主编 Associate Editors

赵忠贤 研究员, 院士  
中国科学院物理研究所, 北京 100190

Prof. Academician Zhao Zhong-Xian  
Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

- 杨国桢 研究员, 院士  
中国科学院物理研究所, 北京 100190  
Prof. Academician Yang Guo-Zhen  
Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China
- 张杰 研究员, 院士  
上海交通大学物理与天文系,  
上海 200240  
Prof. Academician Zhang Jie  
Department of Physics and Astronomy, Shanghai Jiao Tong University,  
Shanghai 200240, China
- 邢定钰 教授, 院士  
南京大学物理学院, 南京 210093  
Prof. Academician Xing Ding-Yu  
School of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China
- 沈保根 研究员, 院士  
中国科学院物理研究所, 北京 100190  
Prof. Academician Shen Bao-Gen  
Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China
- 龚旗煌 教授, 院士  
北京大学物理学院, 北京 100871  
Prof. Academician Gong Qi-Huang  
School of Physics, Peking University, Beijing 100871, China
- 薛其坤 教授, 院士  
清华大学物理系, 北京 100084  
Prof. Academician Xue Qi-Kun  
Department of Physics, Tsinghua University, Beijing 100084, China
- 沈平 教授  
香港科技大学物理学系, 香港九龍  
Prof. Sheng Ping  
Department of Physics, The Hong Kong University of Science and Technology,  
Kowloon, Hong Kong, China

## 编辑委员 Editorial Board

2013–2018

- Prof. Antonio H. Castro Neto  
Physics Department, Faculty of Science, National University of Singapore,  
Singapore 117546, **Singapore**
- Prof. Chia-Ling Chien  
Department of Physics and Astronomy, The Johns Hopkins University,  
Baltimore, MD 21218, **USA**
- Prof. David Andelman  
School of Physics and Astronomy, Tel Aviv University, Tel Aviv 69978,  
**Israel**
- Prof. Masao Doi  
Toyota Physical and Chemical Research Institute, Yokomichi, Nagakute,  
Aichi 480-1192, **Japan**
- Prof. Michiyoshi Tanaka  
Research Institute for Scientific Measurements, Tohoku University, Katahira  
2-1-1, Aoba-ku 980, Sendai, **Japan**
- Prof. Werner A. Hofer  
Stephenson Institute for Renewable Energy, The University of Liverpool,  
Liverpool L69 3BX, **UK**
- 丁军 教授  
Prof. Ding Jun  
Department of Materials Science & Engineering, National University of  
Singapore, Singapore 117576, **Singapore**
- 贺贤土 研究员, 院士  
北京应用物理与计算数学研究所,  
北京 100088  
Prof. Academician He Xian-Tu  
Institute of Applied Physics and Computational Mathematics, Beijing 100088,  
China
- 金晓峰 教授  
复旦大学物理系, 上海 200433  
Prof. Jin Xiao-Feng  
Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433, China
- 李儒新 研究员  
中国科学院上海光学精密机械研究所,  
上海 201800  
Prof. Li Ru-Xin  
Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of  
Sciences, Shanghai 201800, China
- 吕力 研究员  
中国科学院物理研究所, 北京 100190  
Prof. Lü Li  
Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China
- 李晓光 教授  
中国科学技术大学物理系, 合肥 230026  
Prof. Li Xiao-Guang  
Department of Physics, University of Science and Technology of China,  
Hefei 230026, China
- 沈元壤 教授  
Prof. Shen Yuan-Rang  
Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, CA 94720, **USA**
- 王亚愚 教授  
清华大学物理系, 北京 100084  
Prof. Wang Ya-Yu  
Department of Physics, Tsinghua University, Beijing 100084, China
- 王玉鹏 研究员  
中国科学院物理研究所, 北京 100190  
Prof. Wang Yu-Peng  
Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China
- 王肇中 教授  
Prof. Wang Zhao-Zhong  
Laboratory for Photonics and Nanostructures(LPN) CNRS-UPR20,  
Route de Nozay, 91460 Marcoussis, **France**
- 闻海虎 教授  
南京大学物理学院系, 南京 210093  
Prof. Wen Hai-Hu  
School of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China
- 徐至展 研究员, 院士  
中国科学院上海光学精密机械研究所,  
上海 201800  
Prof. Academician Xu Zhi-Zhan  
Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of  
Sciences, Shanghai 201800, China
- 许岑珂 副教授  
Associate Prof. Xu Cen-Ke  
Department of Physics, University of California, Santa Barbara, CA 93106,  
**USA**
- 叶军 教授  
Prof. Ye Jun  
Department of Physics, University of Colorado, Boulder, Colorado  
80309-0440, **USA**
- 张振宇 教授  
Prof. Z. Y. Zhang  
Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN 37831-6032, **USA**

2015–2020

- Prof. J. Y. Rhee  
Department of Physics, Sungkyunkwan University, Suwon, **Korea**
- Prof. Robert J. Joynt  
Physics Department, University of Wisconsin-Madison, Madison, **USA**
- 程建春 教授  
南京大学物理学院, 南京 210093  
Prof. Cheng Jian-Chun  
School of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China

戴希	研究员 中国科学院物理研究所, 北京 100190	Prof. Dai Xi Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China
郭光灿	教授, 院士 中国科学技术大学物理学院, 合肥 230026	Prof. Academician Guo Guang-Can School of Physical Sciences, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China
刘朝星	助理教授	Assist. Prof. Liu Chao-Xing Department of Physics, Pennsylvania State University, PA 16802-6300, <b>USA</b>
刘荧	教授 上海交通大学物理与天文系, 上海 200240	Prof. Liu Ying Department of Physics and Astronomy, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China
龙桂鲁	教授 清华大学物理系, 北京 100084	Prof. Long Gui-Lu Department of Physics, Tsinghua University, Beijing 100084, China
牛谦	教授	Prof. Niu Qian Department of Physics, University of Texas, Austin, TX 78712, <b>USA</b>
欧阳颀	教授, 院士 北京大学物理学院, 北京 100871	Prof. Academician Ouyang Qi School of Physics, Peking University, Beijing 100871, China
孙秀冬	教授 哈尔滨工业大学物理系, 哈尔滨 150001	Prof. Sun Xiu-Dong Department of Physics, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China
童利民	教授 浙江大学光电信息工程学系, 杭州 310027	Prof. Tong Li-Min Department of Optical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China
童彭尔	教授 香港科技大学物理系, 香港九龍	Prof. Tong Penger Department of Physics, The Hong Kong University of Science and Technology, Kowloon, Hong Kong, China
王开友	研究员 中国科学院半导体研究所, 北京 100083	Prof. Wang Kai-You Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China
魏苏淮	教授 中国工程物理研究院北京计算科学研究 中心, 北京 100094	Prof. Wei Su-Huai Beijing Computational Science Research Center, China Academy of Engineering Physics, Beijing 100094, China
解思深	研究员, 院士 中国科学院物理研究所, 北京 100190	Prof. Academician Xie Si-Shen Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China
叶朝辉	研究员, 院士 中国科学院武汉物理与数学研究所, 武汉 430071	Prof. Academician Ye Chao-Hui Wuhan Institute of Physics and Mathematics, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430071, China
郁明阳	教授	Prof. Yu Ming-Yang Theoretical Physics I, Ruhr University, D-44780 Bochum, <b>Germany</b>
张富春	教授 香港大学物理系, 香港	Prof. Zhang Fu-Chun Department of Physics, The University of Hong Kong, Hong Kong, China
张勇	教授	Prof. Zhang Yong Electrical and Computer Engineering Department, The University of North Carolina at Charlotte, Charlotte, <b>USA</b>
郑波	教授 浙江大学物理系, 杭州 310027	Prof. Zheng Bo Physics Department, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China
周兴江	研究员 中国科学院物理研究所, 北京 100190	Prof. Zhou Xing-Jiang Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

## 2017-2020

冯世平	教授 北京师范大学物理系, 北京 100875	Prof. Feng Shi-Ping Department of Physics, Beijing Normal University, Beijing 100875, China
高鸿钧	研究员, 院士 中国科学院物理研究所, 北京 100190	Prof. Academician Gao Hong-Jun Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China
顾长志	研究员 中国科学院物理研究所, 北京 100190	Prof. Gu Chang-Zhi Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China
胡岗	教授 北京师范大学物理系, 北京 100875	Prof. Hu Gang Department of Physics, Beijing Normal University, Beijing 100875, China
聂玉昕	研究员 中国科学院物理研究所, 北京 100190	Prof. Nie Yu-Xin Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China
潘建伟	教授, 院士 中国科学技术大学近代物理系, 合肥 230026	Prof. Academician Pan Jian-Wei Department of Modern Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China
沈志勋	教授	Prof. Shen Zhi-Xun Stanford University, Stanford, CA 94305-4045, <b>USA</b>
孙昌璞	研究员, 院士 中国工程物理研究院北京计算科学 研究中心, 北京 100094	Prof. Academician Sun Chang-Pu Beijing Computational Science Research Center, China Academy of Engineering Physics, Beijing 100094, China
夏建白	研究员, 院士 中国科学院半导体研究所, 北京 100083	Prof. Academician Xia Jian-Bai Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China
向涛	研究员, 院士 中国科学院理论物理研究所, 北京 100190	Prof. Academician Xiang Tao Institute of Theoretical Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China
谢心澄	教授, 院士 北京大学物理学院, 北京 100871	Prof. Academician Xie Xin-Cheng School of Physics, Peking University, Beijing 100871, China
詹文龙	研究员, 院士 中国科学院, 北京 100864	Prof. Academician Zhan Wen-Long Chinese Academy of Sciences, Beijing 100864, China
朱邦芬	教授, 院士 清华大学物理系, 北京 100084	Prof. Academician Zhu Bang-Fen Department of Physics, Tsinghua University, Beijing 100084, China

## 编辑 Editorial Staff

王久丽 Wang Jiu-Li 章志英 Zhang Zhi-Ying 蔡建伟 Cai Jian-Wei 翟振 Zhai Zhen

# First-principles study of the new potential photovoltaic absorber: $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$ compound

Belmorsli Bekki, Kadda Amara<sup>†</sup>, and Mohammed El Keurti

Laboratoire d'étude physico-chimique, Université Dr. Moulay Tahar de Saida, 20000 Saida, Algeria

(Received 12 March 2017; revised manuscript received 28 March 2017; published online 6 June 2017)

The structural, electronic, optical, and elastic properties of  $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$  in four crystalline phases (wurtzite–stannite (WS), stannite (ST), kesterite (KS), and primitive-mixed CuAu (PMCA)) are investigated using density functional theory (DFT) in the framework of the full potential linearized augmented plane wave plus local-orbitals (FP-LAPW+lo) method within the generalized gradient approximation based on the Perdew 2008 functional (GGA-PBEsol). For each phase, the structural parameters, bulk modulus, and its pressure derivative are calculated. The relative stability of these phases is also discussed. In addition, the elastic constants have been calculated in order to investigate the mechanical stability of all phases. Moreover, the anisotropy factor, shear modulus, Young's modulus, Lamé's coefficient, and Poisson's ratio have been estimated from the calculated single crystalline elastic constants. For the band structure, the density of states and optical properties of the exchange and correlation effects are treated by the Tran–Blaha modified Becke–Johnson potential to give a better description of the band-gap energies and optical spectra. The obtained results are compared with available experimental data and to other theoretical calculations.

**Keywords:** quaternary chalcogenide semiconductor, elastic constants, electronic properties, optical properties

**PACS:** 62.20.de, 71.20.-b, 78.20.-e, 71.15.Mb

**DOI:** 10.1088/1674-1056/26/7/076201

## 1. Introduction

The chalcogenide semiconductors of the quaternary type ( $\text{I}_2\text{-II-IV-VI}_4$ ) have gained growing attention in recent years due to their huge variety of possible compositions, which allows them to have numerous technologically useful properties as tunable semiconductors,<sup>[1-4]</sup> photovoltaics,<sup>[1,5,6]</sup> spintronics,<sup>[7,8]</sup> non-linear optics,<sup>[9,10]</sup> and thermoelectrics.<sup>[2,11,12]</sup> These compounds can be considered to be derived from either zincblende (ZB) or wurtzite (WZ) binary II–VI chalcogenides through the sequential cation cross-substitutions.<sup>[13-15]</sup> From their differences in the anion matrices, all derived structures can be split into two classes, i.e., ZB derivatives and WZ derivatives. Although the local charge around each anion always satisfies the octet rule in the element-substitution design of  $\text{I}_2\text{-II-IV-VI}_4$  compounds, the mutations to the quaternary structures do not affect the tetrahedrally coordinated lattice framework of ZB or WZ. These structures can have a variety of cation ordering schemes with different space group symmetries. Among these crystal structures, five main structures have been reported with the smallest primitive cells and a lower energy,<sup>[14,15]</sup> namely stannite (ST), kesterite (KS), primitive-mixed CuAu (PMCA), wurtzite stannite (WS) and wurtzite kesterite (WK). The Cu-based quaternary chalcogenide compounds,  $\text{Cu}_2\text{-II-IV-VI}_4$ , can be designed for II = Zn, Cd, Hg, Mg, Ca, Sr, Ba, IV = Si, Ge, Sn, Ti, Zr, Hf, and VI = S, Se, Te due to their large compositional flexibility. Indeed, many of them have been proposed theoretically or experimentally.<sup>[16-26]</sup>

Recently,  $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$  nanocrystals have been synthesized by hot-injection methods, where it was found that this compound crystallizes in the tetragonal structure space group  $I\bar{4}$ .<sup>[27]</sup> In the same work, the optical band gap of this compound was measured by UV-vis absorption spectroscopy and gained a value of 1.63 eV, which is suitable for applications in the field of photovoltaic cells.<sup>[27]</sup> It is also synthesized in thin films by a new ultrasonic co-pulverization method, which shows its resemblance to the tetragonal structure and gives a measured optical band deviation of 1.76 eV.<sup>[28]</sup> More recently, induced effects by the substitution of Zn in  $\text{Cu}_2\text{ZnSnX}_4$  ( $X = \text{S}$  and  $\text{Se}$ ) have been investigated<sup>[29]</sup> by using first-principles calculations and combining them with the Heyd–Scuseria–Ernzerhof (HSE06) screened hybrid functional approximation, and for the  $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$  compound a fundamental band gap value of 1.80 eV was obtained. The lack or scarcity of work and physical data in the literature for this compound has motivated us to investigate its structural, elastic, electronic, and optical properties in the KS (space group  $I\bar{4}$ ), ST (space group  $I\bar{4}2m$ ), PMCA (space group  $P\bar{4}2m$ ), and WS (space group  $Pmn21$ ) structures, where the first structure has an orthorhombic unit cell and the last three structures have tetragonal unit cells.

Therefore, in this paper, we report the calculation results performed by means of the state-of-the-art *ab initio* self-consistent full potential linearized augmented plane wave plus local-orbitals (FP-LAPW+lo) method within the generalized gradient approximation based on the Perdew 2008 functional

<sup>†</sup>Corresponding author. E-mail: kamaraphy@gmail.com

(GGA-PBEsol).<sup>[30]</sup> Furthermore, the density of states, band structure, and optical properties have been obtained using the modified Becke–Johnson potential (TB-mBJ)<sup>[31,32]</sup> which allows one to give a better description of the band-gap energies and optical spectra.

## 2. Computational details

First-principles calculations based on density functional theory (DFT) are carried out by using the FP-LAPW+lo method as implemented in the Wien2k code.<sup>[33]</sup> In this approach, the wave function, charge density, and potential are expanded differently in two regions of the unit cell. Inside the non-overlapping spheres of the muffin-tin (MT) radius,  $R_{\text{MT}}$ , around each atom, which are taken to be 2.1, 1.85, 2.38, and 1.9 for Cu, Mg, Sn and S atoms, respectively, the basis set was split into core and valence subsets. The core states were treated within the spherical part of the potential only and were assumed to have a spherically symmetric charge density confined inside the MT spheres. The valence part was treated with the potential expanded in spherical harmonics to  $l = 4$ . The valence wave functions inside the spheres were expanded to  $l = 10$  and a plane wave expansion was used in the interstitial region. To ensure convergence with minimal calculations, we tested the convergence of energy according to the  $k$ -points and the energy cut-off  $R_{\text{MT}}K_{\text{max}}$ . A test was first made using experimental  $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$  unit cell parameters to determine the number of  $k$ -points required. Figure 1(a) illustrates the variation in the energies of the  $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$  unit cell as a function of the  $k$ -points. Above 512  $k$ -points and up to 2048  $k$ -points, the changes in the energies with the number of  $k$ -points were about 40  $\mu\text{Ry}$ . It is important to check the convergence of the crystal energy as a function of  $R_{\text{MT}}K_{\text{max}}$ , the product of the smallest atomic sphere radius ( $R_{\text{MT}}$ ) and the magnitude of the largest  $k$  vector in the plane wave expansion ( $K_{\text{max}}$ ). With 512  $k$ -points,  $R_{\text{MT}}K_{\text{max}}$  was varied within the range of 6.0–9.5 with a step size of 0.5. Figure 1(b) illustrates the variation in the crystal energy as a function of  $R_{\text{MT}}K_{\text{max}}$ . It can be seen that the value  $R_{\text{MT}}K_{\text{max}} = 8$  is enough in the calculations without

being very time-consuming. Then, with a sufficient number of the plane wave function for  $R_{\text{MT}}K_{\text{max}} = 8$ , and by using 512  $k$ -points corresponding to an  $8 \times 8 \times 8$  grid for KS, ST, and PMCA, and  $7 \times 8 \times 9$  grid for WS,  $10^{-5}$  Ry, and  $10^{-4}$  e as the convergence criterion for the total energy and the charge, respectively, were reached within 13–21 iterations for self-consistency of the charge densities.

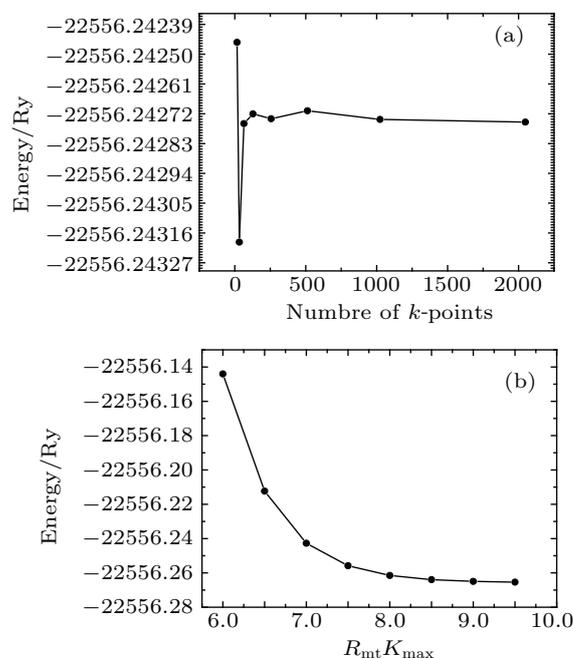


Fig. 1. Convergence test of energy according to (a)  $k$ -points and (b)  $R_{\text{MT}}K_{\text{max}}$ .

## 3. Results and discussion

### 3.1. Structural properties and phase stability

The crystal structures of the  $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$  compound are shown in Fig. 2. All structures have similar tetrahedral bond geometries where each anion atom is surrounded by two Cu atoms, one Mg, and one Sn atom. The Sn atom is bonded to four S atoms. The KS structure is characterized by alternating cation layers of CuSn, CuMg, CuSn, and CuMg at  $z = 0, 1/4, 1/2,$  and  $3/4$ , respectively (Fig. 2(a)). On the

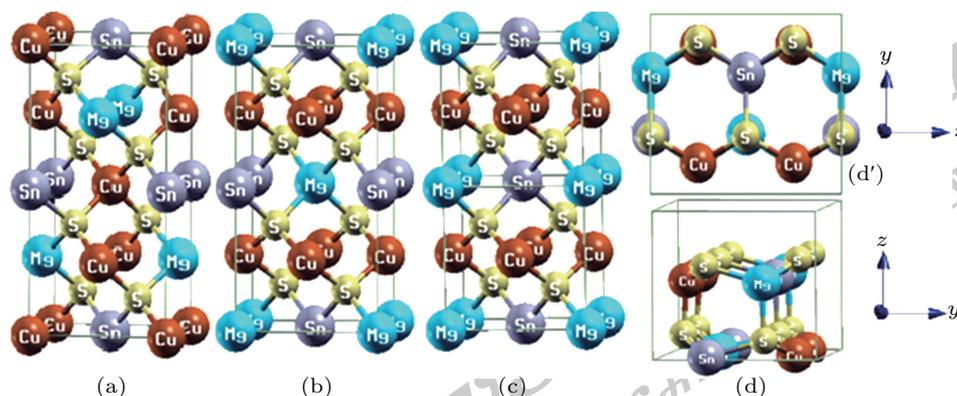
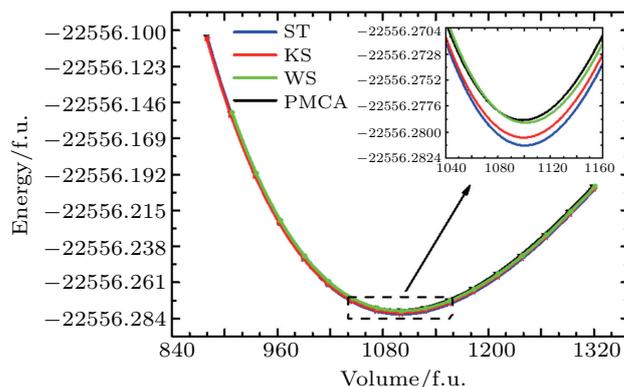


Fig. 2. (color online) Crystal structures of  $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$  in four phases (a) KS, (b) ST, (c) PMCA, and (d, d') WS.

other hand, in the ST structure MgSn layers alternate with Cu<sub>2</sub> layers (Fig. 2(b)). In both structures, the Sn is located at the same structural site. The PMCA structure with two unit cells shown in Fig. 2(c) was obtained from the ST structure by interchanging the Mg and Sn atoms positions in the  $z = 1/2$  MgSn layer. In the WS structure, the atoms are aligned in rows when it is viewed along the  $z$ -axis, wherein each cation alternates with the sulfur anions, which form a honeycomb structure in three dimensions (Fig. 2(d')).

The knowledge of the total energy of the system, or more often, the energy differences between the different phases may be useful for the understanding of many aspects of the crystalline behavior. Figure 3 shows the curve of total energy versus the formula unit (f.u.) volume for each phase fitted to the equation of state of Birch–Murnaghan.<sup>[34,35]</sup> Our calculations of the equilibrium energies showed that the energy ordering of the phases is  $ST > KS > WS > PMCA$ , which indicates that the ST phase is the most stable among them (see inset of Fig. 3). It is clearly seen that the total energy of the PMCA structure is higher than the others, which shows that it is the least stable.



**Fig. 3.** (color online) Computed total energy (Ry) versus volume (a.u.) for the KS, ST, PMCA, and WS structures of the Cu<sub>2</sub>MgSnS<sub>4</sub> compound.

The calculated values of the atomic coordinates, lattice constants, equilibrium volume, bulk modulus and its pressure derivative are summarized in Table 1 with other available results. For the KS and ST structures, the structural parameters are in good agreement with the available experimental or theoretical data.<sup>[27,29]</sup> For the other structures, to the best of our knowledge, no experimental or theoretical data are available for comparison. Thus, our results can serve as a prediction for future investigations.

**Table 1.** Equilibrium structural parameters ( $a$  (Å)),  $b/a$ ,  $c/a$ , equilibrium volume/f.u. ( $V_0$  (Å<sup>3</sup>)) and atomic positions, bulk modulus ( $B$ ), and its pressure derivative ( $B'$ ).

Phases	$a/\text{Å}$	$b/a$	$c/a$	$V_0/\text{Å}^3$	$B/\text{GPa}$	$B'$	Atomic positions						
							Atoms	site	$x/a$	$y/b$	$z/c$		
KS	5.436	1	2.027	162.81	75.678	4.858	Cu(1)	2a	0	0	0		
	5.427 <sup>a</sup>	1 <sup>a</sup>	1.999 <sup>a</sup>	159.76 <sup>a</sup>			Cu(2)	2c	0	0.5	0.25		
							Mg	2d	0	0.5	0.75		
							Sn	2b	0	0	0.5		
							S	8g	0.2236	0.2433 <sup>a</sup>	0.25025	0.24383 <sup>a</sup>	0.12558
ST	5.505	1	1.954	162.99	76.128	4.850	Cu	4d	0	0.5	0.25		
	5.568 <sup>b</sup>	1 <sup>b</sup>	1.963 <sup>b</sup>	169.43 <sup>b</sup>			Mg	2a	0	0	0		
							Sn	2b	0	0	0.5		
							S	8i	0.2508	0.2508	0.1384		
PMCA	5.501	1	0.977	162.83	75.575	4.879	Cu	2f	0	0.5	0.5		
							Mg	1a	0	0	0		
							Sn	1d	0.5	0.5	0		
							S	4n	0.2489	0.2489	0.2764		
WS	7.749	0.856	0.818	162.91	75.811	4.863	Cu	4b	0.2495	0.1708	0.5159		
							Mg	2a	0	0.6702	0.5184		
							Sn	2a	0	0.3208	0.0179		
							S(1)	4b	0.2492	0.1469	0.1575		
							S(2)	2a	0	0.3157	0.6315		
							S(3)	2a	0	0.6803	0.1300		

<sup>a</sup>Ref. [27], <sup>b</sup>Ref. [29].

### 3.2. Elastic properties

We calculated the elastic stiffness tensors of the Cu<sub>2</sub>MgSnS<sub>4</sub> compound, in order to analyse its mechanical stability for the KS, ST, PMCA, and WS phases. Due to the symmetry  $C_{ij} = C_{ji}$ , the total number of independent components (elastic constants) can be reduced from 36 to 21.<sup>[36]</sup> This num-

ber can be further reduced using the crystal symmetry to nine for the orthorhombic crystal structure, seven for KS phase and only six for ST and PMCA, the latter having tetragonal crystal structures. For the ST and PMCA which belong to the tetragonal Laue group TI, the expressions of the elastic moduli are well known, while for the KS belonging to the tetragonal Laue

group TII, they have not been derived analytically yet. This is due to the fact that the off-diagonal shear elastic constant  $C_{16}$  is not necessarily equal to zero. However, with regard to the elastic properties, separation of the tetragonal solids into the two Laue groups is not strictly required: in each case, the elastic stiffness tensor may be described in terms of six parameters. Indeed, with a rotation around the  $z$ -axis through a given angle by<sup>[37,38]</sup>

$$\phi = (1/4)\tan^{-1}(4C_{16}/C_{11} - C_{12} - 2C_{66}), \quad (1)$$

which transforms the  $C_{ij}$  to  $C'_{ij}$  as given in Ref. [39], where  $C'_{16}$  is equal to zero, reducing the number of independent elastic constants from seven to six for the KS structure. Equation (1) gives two values for  $\phi$  in the range  $\phi < |\pi/2|$  that correspond to  $\phi_1$  and  $\phi_2$ , where  $\phi_1 = \phi_2 + \pi/4$ .<sup>[38,39]</sup> In our case we obtain  $\phi_1 = 2.57^\circ$ ,  $\phi_2 = 47.57^\circ$ . The complete necessary and sufficient criteria of mechanical stability<sup>[40]</sup> for KS, ST, PMCA, and WS phases are

$$\begin{cases} C_{11} > |C_{12}|; 2C_{13}^2 < C_{33}(C_{11} + C_{12}), \\ C_{44} > 0; 2C_{16}^2 < C_{66}(C_{11} - C_{12}), \end{cases} \text{ for KS,} \quad (2)$$

$$\begin{cases} C_{11} > |C_{12}|; 2C_{13}^2 < C_{33}(C_{11} + C_{12}), \\ C_{44} > 0; C_{66} > 0, \end{cases} \text{ for ST and PMCA,} \quad (3)$$

$$\begin{cases} C_{11} > 0; C_{11}C_{22} > C_{12}^2, \\ C_{11}C_{22}C_{33} + 2C_{12}C_{13}C_{33} - C_{11}C_{23}^2 \\ - C_{22}C_{13}^2 - C_{33}C_{12}^2 > 0, \\ C_{44} > 0; C_{55} > 0; C_{66} > 0. \end{cases} \text{ for WS.} \quad (4)$$

The values of their independent elastic constants were estimated and are displayed in Table 2, which are positive and satisfy the above stability criteria.  $C_{11} > C_{33}$  in the ST and PMCA phases implies that the bonding strength along the

[100] and [010] direction is stronger than that of the bonding along the [001] direction, whereas the inverse trend is exhibited in WS and KS, since  $C_{11} < C_{33}$  for both phases.  $C_{44} < C_{66}$  in the ST and PMCA phases, suggesting that the [100] (010) shear is more difficult than the [100] (001) shear, while the inverse behavior is shown by the KS and WS phases since  $C_{44} > C_{66}$ .

We have calculated the universal elastic anisotropy index for all phases as follows:  $A^U = (5G_V/G_R + B_V/B_R - 6)$ ,<sup>[41]</sup> where we have found that the KS structure exhibits the most elastic anisotropy among them. We notice that for the tetragonal ones the elastic anisotropies are approximately the same. In order to calculate the values of the bulk moduli and shear moduli for polycrystalline materials, two main approximations are used: the Voigt and Reuss schemes.<sup>[42,43]</sup> The Voigt approximation is the upper limits of the above mentioned moduli, while the Reuss approximation corresponds to their lower limits. In addition, we have used the average of the Voigt and Reuss bulk and shear moduli, called the Voigt–Reuss–Hill (VRH) approximation,<sup>[44]</sup> to calculate Young's modulus ( $E$ ), Lamé's coefficient ( $\lambda$ ), and Poisson's ratio ( $\sigma$ ). The results are given in Table 2. Our calculation shows that the Young moduli of all the structures are rather close to one another (see Table 2), which show that they have almost the same stiffness. Based on Pugh's<sup>[45]</sup> empirical relationship, the  $B/G$  ratio can classify materials as ductile or brittle according to a critical value; if  $B/G > 1.75$  the material is ductile, otherwise the material is brittle. The values calculated for  $B/G$  for all phases indicate that the  $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$  compound is prone to ductile behavior.

**Table 2.** Calculated elastic constants ( $C_{ij}$ , in GPa) and elastic parameters for  $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$  in four phases: bulk moduli ( $B_V$ ,  $B_R$ ,  $B_{VRH}$ , in GPa), shear moduli ( $G_V$ ,  $G_R$ ,  $G_{VRH}$ , in GPa), Pugh's indicator ( $B/G$ ), Young's moduli ( $E$ , in GPa), Poisson's ratio ( $\sigma$ ), Lamé's constant ( $\lambda$ , in GPa), the elastic anisotropy indices ( $A^U$ ).

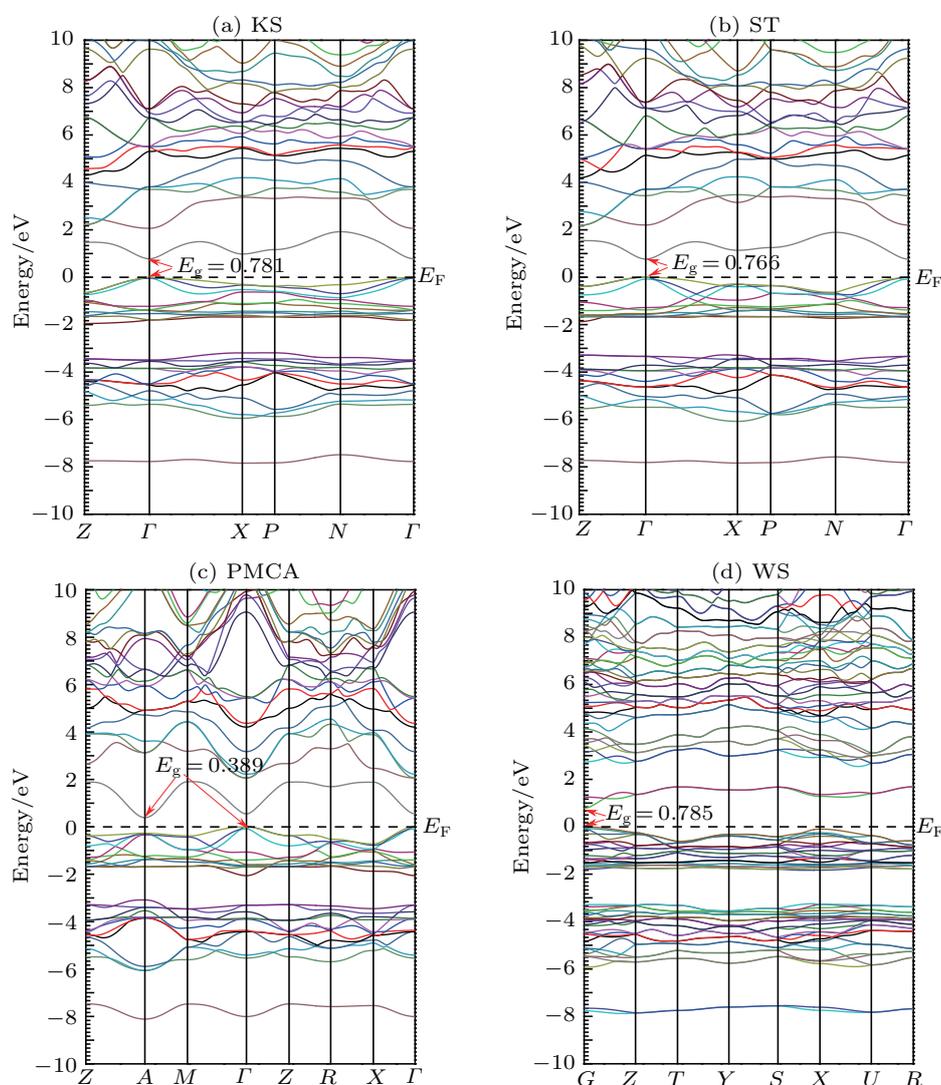
$C_{ij}$	KS	ST	PMCA	WS
$C_{11}/C'_{11}$	93.522 / 93.368 <sup>a</sup> , 112.567 <sup>b</sup>	95.200	95.968	110.553
$C_{22}$				104.669
$C_{33}/C'_{33}$	96.662 / 96.662 <sup>a,b</sup>	93.196	93.765	127.539
$C_{44}/C'_{44}$	36.375 / 36.375 <sup>a,b</sup>	32.616	33.555	22.489
$C_{55}$				18.140
$C_{66}/C'_{66}$	34.533 / 34.687 <sup>a</sup> , 15.488 <sup>b</sup>	39.723	39.047	21.097
$C_{12}/C'_{12}$	62.238 / 62.392 <sup>a</sup> , 43.193 <sup>b</sup>	66.066	66.160	56.621
$C_{13}/C'_{13}$	64.187 / 64.187 <sup>a,b</sup>	62.494	62.860	47.647
$C_{23}$				51.621
$C_{16}/C'_{16}$	-1.713, 0 <sup>a,b</sup>		0	
$B_V, B_R$	73.881, 73.819	73.967, 73.896	74.385, 74.316	72.726, 72.549
$B_{VRH}$	73.850	73.932	74.350	72.637
$A^U$	0.904	0.885	0.868	0.304
$G_V, G_R$	27.663, 23.429	27.160, 23.081	27.486, 23.424	24.803, 23.392
$G_{VRH}$	25.546	25.121	25.455	24.097
$E$	68.715	67.695	68.543	65.095
$\lambda$	56.819	57.184	57.380	56.573
$\sigma$	0.345	0.347	0.346	0.351
$B/G$	2.891	2.940	2.921	3.014

<sup>a</sup>Rotation angle of  $\phi_1 = 2.57^\circ$ , <sup>b</sup>Rotation angle of  $\phi_2 = 47.57^\circ$ .

### 3.3. Electronic properties

The calculated electronic band structures of  $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$  are shown in Fig. 4. The band structures of the four phases are quite similar. It can be seen that the KS, ST, and WS phases possess a direct band gap in the  $\Gamma-\Gamma$  direction of the Brillouin zone, while the PMCA phase has an indirect band gap in the

$\Gamma-A$  direction. The results are given in Table 3. We find that the energy gap is increased from the PMCA to the WS, while the KS and WS phases have nearly the same gap. The corrected band gaps according to the TB-mBJ calculation of KS and WS are 0.781 and 0.785 eV, respectively, while for ST it is 0.766 eV.



**Fig. 4.** (color online) Band structures along the principal high-symmetry directions in the Brillouin zone of  $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$  in (a) KS, (b) ST, (c) PMCA, and (d) WS phases.

The density of states (DOS) has an important role in the analysis of the physical properties of the materials. According to Fig. 5 of the total and partial DOS, we see that KS, ST, PMCA, and even WS have similar general features to each other. It is observed that the lower valence band in the energy ranging from  $-14.74$  eV to  $-12.92$  eV is mainly provided by the state S-s, and the upper valence band has three regions separated by gaps (labelled VB I, VB II, and VB III): the first one from  $-8.05$  to  $-7.37$  is formed by a rather isolated band mainly provided by the S-sp, Sn-s states; the second one from  $-6.11$  to  $-3.07$  is dominated by the Cu-d, Sn-p, and S-p states; and the third one from  $-2.01$  to  $0$  is strongly provided

by Cu-d, less by S-p, and little contribution from Sn-sp. The gaps between VB I and VB II are 1.24, 1.40, 1.03, and 1.41 eV for KS, ST, PMCA, and WS, respectively, while the gaps between VB II and VB III are 1.54, 1.50, 1.41, and 1.61 eV for KS, ST, PMCA, and WS, respectively. The conduction band in the range from 0.389 up to 15 eV has two regions separated by a gap of 0.14, 0.29, 0.15, and 0.86 eV for KS, ST, PMCA, and WS, respectively. The first one, labelled CBI, is formed by a quite isolated band that consists of a mixture of the Sn-s, S-p, S-s, and Cu-d states, while the second one, labeled CBII, extends from about 2 eV to high energies and is mostly composed of the Sn-p, S-p, S-s, and Cu-d states. The

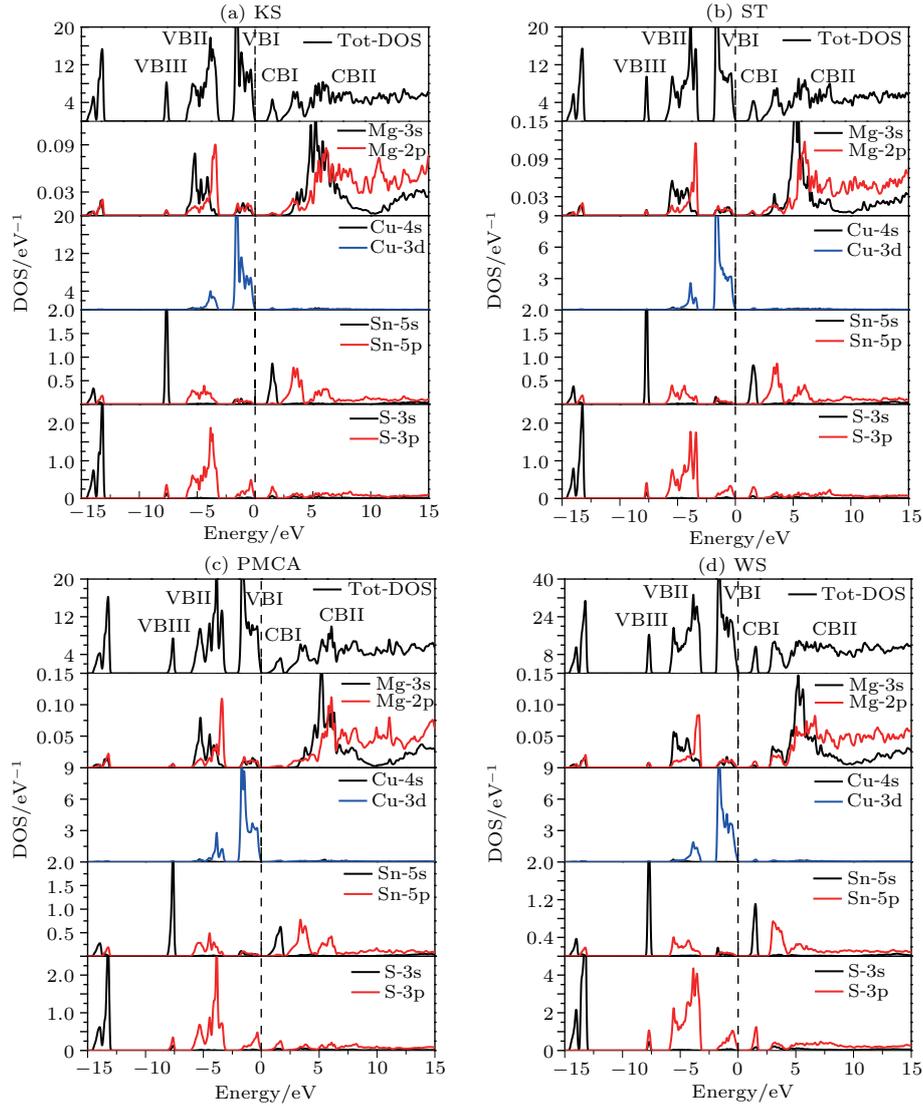


Fig. 5. (color online) Total and partial densities of states in (a) KS, (b) ST, (c) PMCA, and (d) WS phases.

Table 3. Band gaps of  $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$  in different phases.

Crystal structure	Fundamentals band gap/eV	Optical band gap/eV
KS	0.273* (GGA-PBEsol)	1.48* (TB-mBJ)
	0.781* (TB-mBJ)	1.63 <sup>a</sup> (exp)
		1.76 <sup>b</sup> (exp)
ST	0.239* (GGA-PBEsol)	1.61* (TB-mBJ)
	0.19 <sup>c</sup> (GGA-PBE)	1.76 <sup>b</sup> (exp)
	0.766* (TB-mBJ)	
	1.80 <sup>c</sup> (HSE06)	
PMCA	0.015* (GGA-PBEsol)	
	0.389* (TB-mBJ)	
WS	0.281* (GGA-PBEsol)	1.77* (TB-mBJ)
	0.785* (TB-mBJ)	

<sup>a</sup>Ref. [27], <sup>b</sup>Ref [28], <sup>c</sup>Ref. [29], \*Our work

top valence band is mainly the anti-bonding component of the p-d hybridization between the anion S and the cation Cu. The bottom conduction band is mainly the anti-bonding compo-

nent of the s-s and s-p hybridization between the cation Sn and anion S with a significant contribution from the Cu-d state.

### 3.4. Optical properties

The complex dielectric function is defined as the three dimensional tensor ( $\epsilon^{\alpha\beta}(\omega) = \epsilon_1^{\alpha\beta}(\omega) + i\epsilon_2^{\alpha\beta}(\omega)$ , where  $\alpha, \beta = x, y, \text{ or } z$ ) that can be used to describe the linear response of the system to electromagnetic radiation, which relates to the interaction of the photons and electrons. The calculations ignore the excitonic and local field effects. There are two contributions to  $\epsilon^{\alpha\beta}(\omega)$ , namely the intra-band and inter-band transitions. The contribution from intra-band transitions is important only for metals. The inter-band transitions can further be split into direct and indirect transitions.

The indirect inter-band transitions which involved the scattering of phonons were ignored. The inter-band contribution to the imaginary part of the dielectric tensor components is calculated by summing transitions from occupied to unoccupied states over BZ, weighted with the appropriate momentum

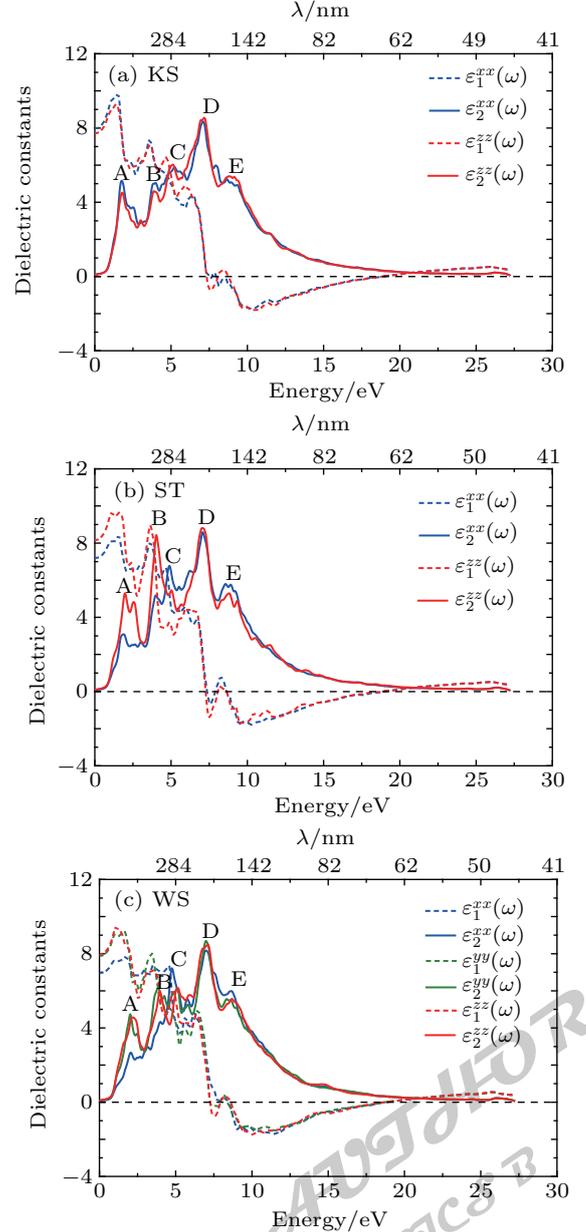
matrix elements as given by<sup>[46]</sup>

$$\text{Im}(\varepsilon^{\alpha\beta}(\omega)) = \frac{4\pi e^2}{m^2 \omega^2} \sum_{i,f} \int \langle f|p_\alpha|i\rangle \langle i|p_\beta|f\rangle \times W_i(1-W_f)\delta(E_f-E_i-\hbar\omega)d^3k, \quad (5)$$

where  $e$  is the electron charge,  $m$  is the mass,  $\langle f|p_\alpha|i\rangle$  and  $\langle i|p_\beta|f\rangle$  are the dipole matrix elements corresponding to the  $\alpha$  and  $\beta$  directions of the crystal ( $x$ ,  $y$ , or  $z$ ), and  $f$  and  $i$  are the final and initial states, respectively.  $W_n$  is the Fermi distribution function for the  $n$ th state and  $E_n$  is the electron energy in the  $n$ th state. Since the dielectric function describes the causal response, the real and imaginary parts are linked using the Kramers–Kronig transform. Furthermore, the other energy-dependent optical parameters, such as the reflectivity  $R^{\alpha\beta}(\omega)$ , energy-loss function  $L^{\alpha\beta}(\omega)$ , and absorption coefficient  $\alpha^{\alpha\beta}(\omega)$  can be derived from  $\varepsilon_1^{\alpha\beta}(\omega)$  to  $\varepsilon_2^{\alpha\beta}(\omega)$ .<sup>[46]</sup> The PMCA phase is the least stable among the investigated phases and has an indirect band gap. Therefore, in this section, we will focus only on the other structures. The respective crystal symmetries imply that there are two components of the optical parameters tensors for the tetragonal (KS and ST) structures ( $\varepsilon_i^{xx}(\omega) = \varepsilon_i^{yy}(\omega) = \varepsilon_i^{\parallel}(\omega)$ ,  $\varepsilon_i^{zz}(\omega) = \varepsilon_i^{\perp}(\omega)$ ) and three for the orthorhombic (WS) structure. We calculate the real  $\varepsilon_1^{\alpha\alpha}(\omega)$  and imaginary  $\varepsilon_2^{\alpha\alpha}(\omega)$  parts of the dielectric tensor in each direction, as shown in Fig. 6. We can see that they exhibit the same shape for the three phases over a broad range of energies. The tetragonal phases show an anisotropy between the two directions reflected by the behavior of the real parts  $\varepsilon_1^{\alpha\alpha}(\omega)$  of their dielectric tensor as seen in Figs. 6(a) and 6(b). For the orthorhombic phase, the two lattice constants  $b$  and  $c$  along the  $y$  and  $z$  directions, respectively, are almost equal; consequently, the dielectric tensor components along these directions are close to each other as if it were a tetragonal structure ( $\varepsilon_i^{yy}(\omega) \approx \varepsilon_i^{zz}(\omega)$ ,  $\varepsilon_i^{\parallel}(\omega) = (\varepsilon_i^{yy}(\omega) + \varepsilon_i^{zz}(\omega))/2$  and  $\varepsilon_i^{\perp}(\omega) = \varepsilon_i^{xx}(\omega)$ ), while a clear anisotropy is exhibited between the  $x$  and both these directions as seen in Fig. 6(d).

The onsets of the calculated  $\varepsilon_2(\omega)$  spectra corresponding to their first optical critical points occur at 0.785 eV for the three components of the WS phase, 0.766 and 0.781 eV for both components of the ST and KS phases, respectively, which correspond to the threshold of direct optical transition between the highest valence band maximum and the lowest conduction band minimum at the  $\Gamma$  point for all phases, in good agreement with their respective fundamental band gaps. Beyond these points, the curves present several peaks. In particular, the  $\varepsilon_2^{\alpha\alpha}(\omega)$  along each direction for all phases has five more pronounced peaks around 1.7–9.5 eV, labeled A, B, C, D, and E. The highest peaks positions are at around 7.17, 7.04, and 6.98 eV for the KS, ST, and WS phases, respectively. The peaks (A) can be assigned to the transitions from Cu-3d/S-3p states of VBI to the Sn-5s/S-3p states of CBI. The peaks (B, C)

can be attributed to the transitions from Cu-3d/S-3p states of VBI to Sn-5p/Cu-3d/S-3p states of CBII, the peaks (D) may correspond mainly to the transitions from S-3p/Sn-5p/Cu-4s states of VBII to Sn-5s/S-3p of CBI states, and the peaks (E) may be due to the transitions from S-3p/Sn-5p/Cu-3d states of VBII to Sn-5p/Cu-4s/S-3p states of CBII. It is noted that the peak in  $\varepsilon_2(\omega)$  does not correspond to a single interband transition since many transitions may be found in the band structure with an energy corresponding to the same peak.



**Fig. 6.** (color online) The real and imaginary parts of the dielectric function for Cu<sub>2</sub>MgSnS<sub>4</sub> in (a) KS, (b) ST, and (c) WS phases along crystallographic directions.

For the realpart spectrum, the main peaks (with magnitudes 9.81 and 9.29 for  $\varepsilon_1^{xx}(\omega)$  and  $\varepsilon_1^{zz}(\omega)$ , respectively) for the KS phase are situated around 1.40–1.51 eV; for the ST phase they are located around 1.55–1.62 eV (8.38 and 9.65 for  $\varepsilon_1^{xx}(\omega)$ , and  $\varepsilon_1^{zz}(\omega)$  respectively); for the WS phase they occur

at 1.1–1.63 eV (7.82, 9.18, and 9.42 for  $\epsilon_1^{xx}(\omega)$ ,  $\epsilon_1^{yy}(\omega)$ , and  $\epsilon_1^{zz}(\omega)$ , respectively). We can see that the dielectric functions for the ST and WS phases display maximum anisotropy in the energy range 0–5.7 eV. The spectra curve of each  $\epsilon_1^{\alpha\alpha}(\omega)$  crosses the zero line four times for the KS and ST phases, and also for the WS phase, except for its  $\epsilon_1^{xx}(\omega)$  component, which crosses the zero line twice. The  $\epsilon_1^{\alpha\alpha}(\omega) = 0$  is a necessary condition for plasma oscillations to occur but not a sufficient condition.<sup>[47]</sup> Thus, the corresponding screened plasma frequencies<sup>[48]</sup> will be determined from the analysis of the electron energy-loss function. Furthermore, the static dielectric constants near zero photon energy can be easily obtained as  $\epsilon_1^{xx}(0) = 7.97$ ,  $\epsilon_1^{zz}(0) = 7.71$  for KS,  $\epsilon_1^{xx}(0) = 7.19$ ,  $\epsilon_1^{zz}(0) = 8.16$  for ST and  $\epsilon_1^{xx}(0) = 6.95$ ,  $\epsilon_1^{yy}(0) = 7.87$ ,  $\epsilon_1^{zz}(0) = 7.97$  for WS. For the three phases, the directionally averaged values of the zero frequency dielectric constants  $\epsilon_1(0)$  are 7.88, 7.51, and 7.60 for KS, ST, and WS, respectively. The uniaxial anisotropies  $\delta\epsilon = (\epsilon_1^{\parallel}(0) - \epsilon_1^{\perp}(0))/\epsilon_1(0)$  are 0.033,  $-0.129$ , and 0.128 for KS, ST, and WS, respectively. These values confirm the existence of the anisotropy for these phases. Furthermore, the WS and ST phases show a noticeable anisotropy compared to the KS phase. On the other hand, in the absence of experimental data on the polarized zero frequency dielectric constant, no comment can be ascribed to the accuracy of our results.

The surface behavior of a material is characterized by its reflectivity  $R(\omega)$ , which is defined as the ratio of the incident power to the reflected power. Figure 7 displays the energy dependence of the different reflectivity components for the three phases up to 27 eV. We can see that they exhibit the same shape. Indeed, in the low energy range below 2.5 eV, isolated peaks occur and several peaks appear in the broad energy range 2.5–20 eV. The zero-frequency reflectivities are  $R^{xx}(0) = 22.7\%$ ,  $R^{zz}(0) = 22.1\%$  for KS,  $R^{xx}(0) = 20.9\%$ ,  $R^{zz}(0) = 23.2\%$  for ST and  $R^{xx}(0) = 20.3\%$ ,  $R^{yy}(0) = 22.5\%$  and  $R^{zz}(0) = 22.7\%$  for WS. The maximum reflectivities for KS (44.20%), ST (42.37%), and WS (44.84%) correspond to 12.00, 12.62, and 11.94 eV respectively. It is worth underlining that the reflectivity along each direction  $R^{\alpha\alpha}(\omega)$  reaches its maximum value when its corresponding  $\epsilon_1^{\alpha\alpha}(\omega)$  is below zero. For negative values of  $\epsilon_1(\omega)$ , the materials are characterized as metals.<sup>[49]</sup>

The electron energy-loss function describes the interaction by which energy is lost by a fast moving electron traveling the material. The sharp peaks of our calculated energy-loss function (Fig. 8) have maxima at 19.69, 19.43, and 19.40 eV for KS, ST, and WS, respectively, corresponding to their screened plasma frequencies above which the matter acts as a dielectric and below which it shows a metallic nature, in agreement with the last root of their respective  $\epsilon_1(\omega)$  ( $\epsilon_1(\omega) = 0$ ) and fits very well with the rapid decrease in reflectivity in

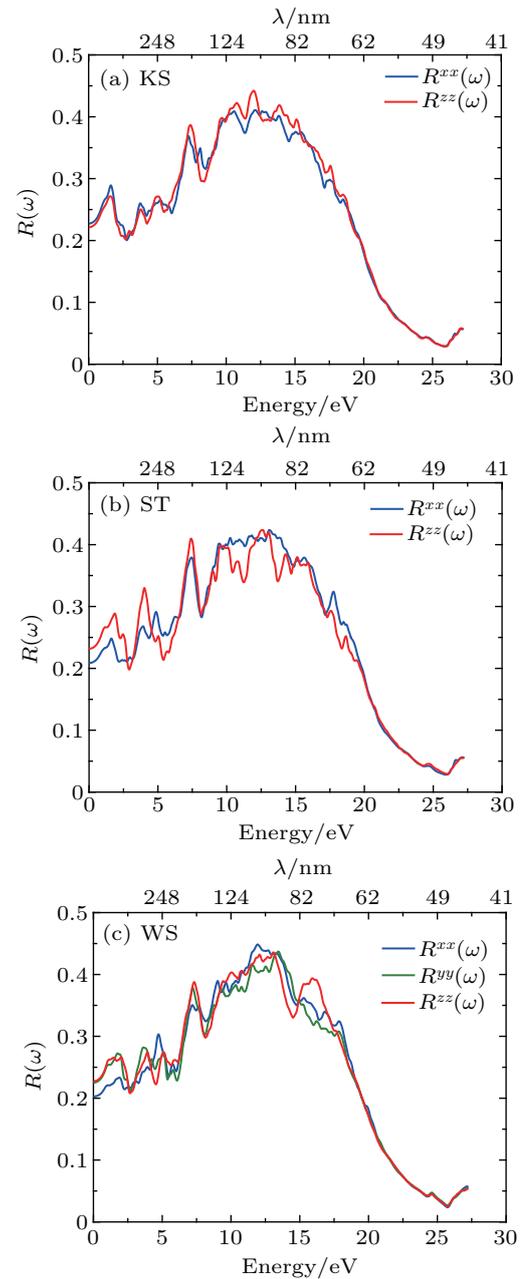
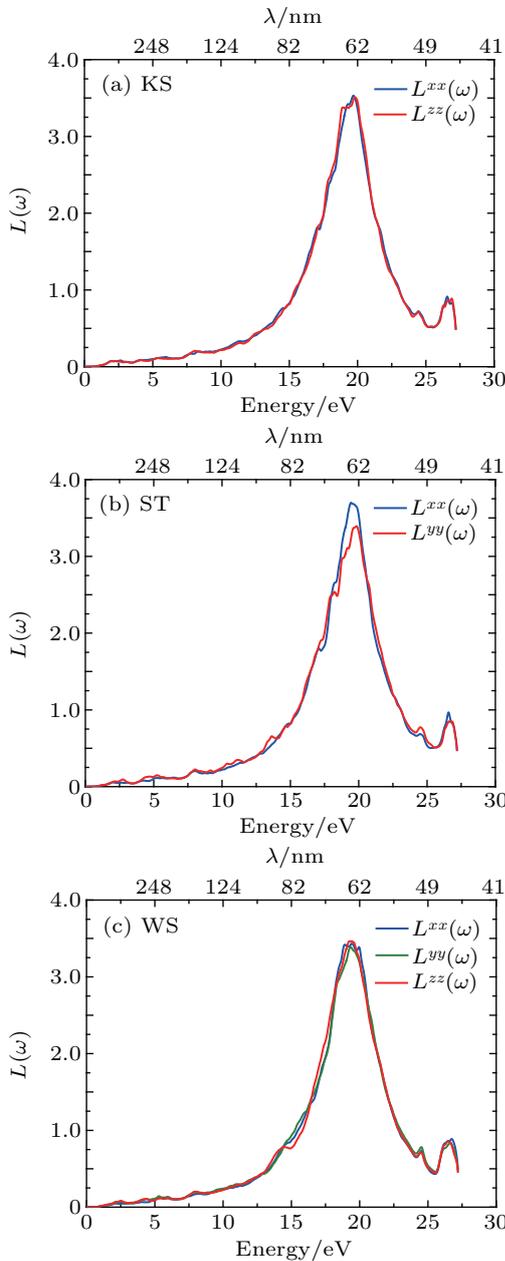


Fig. 7. (color online) Optical reflectivity for  $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$  in (a) KS, (b) ST, and (c) WS phases along crystallographic directions.

Fig. 7.

The optical absorption coefficient  $\alpha(\omega)$  is one of the most crucial evaluation criteria for the optical properties. Figure 9 displays the energy dependence of the absorption coefficient in each direction for the three phases up to 27 eV. Overall, they have similar absorption spectra. Indeed, they grow for photon energies higher than 1.47, 1.56, and 1.76 eV for KS, ST, and WS structures, respectively, which means these phases start absorbing the radiation at wavelengths below 844, 795, and 705 nm, respectively. In addition, the region of intense absorption starts from these onsets to about 27 eV. The above mentioned energy regions consist of different spectral peaks occurring due to different electronic transitions where the highest peaks occur at 10.25, 9.83, and 11.44 eV for KS, ST, and WS

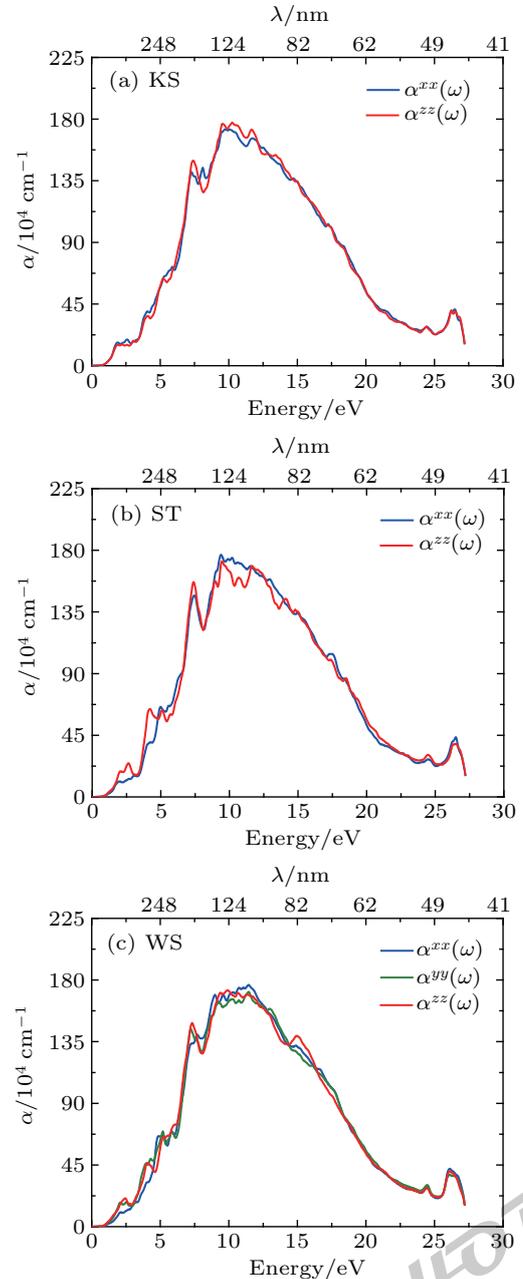
structures, respectively, corresponding to an abrupt decrease of the  $\epsilon_2(\omega)$  shown in Fig. 6. In particular, the absorption in the visible region exceeds  $10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ , which shows that this compound is a potential photovoltaic absorber.



**Fig. 8.** (color online) Electron energy-loss spectrum for  $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$  in (a) KS, (b) ST, and (c) WS phases along crystallographic directions.

Since the available experimental band gap of this compound is determined optically by the UV-vis diffuse reflectance spectroscopy,<sup>[27]</sup> and it is well known that when the excitonic effects are neglected the fundamental band gap is usually smaller than the optical band gap, which can be due to dipole-forbidden transitions or weak (optical) transition matrix elements. It is important to keep in mind that the fundamental band gap is the smallest energy which allows electrons to be excited in unoccupied states. In contrast, the optical band gap

is related to an excitation using photons. Thus, we should take into account the difference between the two band gap concepts when comparing the theoretical results with the corresponding experimental data.



**Fig. 9.** (color online) Absorption coefficient for  $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$  in (a) KS, (b) ST, and (c) WS phases along crystallographic directions.

Unfortunately, the optical band gap is not reported in the Ref. [29] using the screened hybrid HSE06 functional approach, but we can expect that this approach overestimates the optical band gap based on the fact that the HSE06 fundamental band gap (1.80 eV) is higher than the experimental optical band gap (1.63 and 1.76 eV).<sup>[27,28]</sup> Figure 10 shows  $(\alpha h\nu)^2$  versus  $(h\nu)$  where  $(\alpha)$  is the directionally averaged optical absorption coefficient calculated with the TB-mBJ for the three phases at low energies up to 3.5 eV, from which the opti-

cal band gap energies of  $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$  are estimated through Tauc's plot method.<sup>[50]</sup> The estimated TB-mBJ optical band gap of the KS structure agrees with the experiment. Additionally, when comparing the TB-mBJ optical band gaps, we found that they decrease, going from the WS phase to the KS phase.

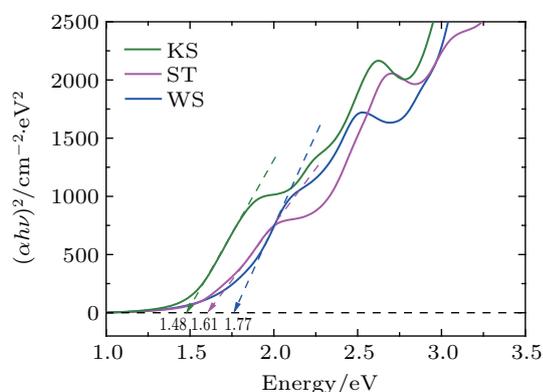


Fig. 10. (color online) Determination of optical band gap of  $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$  using TB-mBJ for KS, ST, and WS phases.

#### 4. Conclusion

In the present work, the structural, elastic, electronic, and optical properties of  $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$  have been investigated using the FP-LAPW+lo method within the GGA PBEsol in the framework of the DFT. Our calculations for the  $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$  in different phases, namely KS, ST, PMCA, and WS, show that the ST phase is the most stable among them. The calculated structural parameters of the KS phase are in reasonable agreement with the available experimental and theoretical results. From our calculated elastic constants for the different phases this material is mechanically stable, could be classified as a ductile material, and the KS structure exhibits the highest elastic anisotropy. On the other hand, following Pugh's empirical relationship,  $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$  behaves in a ductile manner for all phases. According to the TB-mBJ calculation,  $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$  exhibits a semiconducting behavior with an indirect band gap in the  $M-A$  direction for the PMCA phase and a direct band gap in the  $\Gamma-\Gamma$  direction for the others.

For the optical properties, it is found that the TB-mBJ calculation gives more reliable results than the other approaches. In particular, the estimated optical band gaps of the KS and ST phases are in agreement with the experimental results. To the best of our knowledge, there have not been any previous theoretical results on the electronic and optical properties of  $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$  in the wurtzite-stannite phase, including the dielectric function, the absorption coefficient, the reflectivity, and the energy-loss function. Therefore, we hope that our results could serve as a reference for future studies. Currently, the best performing thin-film solar cells on the cellular as well as on the module-level are fabricated using  $\text{Cu}(\text{Ga},\text{In})\text{Se}_2$  absorbers. Despite having superior efficiencies,

they present limitations arising from the cost and/or scarcity of Ga and In. Therefore, one major challenge for thin-film photovoltaic technology is to develop materials composed of earth-abundant and nontoxic elements.  $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$  which is structurally similar to chalcopyrite semiconductors, such as  $\text{CuGaSe}_2$ ,  $\text{CuInSe}_2$ , and  $\text{Cu}(\text{Ga},\text{In})\text{Se}_2$ , but contains only earth-abundant, nontoxic elements and has a near optimal direct band-gap energy of  $E_g \sim 1.5$  eV with high optical absorption coefficients, can be a potential candidate for high-efficiency application in low-cost solar cells, with the same device design, structure, and processing as chalcopyrite solar cells. Moreover, from the DOS analysis, the band-gap energy can be tailored by cation alloying for an optimized optical efficiency of the materials.

#### References

- [1] Ford G M, Guo Q, Agrawal R and Hillhouse H W 2011 *Chem. Mater.* **23** 2626
- [2] Shi X Y, Huang F Q, Liu M L and Chen L D 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 122103
- [3] McCabe G H, Fries T, Liu M T, Shapira Y, Ram-Mohan L R, Kershaw R, Wold A, Fau C, Averou M and McNiff E J 1997 *Phys. Rev. B* **56** 6673
- [4] Honig E, Shen H S, Yao G Q, Doverspike K, Kershaw R, Dwight K and Wold A 1988 *Materials Research Bulletin* **23** 307
- [5] Guo Q, Ford G M, Yang W C, Walker B C, Stach E A, Hillhouse H W and Agrawal R 2010 *J. Am. Chem. Soc.* **132** 17384
- [6] Goetzberger A, Hebling C and Schock H W 2003 *Mater. Sci. Eng.: Rep.* **40** 1
- [7] Medina S, Bouhafs B and Ruterana P 2014 *Computational Materials Science* **85** 159
- [8] Ghosh A, Thangavel R and Rajagopalan M 2014 *Energy and Environment Focus* **3** 142
- [9] Levenco S, Dumcenco D, Huang Y S, Arushanov E, Tezlevan V, Tiong K K and Du C H 2011 *J. Alloy. Compound.* **509** 7105
- [10] Li Y, Fan W, Sun H, Cheng X, Li P and Zhao X 2011 *J. Phys.: Condens. Matter.* **23** 225401
- [11] Liu M L, Chen I W, Huang F Q and Chen L D 2009 *Adv. Mater.* **21** 3808
- [12] Sevik C and Çağın T 2010 *Phys. Rev. B* **82** 045202
- [13] Hirai T, Kurata K and Takeda Y 1967 *Solid-State Electron.* **10** 975
- [14] Chen S, Gong X G, Walsh A and Wei S H 2009 *Phys. Rev. B* **79** 165211
- [15] Chen S, Walsh A, Luo Y, Yang J H, Gong X G and Wei S H 2010 *Phys. Rev. B* **82** 195203
- [16] Hersh P A 2007 *Wide Band Gap Semiconductors and Insulators: Synthesis, Processing, and Characterization* (PhD thesis) (Oregon State University) <http://ir.library.oregonstate.edu/xmlui/handle/1957/7422>
- [17] Wang X, Li J, Zhao Z, Huang S and Xie W 2012 *J. Appl. Phys.* **112** 02370
- [18] Wang C C, Chen S Y, Yang J H, Lang L, Xiang H J, Gong X G, Walsh A and Wei S H 2014 *Chem. Mater.* **26** 3411
- [19] Mitzi D B, Gunawan O, Todorov T K, Wang K and Guha S 2011 *Solar Energy Materials and Solar Cells* **95** 1421
- [20] Chen S, Gong X G, Duan C G, Zhu Z Q, Chu J H, Walsh A, Yao Y G, Ma J and Wei S H 2011 *Phys. Rev. B* **83** 245202
- [21] Zhang Y, Yuan X, Sun X, Shih B C, Zhang P and Zhang W 2011 *Phys. Rev. B* **84** 075127
- [22] Ocheretova V A, Parasyuk O V, Fedorchuk A O and Khyzhun O Y 2015 *Mater. Chem. Phys.* **160** 345
- [23] Chen D and Ravindra N M 2013 *J. Alloy. Compound.* **579** 468
- [24] Himmrich M and Haeuselner H 1991 *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy.* **47** 933
- [25] Chen Y S, Wang Y J, Li R, Gu J H, Lu J X and Yang S E 2012 *Chin. Phys. B* **21** 058801
- [26] Li Y M, Qiu L X, Ding Z H, Li Y F, Yao B, Xiao Z Y and Zhu P W 2016 *Chin. Phys. Lett.* **33** 076101

- [27] Wei M, Du Q, Wang R, Jiang G, Liu W and Zhu C 2014 *Chem. Lett.* **43** 1149
- [28] Guo Y, Cheng W, Jiang J, Zuo S, Shi F and Chu J 2016 *Mater. Lett.* **172** 68
- [29] Zhong G, Tse K, Zhang Y, Li X, Huang L, Yang C, Zhu J, Zeng Z, Zhang Z and Xiao X 2016 *Thin Solid Film.* **603** 224
- [30] Perdew J P, Ruzsinszky A, Csonka G I, Vydrov O A, Scuseria G E, Constantin L A, Zhou X and Burke K 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 136406
- [31] Tran F and Blaha P 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 226401
- [32] Koller D, Tran F and Blaha P 2012 *Phys. Rev. B* **85** 155109
- [33] Blaha P, Schwarz K, Madsen G K H, Kvasnicka D and Luitz J 2016 *WIEN2K, an Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* Ed Schwarz K (Wien: Technische Universität Austria)
- [34] Muranghan F D 1944 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **30** 244
- [35] Birch F 1947 *Phys. Rev.* **71** 809
- [36] Nye J F 1985 *Physical Properties of Crystals: their Representation by Tensors and Matrices* (Oxford University Press)
- [37] Blanchfield P and Saunders G A 1979 *J. Phys. C: Solid State Phys.* **12** 4673
- [38] Farley J M, Saunders G A and Chung D Y 1973 *J. Phys. C: Solid State Phys.* **6** 2010
- [39] Farley J M and Saunders G A 1972 *J. Phys. C: Solid State Phys.* **5** 3021
- [40] Mouhat F and Coudert F X 2014 *Phys. Rev. B* **90** 224104
- [41] Ranganathan S I and Ostoja-Starzewski M 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 055504
- [42] Voigt W 1928 *Lehrbuch der Kristall-physik*, 2nd ed. (Leipzig: Teubner Press)
- [43] Reuss A 1929 *Z. Angew. Math. Mech.* **9** 49
- [44] Hill R 1952 *Proceedings of the Physical Society Section A* **65** 349
- [45] Pugh S F, XCII 1954 *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **45** 823
- [46] Ambrosch-Draxl C and Sofo J O 2006 *Comput. Phys. Commun.* **175** 1
- [47] Nasr T B 2011 *Physica B: Condensed Matter.* **406** 287
- [48] Wooten F 1972 *Optical Properties of Solids* New York and London
- [49] Xu B, Li X, Sun J and Yi L 2008 *The European Physical Journal B* **66** 483
- [50] Yakuphanoglu F 2011 *Solar Energy* **85** 2518

JUST FOR AUTHORS  
— CHINESE PHYSICS B

# Chinese Physics B

Volume 26

Number 7

July 2017

## SPECIAL TOPIC — Magnetism, magnetic materials, and interdisciplinary research

- 076104 Electronic structure & yield strength prediction for dislocation–Mo complex in the  $\gamma$  phase of nickel-based superalloys**

Feng-Hua Liu and Chong-Yu Wang

## RAPID COMMUNICATION

- 070502 Collective transport of Lennard–Jones particles through one-dimensional periodic potentials**

Jian-hui He, Jia-le Wen, Pei-rong Chen, Dong-qin Zheng, and Wei-rong Zhong

- 074220 Asymmetrical plasmon reflections in tapered graphene ribbons with wrinkle edges**

Cui Yang, Runkun Chen, Yuping Jia, Liwei Guo, and Jianing Chen

## GENERAL

- 070201 Multiple exp-function method for soliton solutions of nonlinear evolution equations**

Yakup Yıldırım and Emrullah Yaşar

- 070301 A new two-mode thermo- and squeezing-mixed optical field**

Jun Zhou, Hong-yi Fan, and Jun Song

- 070302 Thermal entanglement of the spin-1 Ising–Heisenberg diamond chain with biquadratic interaction**

Yi-Dan Zheng, Zhu Mao, and Bin Zhou

- 070501 Tracking consensus for nonlinear heterogeneous multi-agent systems subject to unknown disturbances via sliding mode control**

Xiang Zhang, Jin-Huan Wang, De-Dong Yang, and Yong Xu

## ATOMIC AND MOLECULAR PHYSICS

- 073101 Molecular dynamics simulation of decomposition and thermal conductivity of methane hydrate in porous media**

Ping Guo, Yi-Kun Pan, Long-Long Li, and Bin Tang

- 073102 Electronic transport properties of lead nanowires**

Lishu Zhang, Yi Zhou, Xinyue Dai, Zhenyang Zhao, and Hui Li

- 073201 Restraint of spatial distribution in high-order harmonic generation from a model of hydrogen molecular ion**

Chang-Long Xia, Jun Zhang, Xiang-Yang Miao, and Xue-Shen Liu

- 073202 Pressure-broadened atomic Li(2s-2p) line perturbed by ground neon atoms in the spectral wings and core**

Sabri Bouchoucha, Kamel Alioua, and Moncef Bouledroua

*(Continued on the Bookbinding Inside Back Cover)*

**ELECTROMAGNETISM, OPTICS, ACOUSTICS, HEAT TRANSFER, CLASSICAL MECHANICS,  
AND FLUID DYNAMICS**

- 074101 Asymmetrical mirror optimization for a 140 GHz TE<sub>22,6</sub> quasi-optical mode converter system**  
Dong Xia, Ming Jin, and Ming Bai
- 074201 Laser beam shaping with magnetic fluid-based liquid deformable mirrors**  
Zhi-Zheng Wu, Zhu Zhang, Xiang-Hui Kong, Jun-Qiu Wu, Tao Wang, Mei Liu, and Shao-Rong Xie
- 074202 Simple and universal method in designs of high-efficiency diffractive optical elements for spectrum separation and beam concentration**  
Wen-Qi Xu, Dong-Feng Lin, Xin Xu, Jia-Sheng Ye, Xin-Ke Wang, Sheng-Fei Feng, Wen-Feng Sun, Peng Han, Yan Zhang, Qing-Bo Meng, and Guo-Zhen Yang
- 074203 Analytical solutions for a doubly driven two-level atom**  
Jin-Yun Liu, Feng-Dong Jia, Xiao-Kang Li, Shuang-Fei Lv, Xiang-Yuan Xu, Ping Xue, and Zhi-Ping Zhong
- 074204 High quality electromagnetically induced transparency spectroscopy of <sup>87</sup>Rb in a buffer gas cell with a magnetic field**  
Hong Cheng, Han-Mu Wang, Shan-Shan Zhang, Pei-Pei Xin, Jun Luo, and Hong-Ping Liu
- 074205 Quantum feedback cooling of two trapped ions**  
Shuo Zhang, Wei Wu, Chun-Wang Wu, Feng-Guang Li, Tan Li, Xiang Wang, and Wan-Su Bao
- 074206 Quantum interference between heralded single photon state and coherent state**  
Lei Yang, Xiaoxin Ma, and Xiaoying Li
- 074207 Controllable double electromagnetically induced transparency in a closed four-level-loop cavity-atom system**  
Miao-Di Guo and Xue-Mei Su
- 074208 Spectral dynamical behavior in two-section, quantum well, mode-locked laser at 1.064 μm**  
Si-Hang Wei, Ben Ma, Ze-Sheng Chen, Yong-Ping Liao, Hong-Yue Hao, Yu Zhang, Hai-Qiao Ni, and Zhi-Chuan Niu
- 074209 Stable single-mode operation of 894.6 nm VCSEL at high temperatures for Cs atomic sensing**  
Lei Xiang, Xing Zhang, Jian-Wei Zhang, Yong-Qiang Ning, Werner Hofmann, and Li-Jun Wang
- 074210 Supercontinuum generation in seven-core photonic crystal fiber pumped by a broadband picosecond pulsed fiber amplifier**  
Ning Su, Ping-Xue Li, Kun Xiao, Xiao-Xiao Wang, Jian-Guo Liu, Yue Shao, and Meng Su
- 074211 Design and performance of a composite Tm:YAG laser pumped by VBG-stabilized narrow-band laser diode**  
Shu-Tao Dai, Jian-Hong Huang, Hai-Zhou Huang, Li-Xia Wu, Jin-Hui Li, Jing Deng, Ge Yan, and Wen-Xiong Lin
- 074212 Observation of stable bound soliton with dual-wavelength in a passively mode-locked Er-doped fiber laser**  
Yu Zheng, Jin-Rong Tian, Zi-Kai Dong, Run-Qin Xu, Ke-Xuan Li, and Yan-Rong Song

- 074213 Intense supercontinuum generation in the near-ultraviolet range from a 400-nm femtosecond laser filament array in fused silica**  
Dongwei Li, Lanzhi Zhang, Saba Zafar, He Song, Zuoqiang Hao, Tingting Xi, Xun Gao, and Jingquan Lin
- 074214 Characterization of the pairwise correlations in different quantum networks consisting of four-wave mixers and beamsplitters**  
Jian Qi, Jun Xin, Hai-Long Wang, and Jie-Tai Jing
- 074215 Theoretical study of the odd–even-order harmonic generation for asymmetric ions in non-Born–Oppenheimer approximation**  
Sheng-Jun Yue, Hong-Chuan Du, Hong-Mei Wu, Shan Xue, Jia-Chen Zhao, and Bi-Tao Hu
- 074216 Spatiotemporal evolution of continuous-wave field and dark soliton formation in a microcavity with normal dispersion**  
Xiaohong Hu, Wei Zhang, Yuanshan Liu, Ye Feng, Wenfu Zhang, Leiran Wang, Yishan Wang, and Wei Zhao
- 074217 Spectroscopic and radiation-resistant properties of Er,Pr:GYSGG laser crystal operated at 2.79  $\mu\text{m}$**   
Xu-Yao Zhao, Dun-Lu Sun, Jian-Qiao Luo, Hui-Li Zhang, Zhong-Qing Fang, Cong Quan, Xiu-Li Li, Mao-Jie Cheng, Qing-Li Zhang, and Shao-Tang Yin
- 074218 Bifurcated overtones of one-way localized Fabry–Pérot resonances in parity-time symmetric optical lattices**  
Fatma Nafaa Gaafer, Yaxi Shen, Yugui Peng, Aimin Wu, Peng Zhang, and Xuefeng Zhu
- 074219 Mechanically tunable metamaterials terahertz dual-band bandstop filter**  
Fangrong Hu, Xin Xu, Peng Li, Xinlong Xu, and Yue'e Wang
- 074221 Low power consumption 4-channel variable optical attenuator array based on planar lightwave circuit technique**  
Mei-Zhen Ren, Jia-Shun Zhang, Jun-Ming An, Yue Wang, Liang-Liang Wang, Jian-Guang Li, Yuan-Da Wu, XiaoJie Yin, and Xiong-Wei Hu
- 074222 A tunable XUV monochromatic light source based on the time preserving grating selection of high-order harmonic generation**  
Yong Niu, Hongjing Liang, Yi Liu, Fangyuan Liu, Ri Ma, and Dajun Ding
- 074301 Bubble acoustical scattering cross section under multi-frequency acoustic excitation**  
Jie Shi, De-sen Yang, Hao-yang Zhang, Sheng-guo Shi, Song Li, and Bo Hu
- 074302 Acoustic-electromagnetic slow waves in a periodical defective piezoelectric slab**  
Xiao-juan Li, Huan Ge, Li Fan, Shu-yi Zhang, Hui Zhang, and Jin Ding
- 074601 Relationship between the real contact area and contact force in pre-sliding regime**  
Baojiang Song and Shaoze Yan
- 074602 Buckling analysis of nanobeams with exponentially varying stiffness by differential quadrature method**  
S Chakraverty and Laxmi Behera
- 074701 Experimental study and theoretical analysis of fluid resistance in porous media of glass spheres**  
Tong Wang, Kun-Can Zheng, Yu-Peng Jia, Cheng-Lu Fu, Zhi-Jun Gong, and Wen-Fei Wu

*(Continued on the Bookbinding Inside Back Cover)*

## PHYSICS OF GASES, PLASMAS, AND ELECTRIC DISCHARGES

- 075201 Radiative properties of matter based on quantum statistical method**  
Rukhsana Kouser, G Tasneem, Muhammad Saleem Shahzad, S Sardar, Amjad Ali, M H Nasim, and M Salahuddin
- 075202 Magneto-Rayleigh–Taylor instability in compressible Z-pinch liner plasmas**  
Xue Yang, De-Long Xiao, Ning Ding, and Jie Liu
- 075203 Influence of a centered dielectric tube on inductively coupled plasma source: Chamber structures and plasma characteristics**  
Zhen-Hua Bi, Yi Hong, Guang-Jiu Lei, Shuai Wang, You-Nian Wang, and Dong-Ping Liu
- 075204 Numerical simulation of the initial plasma formation and current transfer in single-wire electrical explosion in vacuum**  
Kun Wang, Zong-Qian Shi, Yuan-Jie Shi, Jun Bai, Jian Wu, Shen-Li Jia, and Ai-Ci Qiu

## CONDENSED MATTER: STRUCTURAL, MECHANICAL, AND THERMAL PROPERTIES

- 076101 Atomic pair distribution function method development at the Shanghai Synchrotron Radiation Facility**  
Xiao-Juan Zhou, Ju-Zhou Tao, Han Guo, and He Lin
- 076102 Laser-induced fabrication of highly branched CuS nanocrystals with excellent near-infrared absorption properties**  
Ruyu Yang, Zhongyi Zhang, Linlin Xu, Shuang Li, Yang Jiao, Hua Zhang, and Ming Chen
- 076103 Crystal structures and electronic properties of solid fluorine under high pressure**  
Qianqian Lv, Xilian Jin, Tian Cui, Quan Zhuang, Ying Li, Youchun Wang, Kuo Bao, and Xing Meng
- 076105 Optical waveguide in Nd:Bi<sub>12</sub>SiO<sub>20</sub> crystal produced by multi-energy C ion implantation**  
Tao Liu, Wei-Jin Kong, Ying-Ying Ren, and Yan Cheng
- 076106 Molecular dynamics simulations of cascade damage near the Y<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> nanocluster/ferrite interface in nanostructured ferritic alloys**  
Yi-Qiang Sun and Wen-Sheng Lai
- 076201 First-principles study of the new potential photovoltaic absorber: Cu<sub>2</sub>MgSnS<sub>4</sub> compound**  
Belmorsli Bekki, Kadda Amara, and Mohammed El Keurti
- 076801 Effects of the Be<sub>22</sub>W phase formation on hydrogen retention and blistering in mixed Be/W systems**  
Jin-Li Cao, Bing-Ling He, Wei Xiao, and Li-Gen Wang

## CONDENSED MATTER: ELECTRONIC STRUCTURE, ELECTRICAL, MAGNETIC, AND OPTICAL PROPERTIES

- 077101 Physical implications of activation energy derived from temperature dependent photoluminescence of InGaN-based materials**  
Jing Yang, De-Gang Zhao, De-Sheng Jiang, Ping Chen, Zong-Shun Liu, Jian-Jun Zhu, Xiang Li, Wei Liu, Feng Liang, Li-Qun Zhang, Hui Yang, Wen-Jie Wang, and Mo Li

- 077201 Coherent charge transport in ferromagnet/semiconductor nanowire/ferromagnet double barrier junctions with the interplay of Rashba spin-orbit coupling, induced superconducting pair potential, and external magnetic field**  
Li-Jie Huang, Lian Liu, Rui-Qiang Wang, and Liang-Bin Hu
- 077202 Phase diagram of a family of one-dimensional nearest-neighbor tight-binding models with an exact mobility edge**  
Long-Yan Gong and Xiao-Xin Zhao
- 077301 Plasmonic Mach-Zehnder interferometric sensor based on a metal-insulator-metal nanostructure**  
Meng Shen, Ming Wang, Lan Du, and Ting-Ting Pan
- 077302 Abundant photoelectronic behaviors of  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3/\text{Nb}:\text{SrTiO}_3$  junctions**  
Hai-Lin Huang, Deng-Jing Wang, Hong-Rui Zhang, Hui Zhang, Chang-Min Xiong, Ji-Rong Sun, and Bao-Gen Shen
- 077303 Analytical capacitance model for 14 nm FinFET considering dual- $k$  spacer**  
Fang-Lin Zheng, Cheng-Sheng Liu, Jia-Qi Ren, Yan-Ling Shi, Ya-Bin Sun, and Xiao-Jin Li
- 077304 High holding voltage SCR for robust electrostatic discharge protection**  
Zhao Qi, Ming Qiao, Yitao He, and Bo Zhang
- 077401 Electronic structure of heavy fermion system  $\text{CePt}_2\text{In}_7$  from angle-resolved photoemission spectroscopy**  
Bing Shen, Li Yu, Kai Liu, Shou-Peng Lyu, Xiao-Wen Jia, E D Bauer, J D Thompson, Yan Zhang, Chen-Lu Wang, Cheng Hu, Ying Ding, Xuan Sun, Yong Hu, Jing Liu, Qiang Gao, Lin Zhao, Guo-Dong Liu, Zu-Yan Xu, Chuang-Tian Chen, Zhong-Yi Lu, and X. J. Zhou
- 077402 Electronic structure and nematic phase transition in superconducting multiple-layer FeSe films grown by pulsed laser deposition method**  
Bing Shen, Zhong-Pei Feng, Jian-Wei Huang, Yong Hu, Qiang Gao, Cong Li, Yu Xu, Guo-Dong Liu, Li Yu, Lin Zhao, Kui Jin, and X J Zhou
- 077501 Magnetic properties of Sn-substituted Ni-Zn ferrites synthesized from nano-sized powders of NiO, ZnO,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , and  $\text{SnO}_2$**   
M A Ali, M M Uddin, M N I Khan, F U Z Chowdhury, S M Hoque, and S I Liba
- 077502 Modified magnetomechanical model in the constant and low intensity magnetic field based on J-A theory**  
Qingyou Liu, Xu Luo, Haiyan Zhu, Jianxun Liu, and Yiwei Han
- 077701 Electrical analysis of inter-growth structured  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}-\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  ceramics**  
Xiangping Jiang, Yalin Jiang, Xingan Jiang, Chao Chen, Na Tu, and Yunjing Chen
- 077801 Accuracy design of ultra-low residual reflection coatings for laser optics**  
Huasong Liu, Xiao Yang, Lishuan Wang, Hongfei Jiao, Yiqin Ji, Feng Zhang, Dandan Liu, Chenghui Jiang, Yugang Jiang, and Deying Chen
- 077802 Enhancing redshift phenomenon in time-resolved photoluminescence spectra of AlGaIn epilayer**  
Wei Li, Peng Jin, Wei-Ying Wang, Deng-Feng Mao, Xu Pan, Xiao-Liang Wang, and Zhan-Guo Wang
- 077803 Profile function properties & optical transition formulae**  
Qing-li Zhang, Guihua Sun, Jin-yun Gao, Dun-lu Sun, Jian-qiao Luo, Wen-peng Liu, De-ming Zhang, Chaoshu Shi, and Shaotang Yin

*(Continued on the Bookbinding Inside Back Cover)*

**077804 Guided mode resonance in planar metamaterials consisting of two ring resonators with different sizes**  
Zhen Yu, Hang Che, Jianjun Liu, Xufeng Jing, Xiangjun Li, and Zhi Hong

**INTERDISCIPLINARY PHYSICS AND RELATED AREAS OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

**078101 Electromechanical actuation of CNT/PVDF composite films based on a bridge configuration**  
Xiaogang Gu, Xiaogang Xia, Nan Zhang, Zhuojian Xiao, Qingxia Fan, Feng Yang, Shiqi Xiao, Huiliang Chen, Weiya Zhou, and Sishen Xie

**078102 Growth and characterization of AlN epilayers using pulsed metal organic chemical vapor deposition**  
Zesheng Ji, Lianshan Wang, Guijuan Zhao, Yulin Meng, Fangzheng Li, Huijie Li, Shaoyan Yang, and Zhanguo Wang

**078103 Low-temperature-cured highly conductive composite of Ag nanowires & polyvinyl alcohol**  
Song He, Xiang Zhang, Bingchu Yang, Xiaomei Xu, Hui Chen, and Conghua Zhou

**078201 Conductivity and applications of Li-biphenyl-1,2-dimethoxyethane solution for lithium ion batteries**  
Geng Chu, Bon-Nan Liu, Fei Luo, Wen-Jun Li, Hao Lu, Li-Quan Chen, and Hong Li

**078401 Negative-index dispersion and accidental mode degeneracy in an asymmetric spoof-insulator-spoof waveguide**  
Li-li Tian, Jian-long Liu, Ke-ya Zhou, Yang Gao, and Shu-tian Liu

**078501 Bridge-free fabrication process for Al/AlO<sub>x</sub>/Al Josephson junctions**  
Ke Zhang, Meng-Meng Li, Qiang Liu, Hai-Feng Yu, and Yang Yu

**078502 Double-gate-all-around tunnel field-effect transistor**  
Wen-Hao Zhang, Zun-Chao Li, Yun-He Guan, and Ye-Fei Zhang

**078503 Evaluation of current and temperature effects on optical performance of InGaAlP thin-film SMD LED mounted on different substrate packages**  
Muna E. Raypah, Mutharasu Devarajan, and Fauziah Sulaiman

**078701 Image reconstruction for cone-beam computed tomography using total  $p$ -variation plus Kullback-Leibler data divergence**  
Ai-Long Cai, Lei Li, Lin-Yuan Wang, Bin Yan, Zhi-Zhong Zheng, Han-Ming Zhang, and Guo-En Hu

**078801 Detection of invisible phonon modes in individual defect-free carbon nanotubes by gradient-field Raman scattering**  
Feng Yang, Yinglu Ji, Xiao Zhang, Qingxia Fan, Nan Zhang, Xiaogang Gu, Zhuojian Xiao, Qiang Zhang, Yanchun Wang, Xiaochun Wu, Junjie Li, and Weiya Zhou

**078901 Feedback arcs and node hierarchy in directed networks**  
Jin-Hua Zhao and Hai-Jun Zhou

**GEOPHYSICS, ASTRONOMY, AND ASTROPHYSICS**

**079101 Density functional theory investigation of carbon monoxide adsorption on the kaolinite (001) surface**  
Jian Zhao, Man-Chao He, Xiang-Xing Hu, and Wei Gao

## « Etude ab-initio des propriétés structurales, élastiques et électroniques de chalcogénures quaternaires de type I<sub>2</sub>-II-IV-VI<sub>4</sub> »

### Résumé :

Les propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des composés Cu<sub>2</sub>MgSnX<sub>4</sub> (X = S, Se, Te) dans quatre phases cristallines (Wurtzite-Stannite (WS), stannite (ST), kesterite (KS) et CuAu (PMCA) primitif) sont étudiées en utilisant le Théorie de la densité fonctionnelle dans le cadre de la méthode FP-LAPW + lo dans une approximation de gradient généralisée basée sur Perdew 2008 fonctionnel (GGA-PBEsol). Pour chaque phase, les paramètres structurels, le module de compressibilité et sa dérivée par rapport à la pression sont calculés. La stabilité relative de ces phases est également discutée. En effet, les constantes élastiques ont été calculées afin d'étudier la stabilité mécanique de toutes les phases. En outre, le facteur d'anisotropie, le module de cisaillement, le module de Young, le coefficient de Lamé et le rapport de Poisson ont été estimés à partir des constantes élastiques monocristallines calculées. Pour la structure de bandes, la densité d'états et les propriétés optiques, les effets d'échange et de corrélation ont été traités par le potentiel de Becke-Johnson modifié par Tran-Blaha pour donner une meilleure description des gaps et des spectres optiques. Les résultats obtenus sont comparés aux données expérimentales disponibles et à d'autres calculs théoriques.

**Mots clés :** Semi-conducteur de chalcogénure quaternaire Constantes élastiques Propriétés optoélectronique TB-mBJ Gap optique

### « Ab-initio study of the structural, elastic and electronic properties of quaternary chalcogenides type I<sub>2</sub>-II-IV-VI<sub>4</sub> »

### Abstract :

The structural, electronic, elastic and optical properties of Cu<sub>2</sub>MgSnX<sub>4</sub> (X = S, Se, Te) compounds in four crystalline phases (the Wurtzite-Stannite (WS), stannite (ST), kesterite (KS) and primitive-mixed CuAu (PMCA)) are investigated using the functional density theory in the framework of FP-LAPW+lo method within generalized gradient approximation based on Perdew 2008 functional (GGA-PBEsol). For each phase, the structural parameters, bulk modulus and its pressure derivative are calculated. The relative stability of these phases is also discussed. In addition, the elastic constants have been calculated in order to investigate the mechanical stability of all phases. Moreover, anisotropy factor, shear modulus, Young's modulus, Lamé's coefficient and Poisson's ratio have been estimated from the calculated single crystalline elastic constants. For the band structure, the density of states and optical properties the exchange and correlation effects were treated by the Tran-Blaha modified Becke-Johnson potential to give a better description of the band-gap energies and optical spectra. The obtained results are compared with available experimental data and to other theoretical calculations.

**Key words :** quaternary chalcogenide semiconductor Elastic constants Optoelectronic properties. TB-mBJ Optical Band gap

### "دراسة للخصائص التركيبية والمرنة والإلكترونية لنوع الجالوجينات الرباعية I<sub>2</sub>-II-IV-VI<sub>4</sub>"

#### الملخص:

الخصائص الهيكلية والإلكترونية، مرنة والبصرية المركبات Cu<sub>2</sub>MgSnX<sub>4</sub> (X = S, Se, Te) (في أربع مراحل بلورية-wurtzite) Stannite (WS)، Stannite (ST)، kesterite (KS) و CuAu (PMCA) البدائية) درست باستخدام نظرية الكثافة الوظيفية كجزء من طريقة FP-LAPW + lo في تقريب تدرج معمم استناداً إلى وظيفة Perdew 2008 (GGA-PBEsol) لكل مرحلة، يتم حساب المعلمات الهيكلية، معامل الانضغاط ومشتقاته فيما يتعلق بالضغط. كما تمت مناقشة الاستقرار النسبي لهذه المراحل في الواقع، تم حساب الثوابت المرنة لدراسة الاستقرار الميكانيكي لجميع المراحل. بالإضافة إلى ذلك، تم تقدير عامل تباين، معامل القص، معامل يونغ، معامل الشفرة ونسبة بواسون من الثوابت المرنة الأحادية المحسوبة. لهيكل الفرقة، تم علاج كثافة الحالات والخصائص البصرية وتبادل وآثار العلاقة التي كتبها إمكانات Becke-Johnson المعدل الأخير تم بواسطة تران بلاها لإعطاء وصف أفضل من الثغرات والأطياف الضوئية. تتم مقارنة النتائج التي تم الحصول عليها مع البيانات التجريبية المتاحة والحسابات النظرية الأخرى.

**مفتاحية كلمات :** انصاف النواقل الكالوكينيد الرباعية أشباه الموصلات الثوابت المرنة الضوئية الخصائص البصرية و الالكترونية TB-mBJ الفجوة الضوئية