

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur
et de la Recherche Scientifique
Université Akli Mohand Oulhadj - Bouira -
X•O•V•E•X •K•E•C•A•I•A •H•A•X - X•O•E•O•t -
Faculté des Sciences Exactes



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة أكلي محمد أوحاج
- البويرة -
كلية العلوم الدقيقة

Thèse de doctorat

Filière : Physique

Spécialité : Physique de la matière condensée

Présentée par

BOUGAA Samira

Pour obtenir le grade de docteur de l'université de Bouira

*Étude des propriétés optoélectroniques et
thermoélectriques de quelques alliages semi-
conducteurs II-IV- V₂ : Application dans la
photovoltaïque*

Soutenue le : 24/05/2026 Devant le jury :

BAAZIZ Hakim
ADDALA Samia
TOUKA Nassim
HAMMA Issam
KASSALI kamel
CHARIFI Zoulikha

Directeur de thèse
Co-directeur de thèse
Président
Examinateur
Examinateur
Invité

U. M'sila
U. Bouira
U. Bouira
U. Bouira
U. Setif 1
U. M'sila

Année Universitaire (2025/2026)

Dédicace
À mes chers partout

Remerciements

Avant tout, j'adresse mes louanges et ma profonde gratitude à ALLAH, le Tout-Puissant, qui m'a accordé la force, l'endurance et la patience nécessaires pour mener cette recherche jusqu'à son terme. Sans sa guidance et sa bienveillance, ce travail n'aurait pu aboutir.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance la plus sincère au professeur **BAAZIZ Hakim** de l'Université de M'sila, qui a accepté d'assurer la direction de cette thèse. Son sens critique, la pertinence de ses observations et la qualité de ses recommandations ont constitué une véritable source de motivation et ont largement contribué à l'enrichissement scientifique de ce manuscrit.

Mes remerciements s'adressent également au professeur **ADDALA Samia** de l'Université de Bouira, dont les conseils avisés, l'accompagnement constant et le soutien bienveillant ont été d'une grande aide tout au long de l'élaboration de ce travail.

Je souhaite aussi exprimer ma gratitude au professeur **TOUKA Nassim** de l'Université de Bouira, qui m'a fait l'honneur de présider le jury. Sa disponibilité, son sens du devoir académique et l'attention portée à l'évaluation de ce travail sont vivement appréciés.

Je remercie chaleureusement l'ensemble des membres du jury pour avoir consacré de leur temps à l'analyse de ce manuscrit et pour la richesse de leurs interventions. Je tiens à adresser une mention particulière au professeur **KASSALI Kamel** de l'Université de Sétif 1 ainsi qu'au professeur **HAMMA Issam** de l'Université de Bouira. Leurs contributions précieuses, leurs remarques éclairantes et leurs analyses approfondies ont apporté une réelle valeur ajoutée à cette soutenance et ont permis de renforcer la qualité scientifique du travail présenté.

Je tiens à adresser mes sincères remerciements à **CHARIFI Zoulikha** pour son aimable invitation à assister à la soutenance de thèse de doctorat. C'est avec un grand honneur et beaucoup de considération que j'ai pris part à cet événement académique distingué.

Je reste profondément reconnaissant envers toutes les personnes qui ont, de près ou de loin, participé à la concrétisation de ce projet.

Merci à chacun d'entre vous pour votre soutien, vos encouragements et votre confiance.

Résumé

L'effet de la substitution du Ge par le Si sur les propriétés structurales, électroniques, optiques et thermoélectriques des alliages semi-conducteurs de type chalcopyrite $\text{ZnGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{M}_2$ ($\text{M} = \text{As}$ et P) a été étudié de manière approfondie à l'aide de la méthode FP-LAPW basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code WIEN2K.

Cette étude démontre la possibilité d'ajuster les propriétés des matériaux par le biais de l'alliage, révélant ainsi de nouvelles perspectives sur les alliages $\text{ZnGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{M}_2$ avec ($0 \leq x \leq 1$). L'énergie d'échange corrélation a été évaluée à l'aide de l'approximation de la densité locale, de gradient généralisé et de Becke-Johnson modifié, garantissant ainsi des prédictions précises. Les paramètres structuraux et les énergies de bande interdite calculés pour les parents concordent bien avec les données expérimentales, ce qui valide la fiabilité de notre approche. Les composés ZnGeP_2 et ZnSiP_2 présentent des caractéristiques semi-conductrices avec une bande interdite pseudo-directe, tandis que les autres alliages sont des semi-conducteurs avec une bande interdite directe au point Γ , ce qui les rend prometteurs pour des applications optoélectroniques. Les alliages présentent un comportement optique anisotrope, des coefficients d'absorption élevés dans la gamme d'énergie de [1.5-6.5] eV pour $\text{ZnGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{As}_2$ et de [2-6] eV pour $\text{ZnGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{P}_2$. De plus, $\text{ZnGe}_{0.75}\text{Si}_{0.25}\text{As}_2$ et ZnSiP_2 ont l'indice de réfraction le plus élevé avec une transparence maximale et la perte d'énergie la plus élevée est pour ($x = 0.75$), ce qui en fait des bons candidats pour la protection contre les UV. Nous avons également constaté que la substitution améliore considérablement les performances thermoélectriques. Le $\text{ZnGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{As}_2$ pour ($x = 0.25, 0.5$ et 0.75) présentait des valeurs ZT plus élevées que le ZnGeAs_2 et le ZnSiAs_2 ($50 \text{ K} < T < 900 \text{ K}$), tandis qu'à des températures inférieures à (600 K), les alliages $\text{ZnGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{P}_2$ avec ($x = 0.25, 0.5$ et 0.75) ont des valeurs ZT élevée à celles de leurs composés parents. De plus, pour le $\text{ZnGe}_{0.75}\text{Si}_{0.25}\text{As}_2$ le coefficient de Seebeck atteint son maximum ($228.26 \mu\text{V/K}$) à 800 K , tandis que le ZnSiP_2 atteint son maximum ($299.30 \mu\text{V/K}$) à 400 K . Ces résultats mettent en évidence le rôle essentiel de la substitution dans l'optimisation des performances thermoélectriques pour les applications de conversion d'énergie.

Mots clés : DFT, FP-LAPW, alliages de chalcopyrite, propriétés optoélectroniques, semi-conducteurs, thermoélectriques.

Abstract

The effect of substituting Ge with Si on the structural, electronic, optical, and thermoelectric properties of the chalcopyrite semiconductor alloys $\text{ZnGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{M}_2$ ($\text{M} = \text{As}$ and P) was comprehensively investigated using (FP-LAPW) method based on density functional theory (DFT) implemented in the WIEN2K code.

This study demonstrates the tunability of material properties through alloying, revealing novel insights into the $\text{ZnGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{M}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) alloys. The exchange correlation energy was evaluated using the local density, generalized gradient, and modified Becke-Johnson approximations, ensuring accurate predictions. The calculated structural parameters and band gap energies for the parents exhibit good agreement with experimental data, validating the reliability of our approach. The ZnGeP_2 and ZnSiP_2 exhibit semiconductor characteristics with a pseudo-direct band gap while the other alloys are semiconductors with a direct band gap at the Γ point, making them promising for optoelectronic applications. The alloys show anisotropic optical behaviour, high absorption coefficients in the energy range of [1.5–6.5] eV for $\text{ZnGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{As}_2$ and [2–6] eV for $\text{ZnGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{P}_2$. Furthermore, $\text{ZnGe}_{0.25}\text{Si}_{0.75}\text{As}_2$ and ZnSiP_2 have the highest refractive index with maximum transparency, and the highest energy loss is for ($x = 0.75$), making it a strong candidate for UV-shielding. We also found that substitution significantly improves thermoelectric performance. The $\text{ZnGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{As}_2$ for ($x = 0.25, 0.5$ and 0.75) had higher ZT values compared to ZnGeAs_2 and ZnSiAs_2 ($50\text{K} < T < 900\text{K}$), whereas at temperatures below (600 K) the $\text{ZnGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{P}_2$ alloys with ($x = 0.25, 0.5$ and 0.75) have higher ZT values compared to its parent compounds. Furthermore, for $\text{ZnGe}_{0.75}\text{Si}_{0.25}\text{As}_2$ the Seebeck coefficient achieve its maximum of (228.26 $\mu\text{V/K}$) at 800 K while the ZnSiP_2 have a maximum of (299.30 $\mu\text{V/K}$) at 400 K. These results highlight the essential role of the substitution in optimising thermoelectric performance for energy conversion applications.

Keywords: DFT, FP-LAPW, chalcopyrite alloys, optoelectronic properties, semiconductors, thermoelectric.

ملخص

تمت دراسة تأثير استبدال Ge بـ Si على الخصائص البنيوية والإلكترونية والبصرية والكهروحرارية لسبائك أشباه الموصلات من نوع الكالكوبيريت $ZnGe_{1-x}Si_xM_2$ (M=As, p) بشكل شامل باستخدام طريقة (FP-LAPW) المستندة إلى نظرية دالية الكثافة (DFT) المطبقة في برنامج WIEN2K.

تظهر هذه الدراسة قابلية تغيير خصائص المواد من خلال السبائك، وتكشف عن رؤى جديدة لسبائك $ZnGe_{1-x}Si_xM_2$ ($0 \leq x \leq 1$). تم حساب طاقة التبادل-الارتباط باستخدام تقريب الكثافة المحلية، وتقريب التدرج المعمم، وكذلك تقريب بيك-جونسون المعدل، وذلك لضمان دقة التنبؤات. تتوافق الثوابت البنيوية المحسوبة وطاقات فجوة النطاق للمركبات الأصلية بشكل جيد مع البيانات التجريبية، مما يؤكد موثوقية طريقة الحساب. يُظهر كل من $ZnGeP_2$ و $ZnSiP_2$ خصائص شبه موصلة مع فجوة نطاق شبه مباشرة، في حين أن السبائك الأخرى هي أشباه موصلات مع فجوة نطاق مباشرة عند النقطة Γ ، مما يجعلها واعدة للتطبيقات الإلكترونية الضوئية. تُظهر السبائك سلوكاً بصرياً متبايناً، ومعاملات امتصاص عالية في نطاقات الطاقة eV [1.5–6.5] لـ $ZnGe_{1-x}Si_xAs_2$ و eV [2–6] لـ $ZnGe_{1-x}Si_xP_2$. علاوة على ذلك، يتمتع كل من $ZnSiP_2$ و $ZnGe_{0.25}Si_{0.75}As_2$ بأعلى قيم معامل انكسار مع أقصى درجة من الشفافية، وأعلى خسارة للطاقة عند التركيز ($x = 0.75$)، مما يجعلها مرشحاً قوياً للحماية من الأشعة فوق البنفسجية. وجدنا أيضاً أن الاستبدال يحسن الأداء الكهروحراري بشكل كبير. حيث يكون لـ $ZnGe_{1-x}Si_xAs_2$ ($x = 0.25, 0.5, 0.75$) قيم أعلى لـ ZT مقارنة بـ $ZnSiAs_2$ و $ZnGeAs_2$ عند ($50K \leq T \leq 900K$) بينما تكون قيم ZT لـ $ZnGe_{1-x}Si_xP_2$ ($x = 0.25, 0.5, 0.75$) عند درجات حرارة أقل من 600K أكبر مقارنة بمركباتها الأصلية. علاوة على ذلك، بالنسبة لـ $ZnGe_{0.75}Si_{0.25}As_2$ ، يصل معامل سيببك إلى أقصى قيمة له ($228.26 \mu V/K$) عند 800 K، بينما يصل إلى أقصى قيمة له ($299.30 \mu V/K$) عند 400 K بالنسبة لـ $ZnSiP_2$. تسلط هذه النتائج الضوء على الدور الأساسي للسبائك في تحسين الأداء الكهروحراري لتطبيقات تحويل الطاقة.

الكلمات المفتاحية: DFT، FP-LAPW، سبائك الكالكوبيريت، الخصائص الضوئية الإلكترونية، أشباه الموصلات، الكهروحرارية.

Table des matières

Table des matières

<i>Introduction générale</i>	1
<i>Chapitre I : Généralités</i>	
I.1 La photovoltaïque et les cellules photovoltaïques	5
I.2 Les semi-conducteurs S-C	5
I.2.1 Les différents types des S-C	7
I.2.1.1 Intrinsèques	7
I.2.1.2 Extrinsèques	8
I.2.2 Structure de bandes d'un S-C	10
I.2.2.1 Gap direct	10
I.2.2.2 Gap indirect	10
I.3 La thermoélectricité	11
I.3.1 Historique	11
I.3.2 L'effet Seebeck	12
I.3.3 L'effet Peltier	12
I.3.4 L'effet Thomson	13
I.3.5 Générateur thermoélectrique : Effet Seebeck	13
I.3.6 Coefficient de performance thermoélectrique : Facteur de mérite	14
I.3.7 Interdépendance entre le coefficient de Seebeck (S) et la conductivité électrique (σ)	15
I.4 Propriétés de transport	16
I.4.1 La conductivité électrique	16
I.4.2 La conductivité thermique	16
I.4.3 Le coefficient de Seebeck (S)	17
I.5 Les matériaux thermoélectriques	18
I.5.1 Les Matériaux à base de tellurure	18
I.5.2 Les Skuttérudites	18

I.5.3 Les alliages Si-Ge.	19
I.5.4 Les Oxydes	19
I.5.5 Les matériaux de type chalcopyrite.....	19
I.5.6 Les alliages Heusler.....	20
I.6 Les chalcopyrites.....	21
I.6.1 Historique	21
I.6.2 La structure chalcopyrite	21
I.6.3 Les caractéristiques des chalcopyrites	22
I.6.4 Les applications technologiques.....	24

Chapitre II : Cadre théorique

II.1 Introduction	29
II.2 L'équation de Schrödinger	29
II.3 L'approche de Born-Oppenheimer	31
II.4 L'approche de Hartree-Fock	32
II.5 La théorie de la fonctionnelle de la densité.....	33
II.5.1 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	33
II.5.1.a Le 1 ^{er} théorème.....	33
II.5.1.b Le 2 ^{ème} théorème.....	34
II.5.2 Les équations de Kohn-Sham	35
II.5.3 La fonctionnelles d'échange et de corrélation.....	36
II.5.3.1 L'approximation de la densité locale (LDA).....	37
II.5.3.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA)	37
II.5.3.3 L'approximation mBJ	37
II.5.4 La résolution des équations de Kohn-Sham.....	39
II.6 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées	42
II.6.1 La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	42
II.6.3 Principe de la méthode FP-LAPW.....	45

II.6.4 Les rôles des énergies de linéarisation	46
II.6.5 Amélioration de la méthode FP-LAPW	46
II.6.5.1 Les fenêtres d'énergies multiples.....	47
II.6.5.2 Développement en orbital local FP-LAPW+LO	47
II.7 Le code WIEN2k	48

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1. Introduction	52
III.2. Détails des calculs	52
III.3 La structure cristalline.....	55
III.4 Etude des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermoélectriques de l'alliage ZnGe_{1-x}Si_xAs₂.....	56
III.4.1 Évaluation des paramètres structuraux.....	56
III.4.2 Propriétés électroniques	61
III.4.2.1 Structure de bande	61
III.4.2.2 La densité d'états.....	65
III.4.3 Propriétés optiques	67
III.4.4 Propriétés thermoélectriques	73
III.4.4.1 Conductivité électrique (σ)	74
III.4.4.2 Conductivité thermique KT	74
III.4.4.3 Coefficient de Seebeck (S).....	74
III.4.4.4 Facteur de mérite ZT.....	75
III.4.4.5 Dépendances axiales des propriétés thermoélectriques pour ZnGe_{0.75}Si_{0.25}As₂	77
III.4.4.6 L'impact de la concentration des porteurs sur le coefficient de Seebeck....	78
III.5 Etude des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermoélectriques de l'alliage ZnGe_{1-x}Si_xP₂.....	79
III.5.1 Évaluation des paramètres structuraux.....	79
III.5.2 Propriétés électroniques	82

III.5.2.1 Structure de bande	83
III.5.2.2 La densité d'états.....	86
III.5.3 Propriétés optiques	88
III.5.4 Propriétés thermoélectriques	93
III.5.4.1 Conductivité électrique (σ).....	93
III.5.4.2 Conductivité thermique KT.....	94
III.5.4.3 Coefficient de Seebeck (S).....	94
III.5.4.4 Facteur de mérite ZT	94
III.5.4.5 Dépendances axiales des propriétés thermoélectriques pour $ZnSiP_2$.....	96
III.5.4.6 L'impact de la concentration des porteurs sur le coefficient de Seebeck....	97
<i>Conclusion générale</i>.....	101

*Liste des
figures*

Liste des figures

Figure I- 1 : Schéma des bandes d'énergie (isolant/semi-conducteur/conducteur).	6
Figure I- 2: Tableau périodique des éléments de Mendeleïev.	7
Figure I- 3 : Représentation d'un semi-conducteur intrinsèque.....	8
Figure I- 4 : Représentation d'un semi-conducteur extrinsèques (type P).....	9
Figure I- 5 : Représentation d'un semi-conducteur extrinsèques (type N).	9
Figure I- 6 : Représentation d'un semi-conducteur avec un gap direct.	10
Figure I- 7 : Représentation d'un semi-conducteur avec un gap indirect.	11
Figure I- 8 : Représentation schématique de l'effet Seebeck.	11
Figure I- 9 : Représentation de l'effet Peltier.	12
Figure I- 10 : Représentation d'un générateur thermoélectrique [13].	14
Figure I- 11 : Impact qualitatif de la concentration en porteurs n sur les paramètres clés du matériau : coefficient Seebeck, conductivité électrique, conductivité thermique et ZT [13]. .	15
Figure I- 12 : La structure chalcopyrite comparée à celle de la sphalérite (ou zinc-blende)..	22
Figure II- 1 : Système réel (a), système auxiliaire de même densité (b).	35
Figure II- 2: Le processus itératif de résolution des équations de Kohn-Sham.....	41
Figure II- 3 : Illustration de la maille élémentaire selon l'approximation de Slater.....	42
Figure II- 4 : Fenêtres d'énergies multiples.....	47
Figure II- 5 : Organigramme du code WIEN2k [26].....	50
Figure III- 1: La structure cristalline des alliages $ZnGe_{1-x}Si_xM_2$ avec ($M=As$ et P) pour ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1).....	55
Figure III- 2 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume $E(V)$ de L'alliage $ZnGe_{1-x}Si_xAs_2$ pour ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1) avec LDA et GGA.....	57
Figure III- 3 : La variation du volume en fonction de la pression pour l'alliage $ZnGe_{1-x}Si_xAs_2$ avec ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1) à ($T = 0$ K et 300 K).	60
Figure III- 4 : La variation du module de compressibilité en fonction de la pression de pour l'alliage $ZnGe_{1-x}Si_xAs_2$ avec ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1) à ($T = 0$ K et 300 K).	60
Figure III- 5 : La zone de Brillouin et les points de haute symétrie de la structure tétragonal [24].	61
Figure III- 6 : La structure de bandes pour l'alliage $ZnGe_{1-x}Si_xAs_2$ pour ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1) avec GGA et mBJ-GGA.	64

Figure III- 7 : La variation des valeurs de bande interdite en fonction de concentration (x) de l'alliage $ZnGe_{1-x}Si_xAs_2$ (x = 0, 0.25, 0.5, 0.75 et 1) par les deux approximations GGA et mBJ-GGA.	64
Figure III- 8: La densité d'états totale et partielle pour l'alliages $ZnGe_{1-x}Si_xAs_2$ avec (x = 0, 0.25, 0.5, 0.75 et 1) par l'approximation mBJ-GGA.....	67
Figure III- 9 : Les composantes réelles et imaginaires de la fonction diélectrique, du coefficient d'extinction et de l'indice de réfraction pour les alliages $ZnGe_{1-x}Si_xAs_2$ avec (x = 0, 0.25, 0.5, 0.75 et 1) avec mBJ-GGA.	70
Figure III- 10 : Les spectres de conductivité optique, le coefficient d'absorption, la réflectivité et le spectre de perte d'énergie pour les alliages $ZnGe_{1-x}Si_xAs_2$ pour (x = 0, 0.25, 0.5, 0.75 et 1) avec mBJ-GGA.	72
Figure III- 11 : La variation du volume en fonction de la température.	73
Figure III- 12 : Dépendance à la température de la conductivité électrique, conductivité thermique électronique, conductivité thermique du réseau cristallin, conductivité thermique totale, coefficient Seebeck et du facteur de mérite du $ZnGe_{1-x}Si_xAs_2$ (x = 0, 0.25, 0.5, 0.75 et 1) à l'aide de l'approximation mBJ-GGA.	76
Figure III- 13 : Dépendance à la température de la conductivité électrique, conductivité thermique et du coefficient Seebeck pour les alliages $ZnGe_{1-x}Si_xAs_2$ (x = 0, 0.25, 0.5, 0.75 et 1) dans les deux directions (xx) et (zz).	77
Figure III- 14 : L'impact de la concentration des porteurs de charge sur le coefficient de Seebeck à (T = 400 K, 600 K et 800 K) pour $ZnGe_{1-x}Si_xAs_2$ (x = 0, 0.25, 0.5, 0.75 et 1).....	78
Figure III- 15 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume E(V) de L'alliage $ZnGe_{1-x}Si_xP_2$ pour (x = 0, 0.25, 0.5, 0.75 et 1) avec LDA et GGA.	80
Figure III- 16 : La variation du volume en fonction de la pression V(P) de L'alliage $ZnGe_{1-x}Si_xP_2$ pour (x = 0, 0.25, 0.5, 0.75 et 1) à T=0K et 300K.	82
Figure III- 17 : La variation du module de compressibilité B en fonction de la pression B(P) de l'alliage $ZnGe_{1-x}Si_xP_2$ pour (x = 0, 0.25, 0.5, 0.75 et 1) à T=0K et 300K.	82
Figure III- 18 : La structure de bandes pour l'alliage $ZnGe_{1-x}Si_xP_2$ pour (x = 0, 0.25, 0.5, 0.75 et 1) avec GGA et mBJ-GGA.	85
Figure III- 19 : La variation des valeurs de bande interdite E_g en fonction de concentration (x) de l'alliage $ZnGe_{1-x}Si_xP_2$ (x = 0, 0.25, 0.5, 0.75 et 1) par les deux approximations GGA et mBJ-GGA.	85
Figure III- 20 : La densité d'états totale et partielle pour les alliages $ZnGe_{1-x}Si_xP_2$ pour (x = 0, 0.25, 0.5, 0.75 et 1) avec mBJ-GGA.	87

Figure III- 21 : Les composantes réelles et imaginaires de la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$, du coefficient d'extinction $k(\omega)$ et de l'indice de réfraction $n(\omega)$ pour les alliages $\text{ZnGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{P}_2$ avec ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1) avec mBJ-GGA.	90
Figure III- 22 : Les spectres de conductivité optique $\sigma(\omega)$, le coefficient d'absorption $I(\omega)$, la réflectivité $R(\omega)$ et le spectre de perte d'énergie $L(\omega)$ pour les alliages $\text{ZnGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{P}_2$ pour ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1) avec mBJ-GGA.	92
Figure III- 23 : La variation du volume en fonction de la température.	93
Figure III- 24 : Dépendance à la température de la conductivité électrique, conductivité thermique électronique, conductivité thermique du réseau cristallin, conductivité thermique totale, coefficient Seebeck et du facteur de mérite du $\text{ZnGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{P}_2$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1) à l'aide du mBJ-GGA.	95
Figure III- 25 : Dépendance à la température de la conductivité électrique, conductivité thermique et du coefficient Seebeck pour les alliages $\text{ZnGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{P}_2$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1) dans les deux directions (xx) et (zz).	97
Figure III- 26 : L'impact de la concentration des porteurs de charge sur le coefficient de Seebeck à ($T = 400$ K, 600 K et 800 K) pour $\text{ZnGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{P}_2$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1).	97

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Tableau I- 1 : Différentes propriétés de quelque matériaux thermoélectriques [19,24,25,29–34].....	20
Tableau I- 2 : Différentes propriétés de quelque semi-conducteur de type chalcopyrite [52,53].	24
Tableau III- 1 : Les paramètres utilisée dans les calculs et la configuration électronique pour les éléments constituant les alliages étudiés.....	
	53
Tableau III- 2: Les valeurs calculées du (a et c), B_0 , B'_0 , u et η pour l'alliages $ZnGe_{1-x}Si_xAs_2$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1) en utilisant les approximations LDA et GGA.	59
Tableau III- 3 : Les valeurs de gap pour les alliages $ZnGe_{1-x}Si_xAs_2$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1) par les deux approximations GGA et mBJ- GGA.....	62
Tableau III- 4 : Les valeurs calculées de $\varepsilon_1(0)$, $n(0)$, $R(0)$, $L(0)$ et de l'anisotropie uniaxiale ($\delta\varepsilon$) pour les alliages $ZnGe_{1-x}Si_xAs_2$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1) avec GGA, mBJ-GGA.	69
Tableau III- 5 : Propriétés de transport thermoélectrique à température ambiante de l'alliage $ZnGe_{1-x}Si_xAs_2$ pour ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1) avec l'aide de mBJ-GGA.....	75
Tableau III- 6 : Les valeurs calculées du (a et c), B_0 , B'_0 , u et η pour l'alliages $ZnGe_{1-x}Si_xP_2$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1) en utilisant les approximations LDA et GGA.....	81
Tableau III- 7 : Les valeurs des gaps pour les alliages $ZnGe_{1-x}Si_xP_2$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1) des approximations GGA et mBJ- GGA.	83
Tableau III- 8 : Les valeurs calculées de $\varepsilon_1(0)$, $n(0)$, $R(0)$, $L(0)$ et de l'anisotropie uniaxiale ($\delta\varepsilon$) pour les alliages $ZnGe_{1-x}Si_xP_2$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1) en utilisant les approximations GGA, mBJ-GGA.....	89
Tableau III- 9 : Propriétés de transport thermoélectrique à température ambiante de $ZnGe_{1-x}Si_xP_2$ à ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1) à l'aide de mBJ-GGA.....	96

Abréviations

Abréviations

S-C **semiconductor**

VB **Valence Band**

CB **Conduction Band**

Eg **Energy gap**

LED **Light Emitting Diode**

IR **Infrared**

DFT **Density Functional Theory**

H-K **Hohenberg-Kohn**

K-S **Kohn-Sham**

LDA **Local Density Approximation**

GGA **Generalized Gradient Approximation**

mBJ **Modified Becke Johnson**

FP-LAPW **Full Potential Linearized Augmented Plane Wave**

DOS **Density of States**

Introduction
générale

Introduction générale

Il existe une forte demande en énergies renouvelables en raison de la disponibilité limitée des combustibles fossiles et nucléaires en parallèle les problèmes environnementaux croissants. A titre d'exemple la combustion des combustibles fossiles pour libérer l'énergie qu'ils contiennent émet du CO₂ et d'autres sous-produits nocifs. Depuis le début de la révolution industrielle, les émissions mondiales annuelles de CO₂ ont augmenté d'année en année, atteignant un niveau record de 36.8 gigatonnes en 2022, qui devrait être dépassé en 2023 [1]. Il est désormais bien établi que la concentration de CO₂ dans l'atmosphère a un effet important sur le climat mondial en raison de l'effet de serre, et que la combustion continue des combustibles fossiles pour libérer leur énergie stockée a des conséquences catastrophiques pour l'environnement et ceux qui y vivent. Il est donc important d'exploiter de nouvelles ressources énergétiques.

Les investissements mondiaux dans les énergies renouvelables ont dépassé ceux dans les combustibles fossiles pour la première fois en 2016 [2]. Toutefois, l'objectif d'atteindre une émission carbone nulle semble encore éloigné. Pour le réaliser, trois actions majeures doivent être mises en œuvre. D'abord, il est nécessaire de décarboniser intégralement l'approvisionnement mondial en électricité en ayant recours aux énergies renouvelables. En second lieu, toutes les activités polluantes qui peuvent être alimentées par de l'électricité verte doivent l'être. Par exemple, mettre en œuvre l'électricité pour le chauffage des bâtiments et favoriser les déplacements grâce à une utilisation accrue de véhicules électriques. En troisième lieu, les domaines économiques qui ne peuvent se passer d'énergie renouvelable doivent explorer des solutions énergétiques non polluantes ou se tourner vers la capture du carbone en dernier recours. L'emploi de cellules photovoltaïques sera essentiel pour la réalisation de ces actions.

Les composés chalcopyrite cristallisent dans la structure tétragonale avec le groupe d'espace $I\bar{4}2d$ présentent un intérêt considérable, principalement en raison de leurs propriétés électroniques, optiques et thermoélectriques remarquables [3]. Ces propriétés les rendent très polyvalentes, ce qui permet leur utilisation dans divers domaines technologiques, notamment les détecteurs photovoltaïques, les cellules solaires à jonctions multiples, les diodes électroluminescentes (LED) [4,5]. De plus, leurs bandes interdites ajustables en font d'excellents candidats pour les détecteurs infrarouges, ouvrant la voie à leur utilisation dans les applications optoélectroniques et de récupération d'énergie. En particulier, les chalcopyrites à

base de pnictide II-IV-V₂ comme le ZnGeAs₂ et le ZnSiAs₂ se distinguent par leurs propriétés électroniques et optiques favorables. Leur capacité à bonne conductivité électronique et une faible conductivité thermique renforce encore leur potentiel pour les applications thermoélectriques, en particulier dans les systèmes de conversion d'énergie et de récupération de chaleur résiduelle. Des progrès significatifs ont été réalisés dans l'étude de ces matériaux grâce à des approches à la fois expérimentales et théoriques. Sur le plan expérimental, les propriétés structurales et optoélectroniques du ZnGeAs₂ ont été étudiées par Drahoukoupil et al. [6], Solomon et al. [7], tandis que des composés apparentés tels que ZnSiAs₂, ZnGeP₂ et CdGeP₂ ont été étudiés par Masumoto et al. [8]. Sur le plan théorique, des calculs de premier principes ont été utilisés pour étudier différents propriétés tels que les propriétés électroniques, élastiques et optiques pour ces composés, de plus le ZnGeAs₂ ayant été étudié par Aditi et al. [9]. De plus lorsque deux composés ou plus sont mélangés, les solutions solides obtenues, appelées alliages. La formation d'alliages entraîne une modification de leurs propriétés physiques, qui deviennent soit intermédiaires, soit totalement différentes de celles des composés d'origine. Il s'agit donc de l'un des procédés les plus efficaces et les plus simples pour créer des nouveaux matériaux. A titre d'exemple N TAGUIDA et al. [10] ont été étudier les propriétés structurales, électroniques et thermiques du CdSiP₂, du CdSnP₂ et de leurs cristaux mixtes CdSi_{1-x}Sn_xP₂, ils ont trouvé que la largeur de la bande interdite diminue avec l'augmentation de la concentration en Sn. De même, Mouacher et al. [11] ont explorée les propriétés structurales, électroniques et optiques pour les alliages AgGa_{1-x}Tl_xS₂, démontrant qu'ils sont des matériaux très prometteurs pour les applications optoélectroniques et photovoltaïques. Malgré ces progrès, le comportement thermoélectrique, qui est crucial pour optimiser les matériaux destinés à la production d'énergie, n'a pas été largement exploré pour ces composés et leurs alliages.

Notre objectif dans cette thèse est l'étude des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermoélectriques des semi-conducteurs ternaires de type II-IV-V₂ (ZnGeAs₂, ZnGeP₂, ZnSiAs₂, ZnSiP₂) et leurs alliages quaternaires ZnGe_{1-x}Si_xAs₂ et ZnGe_{1-x}Si_xP₂ pour (x = 0.25, 0.5, 0.75) dans la structure chalcopyrite en utilisant l'approche des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel complet (FP-LAPW) implémenté dans le code de simulation WIEN2K [12,13]. Pour cela nous avons structuré cette thèse comme suit : après une brève introduction générale, le premier chapitre fournit un aperçu complet sur la photovoltaïque et les cellules photovoltaïques pour l'optoélectronique, la thermoélectricité et les chalcopyrites en tant que nouveaux matériaux thermoélectriques à haute performance. Le deuxième chapitre est

consacré aux cadres théoriques et comprend deux sections. La première porte sur la (DFT) [14,15] et décrit comment l'équation de Schrödinger pour des systèmes à plusieurs corps a été résolu approximativement à travers de nombreuses approximations. Ensuite la méthode (FP-LAPW) implémenter dans le code WIEN2K. Le dernier chapitre présente les résultats et les discussions concernant les propriétés structurales, électroniques, optiques et thermoélectriques des alliages semiconducteurs dans la structure chalcopyrite. Enfin, en termine par une conclusion générale résume les résultats principaux obtenus dans cette étude.

Références

- [1] International Energy Agency, CO₂ Emissions in 2023, IEA, 2024.
- [2] I. International Energy Agency, World Energy Outlook 2023, IEA, 2023.
- [3] B. R. Pamplin, T. Kiyosawa, and K. Masumoto, Progress in Crystal Growth and Characterization **1**, 331 (1979).
- [4] G. Xing and B. Chen, Nanomaterials **15**, 147 (2025).
- [5] A. Shahzada, M. Kashifa, A. ur-Rehman, K. Kamran, S. Ghanic, M. S. Shifad, and M. Yaseenb, CL **18**, 797 (2021).
- [6] J. Drahekoupil, I. Drbohlav, J. Harák, M. Polčík, and A. Šimůnek, Solid State Communications **103**, 303 (1997).
- [7] G. S. Solomon, J. B. Posthill, and M. L. Timmons, MRS Proc. **144**, 61 (1988).
- [8] K. Masumoto, S. Isomura, and W. Goto, Journal of Physics and Chemistry of Solids **27**, 1939 (1966).
- [9] A. Gaur, K. Khan, U. Ahuja, J. Sahariya, and A. Soni, *Optoelectronic Investigations of ZnGeAs₂: A First Principle TB-mBJ Approximation* (Jodhpur, India, 2020), p. 030368.
- [10] N. Taguida, S. Benlamari, M. Gasmi, F. Chouit, H. Meradji, S. Ghemid, Z. Chouahda, R. Khenata, S. A. Tahir, and R. Ahmed, Bull Mater Sci **47**, 232 (2024).
- [11] R. Mouacher, T. Seddik, B. Rezini, B. U. Haq, M. Batouche, G. Uğur, S. Uğur, and A. Belfedal, Journal of Solid State Chemistry **309**, 122996 (2022).
- [12] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, An Augmented Plane Wave+ Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties **60**, 155 (2001).
- [13] P. Blaha, K. Schwarz, F. Tran, R. Laskowski, G. K. H. Madsen, and L. D. Marks, The Journal of Chemical Physics **152**, 074101 (2020).
- [14] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- [15] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).

Chapitre I :

Généralités

I.1 La photovoltaïque et les cellules photovoltaïques

Le phénomène photovoltaïque a été mis en évidence en 1839, lorsque A. Becquerel, un physicien français [1], a réussi à produire une tension électrique en soumettant une électrode d'argent à un électrolyte. En 1873, W. Smith [2] a démontré l'existence du phénomène de conductivité dans le sélénium. Quatre ans plus tard, les chercheurs W.G. Adams et R.E. Day [3] ont démontré l'effet photovoltaïque associé au sélénium. Des années plus tard, la recherche a abouti à l'élaboration des cellules photovoltaïques et notamment à l'optimisation de leurs performances. Effectivement, c'est en 1954 que D.M. Chapin et ses collègues ont réussi à produire la première cellule solaire monocristalline en silicium avec un rendement de 6 % aux États-Unis [4].

Une cellule photovoltaïque, aussi appelée cellule solaire, est un dispositif électronique qui produit de l'électricité lorsqu'il est exposé à la lumière. Le phénomène est dû à l'effet photovoltaïque. Le courant généré dépend de la lumière incidente, la cellule photovoltaïque génère un courant continu à l'aide de matériaux semi-conducteurs, permettent tout de même aux électrons de produire du courant. Le silicium a été le matériau de choix pour la production de cellules photovoltaïques pendant des décennies. Néanmoins, l'exigence d'améliorer leur efficacité et leur coût a orienté l'investigation vers de nouveaux matériaux, notamment les semi-conducteurs binaires, ternaire et quaternaires. Ces matériaux présentent des propriétés distinctives, comme leurs bandes interdites ajustable et leur mobilité élevée des porteurs. Ces caractéristiques font d'eux des candidats idéaux pour optimiser les performances des dispositifs photovoltaïques.

I.2 Les semi-conducteurs S-C

Les matériaux appelés semi-conducteurs se caractérisent par une résistance intermédiaire entre les conducteurs et les isolants ; les valeurs correspondantes se situent entre 10^{-5} et $10^6 \Omega.m$. La conductivité de ce type de matériau est assurée par les électrons et les trous de charge opposés. En d'autres termes les S-C sont une catégorie de matériaux dont la conductivité est intermédiaire entre celle des matériaux métalliques et celle des matériaux d'isolation. Il existe deux grandes catégories de semi-conducteurs [5] :

- **Les matériaux semi-conducteurs élémentaires** : Le groupe IV du tableau périodique contient des matériaux élémentaires, c'est-à-dire composés d'un seul type d'atome, tels

que le silicium et le germanium. Le silicium est l'élément le plus couramment utilisé dans les circuits intégrés.

- **Les matériaux semi-conducteurs composés** : Les composés à deux éléments (binaires), dont la plupart sont formés à partir de combinaisons spéciales d'éléments des groupes III et V. tels que l'arséniure de gallium (GaAs) ou le phosphure de gallium (GaP), sont formés en combinant un élément du groupe III et un élément du groupe V. Le semi-conducteur composé le plus courant est l'arséniure de gallium. Ses bonnes propriétés optiques le rendent utile dans les dispositifs optiques.

Nous pouvons également produire un semi-conducteur ternaire, c'est-à-dire à trois éléments. La proportion de l'élément ayant le numéro atomique le plus faible est indiquée par l'indice x dans l'exemple suivant : $Al_xGa_{1-x}As$. Il est également possible de créer des semi-conducteurs plus complexes, offrant ainsi davantage d'options en termes de caractéristiques des matériaux [5].

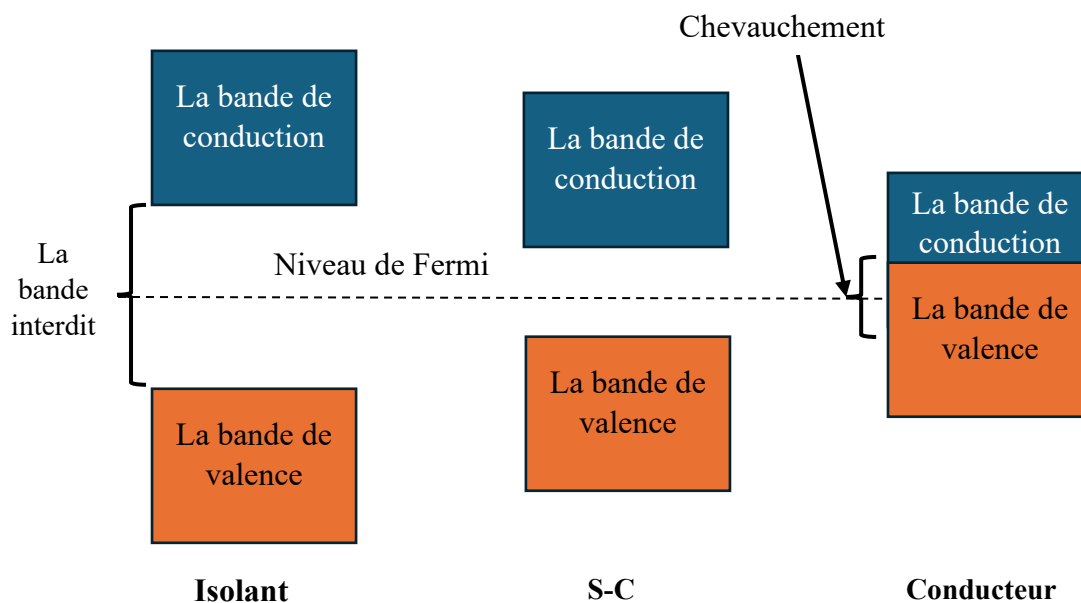


Figure I-1 : Schéma des bandes d'énergie (isolant/semi-conducteur/conducteur).

La figure I-2 présente le tableau périodique des éléments où les semi-conducteurs les plus courants du groupe III, IV et V sont mis en évidence.

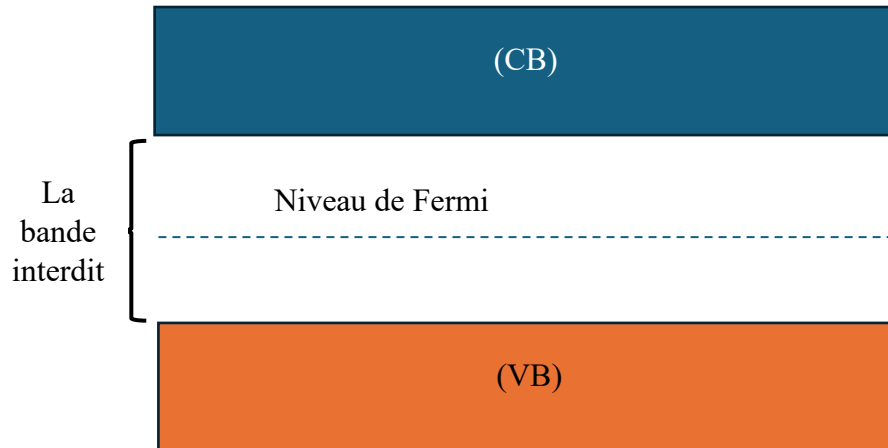


Figure I- 3 : Représentation d'un semi-conducteur intrinsèque.

I.2.1.2 Extrinsèques

En ajoutant des impuretés à un semi-conducteur intrinsèque (ajuster les concentrations des électrons et des trous par l'introduction d'une quantité ciblée de l'impureté), Ainsi, selon la concentration de charge majoritaire, nous aboutissons à un semi-conducteur extrinsèque, qui peut être de type p ou de type n. Le dopage est le procédé qui permet de réguler et d'améliorer ses caractéristiques électriques.

I.2.1.2.a Type P

Lorsqu'un semi-conducteur intrinsèque est dopé avec des éléments accepteurs qui ont trois électrons de valence, on obtient des semi-conducteurs de type P [7,8] comme illustré dans la figure I-4. Dans les semi-conducteurs de type P, l'inclusion des impuretés crée des trous, qui sont les porteurs de charge majoritaires et les électrons les porteurs de charge minoritaires.

Le bore, par exemple, possède une couche externe de trois électrons, mais lorsqu'il est inséré dans le réseau cristallin du silicium (Si), il va se retrouver avec 7 électrons sur sa couche externe. Lorsque le matériau dopé reçoit suffisamment d'énergie thermique, un électron de valence quitte son orbite pour compléter la configuration électronique de l'atome de bore, ce qui crée un trou dans le réseau cristallin.

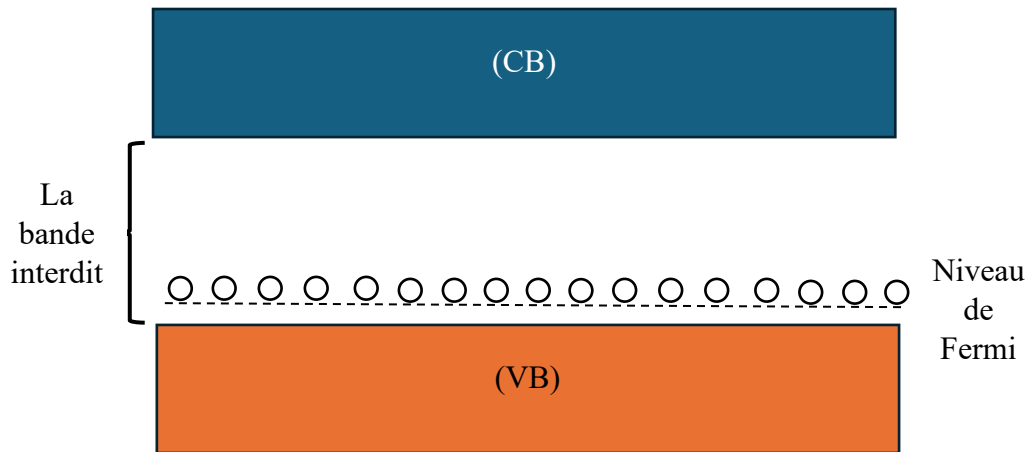


Figure I- 4 : Représentation d'un semi-conducteur extrinsèques (type P).

I.2.1.2.b Type N

Lorsque des donneurs à cinq électrons de valence dopent des semi-conducteurs intrinsèque, quatre d'entre eux établissent des liaisons covalentes avec le semi-conducteur intrinsèque, tandis que le cinquième électron reste libre [8]. La majorité des particules de ce type sont constituées d'électrons, tandis que la minorité est constituée de trous. Cinq électrons de valence se trouvent par exemple dans la couche externe de l'atome d'arsenic. Si l'énergie thermique est suffisamment élevée, l'un des électrons peut s'échapper de son orbite et entrer dans la (CB).

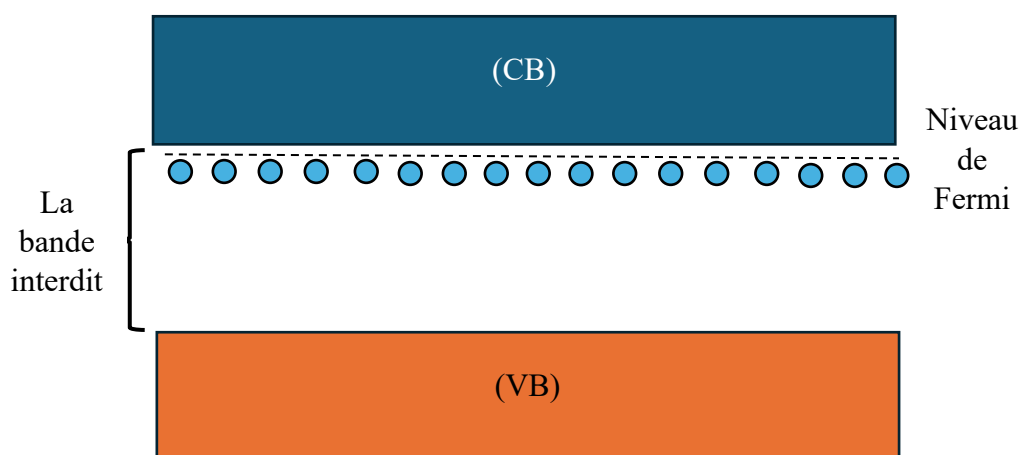


Figure I- 5 : Représentation d'un semi-conducteur extrinsèques (type N).

I.2.2 Structure de bandes d'un S-C

Le gap énergétique (E_g) et sa structure en fonction du vecteur d'onde sont des caractéristiques clés du matériau semi-conducteur et revêtent une importance fondamentale pour le fonctionnement de la cellule solaire [9]. Le gap énergétique représente la quantité minimale d'énergie requise pour déplacer un électron de la (VB) vers (CB), parfois appelé bande interdite, qui les sépare pour créer cette structure.

I.2.2.1 Gap direct

Dans les semi-conducteurs à bande interdite directe, un électron se déplace entre la (VB) et la (CB) via la conservation du vecteur d'onde, le maximum de la (VB) et le minimum de la (CB) étant situés au même endroit dans la zone de Brillouin. Les dispositifs optiques sont particulièrement bien adaptés aux semi-conducteurs à bande interdite directe en raison de leurs transitions électriques directes. La figure I-6 donne une représentation d'un semi-conducteur avec un gap direct.

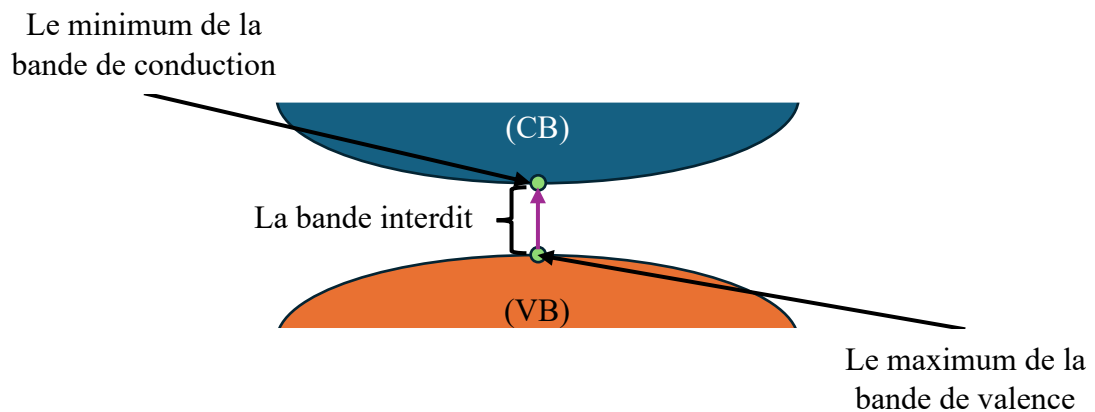


Figure I- 6 : Représentation d'un semi-conducteur avec un gap direct.

I.2.2.2 Gap indirect

Le minimum de la (CB) est déplacé d'un vecteur d'onde k par rapport au maximum de la (VB) dans la zone de Brillouin dans les S-C qui ont une bande interdite indirecte. La transition électronique se produit sans que le vecteur d'onde soit conservé lorsqu'un électron traverse la bande interdite. La figure I-7 donne une représentation schématique d'un semi-conducteur avec un gap indirect.

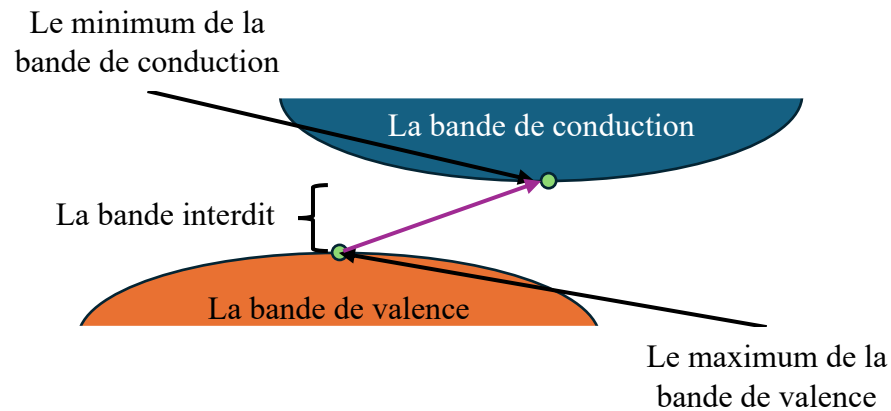


Figure I- 7 : Représentation d'un semi-conducteur avec un gap indirect.

I.3 La thermoélectricité

I.3.1 Historique

La première personne à avoir démontré l'effet thermoélectrique était Thomas Johann Seebeck en 1821 [10]. La première expérience a démontré qu'un courant électrique circulait entre deux métaux maintenus à des températures différentes. Par conséquent, la différence de température établie entre les deux extrémités des métaux différents était l'origine du courant électrique mesuré au circuit. La création d'un gradient de température à l'intérieur d'un matériau provoque le même phénomène que celui illustré à la figure I-8.

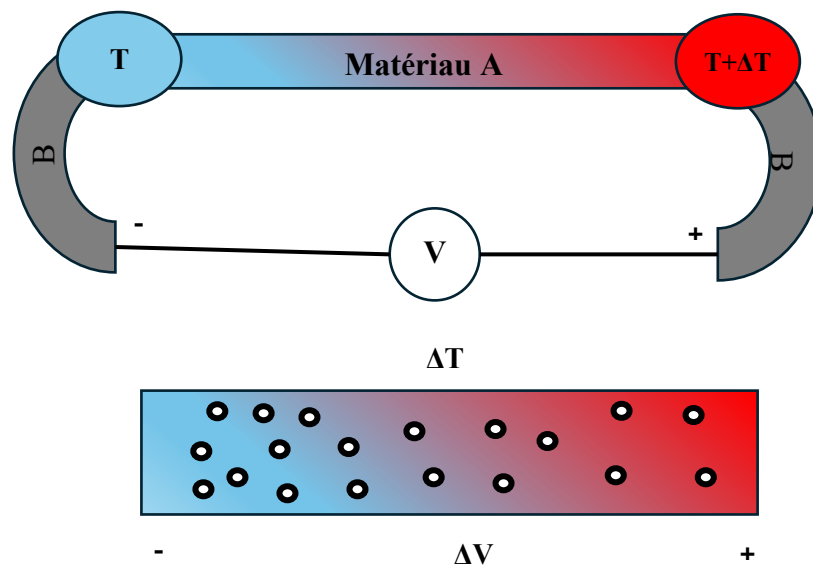


Figure I- 8 : Représentation schématique de l'effet Seebeck.

I.3.2 L'effet Seebeck

La différence de température ΔT entre les deux extrémités du circuit provoque une différence de potentiel ΔV , qui peut s'écrire comme suit :

$$\Delta V = S\Delta T \quad (\text{I} - 1)$$

Les porteurs de charge, qui peuvent être soit de type n, soit de type p, déterminent la direction du courant. Le signe du coefficient de Seebeck (S) indique le type de porteur, qui est positif pour les porteurs avec une prépondérance de trous et négatif pour les porteurs avec une prépondérance d'électrons.

I.3.3 L'effet Peltier

Jean Charles Peltier, physicien français, a démontré le phénomène qui allait finalement être appelé « effet Peltier » [11] après les premières observations de Seebeck. Il a découvert en 1834 que la chaleur est absorbée à une jonction et libérée à l'autre lorsqu'un courant électrique circule à travers la jonction de deux métaux. Le coefficient Peltier, parfois appelé (flux thermique \vec{q}), est le facteur de proportionnalité entre le courant transporté \vec{j} et la quantité de chaleur absorbée ou émise. Il s'écrit comme suit :

$$\vec{q} = \Pi \vec{j} \quad (\text{I} - 2)$$

À une telle jonction, la chaleur Peltier produite ou extraite par unité de temps $\frac{\partial Q}{\partial t}$ sera :

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = (\Pi_A - \Pi_B)I \quad (\text{I} - 3)$$

Avec

I : Le courant qui traverse le circuit.

Π_A et Π_B : Les coefficients Peltier des deux différents métaux dans le même circuit.

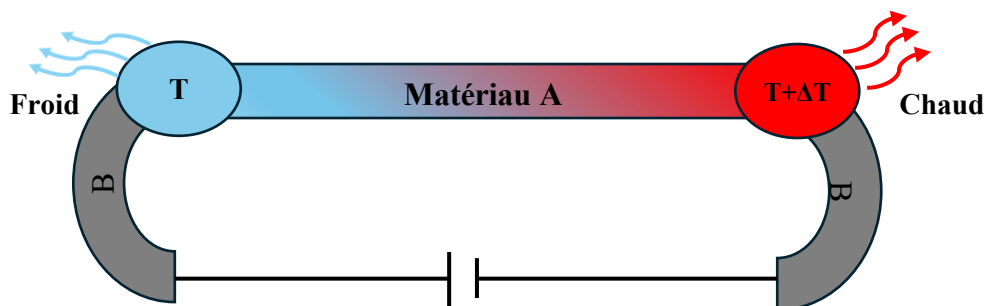


Figure I- 9 : Représentation de l'effet Peltier.

I.3.4 L'effet Thomson

Les deux effets mentionnés précédemment (Seebeck et Peltier) ont été corrélés en 1851 par William Thomson, plus tard connu sous le nom (Lord Kelvin), qui a apporté d'importantes contributions à la science de la thermoélectricité. Il a également introduit un troisième phénomène, connu sous le nom « effet Thomson » [12]. Il a prouvé que la chaleur pouvait circuler à travers un matériau homogène si un courant le traversait alors que le matériau était exposé à un gradient de température parallèle au courant. Ainsi, l'équation suivante peut être utilisée pour représenter le coefficient de Thomson :

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = -\tau \vec{j} \cdot \vec{\Delta t} \quad (\text{I} - 4)$$

Où le coefficient de Thomson est désigné par τ . Il a démontré la relation entre les trois coefficients contrôlant les effets mentionnés ci-dessus :

$$\Pi = ST \quad (\text{I} - 5)$$

$$\tau = T \frac{ds}{dT} \quad (\text{I} - 6)$$

Ces relations dites de Thomson montrent que la connaissance de l'un des trois coefficients nous permet de déterminer la valeur des deux autres. Généralement, le choix se porte sur le coefficient de Seebeck (S), car il est le plus facile à déterminer expérimentalement. Plus important encore, nous voyons qu'il y a un mécanisme physique derrière les trois effets (Seebeck, Peltier et Thomson) qui sont parfois regroupés sous le nom commun d'effets thermoélectriques.

I.3.5 Générateur thermoélectrique : Effet Seebeck

Un générateur thermoélectrique (TEG) utilise l'effet Seebeck pour créer un courant à partir d'une différence de température entre les deux côtés d'un dispositif reliés par des tiges composées de deux matériaux thermoélectriques : un semi-conducteur (type n) avec des électrons et un coefficient de Seebeck négatif, et un semi-conducteur (type p) avec des trous agissant comme porteurs de charge et un coefficient de Seebeck positif.

Lorsque des semi-conducteurs de type n et de type p sont assemblés à un matériau conducteur, comme illustré à la figure I-10, les couples distincts sont disposés électriquement en série pour créer un couple thermoélectrique. Les porteurs de charge libres (trous et électrons) diffusent du

chaud vers le froid lorsqu'un différentiel de température est introduit dans un dispositif thermoélectrique, créant un différentiel de tension (tension Seebeck) qui génère un courant.

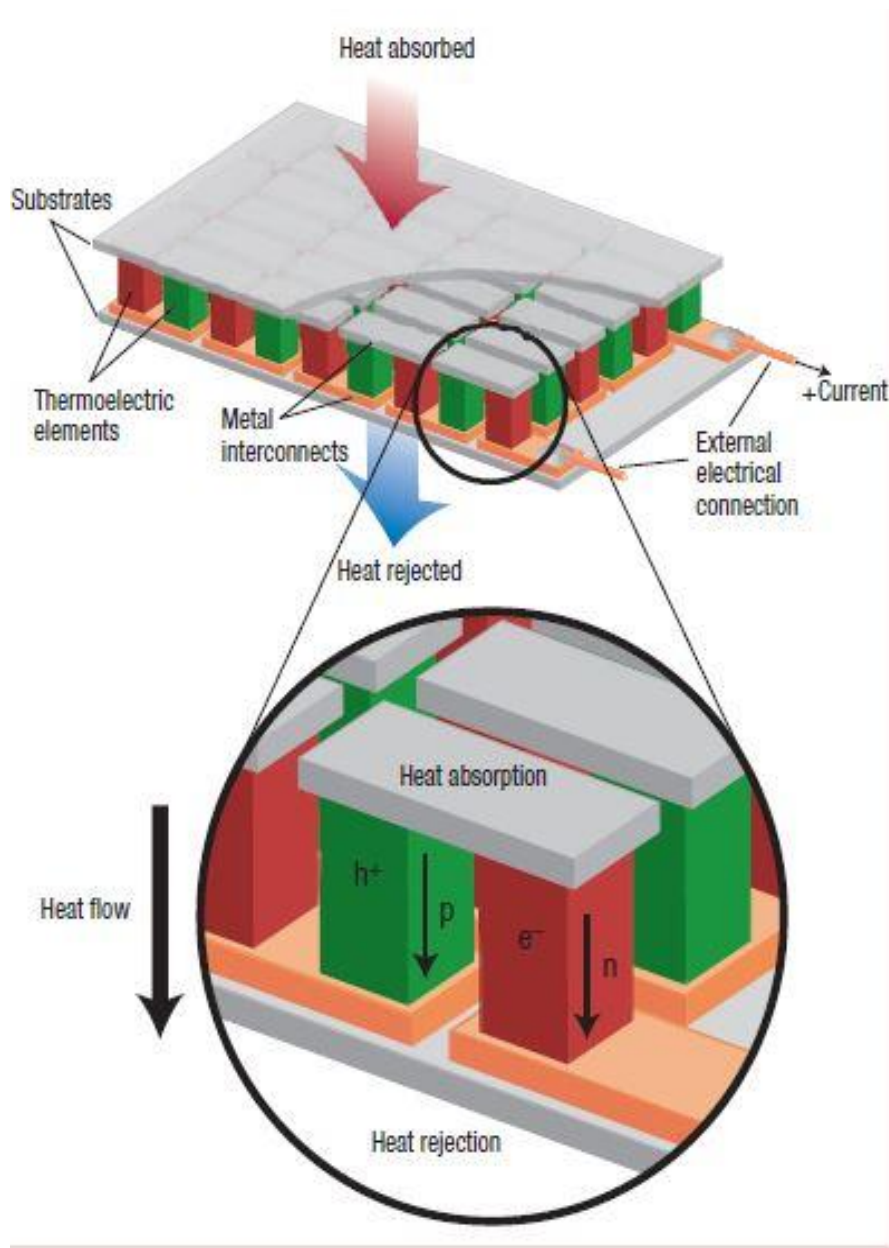


Figure I- 10 : Représentation d'un générateur thermoélectrique [13].

I.3.6 Coefficient de performance thermoélectrique : Facteur de mérite

Altenkirch a proposé en 1911 [14] le facteur de mérite thermoélectrique (ZT), qui sert à mesurer les performances thermoélectriques d'un dispositif et à évaluer le potentiel thermoélectrique d'un matériau. Avec le coefficient Seebeck, cette quantité inclut également la conductivité électrique (σ) et la conductivité thermique (K), qui est la somme de la partie électronique (K_e), qui représente la chaleur transférée par les porteurs de charge (tels que les

électrons ou les trous), et la partie cristalline (K_L), qui représente la chaleur transférée par les phonons (vibrations cristallines). Le ZT peut être déterminée à partir de l'équation (I – 7):

$$ZT = \frac{\sigma S^2}{K} T \quad (\text{I} - 7)$$

Pour maximiser le ZT , il sera crucial de choisir des matériaux possédant une conductivité électrique élevée et une conductivité thermique très faible. Généralement, ces deux paramètres évoluent de manière similaire, car dans la majorité des matériaux conducteurs, les porteurs de charge sont principalement responsables de la conduction thermique. Il est donc difficile de trouver des matériaux qui seraient simultanément d'excellents conducteurs électriques et faibles conducteurs thermiques. En général, on utilise le ZT sans dimension.

I.3.7 Interdépendance entre le coefficient de Seebeck (S) et la conductivité électrique (σ)

Comme le montre la figure I-11, il existe un lien entre ces paramètres et la concentration en porteurs à un impact direct sur chacun d'entre eux. Il existe une corrélation positive entre la conductivité électrique et la concentration en porteurs. Néanmoins, lorsque la conductivité thermique augmente, le coefficient de Seebeck diminue simultanément. C'est ce qu'indique le diagramme. Le paramètre ZT est le plus élevé dans une certaine intervalle de concentrations en porteurs (10^{19} à 10^{20} cm^{-3}), en particulier dans les semi-conducteurs fortement dopés [15].

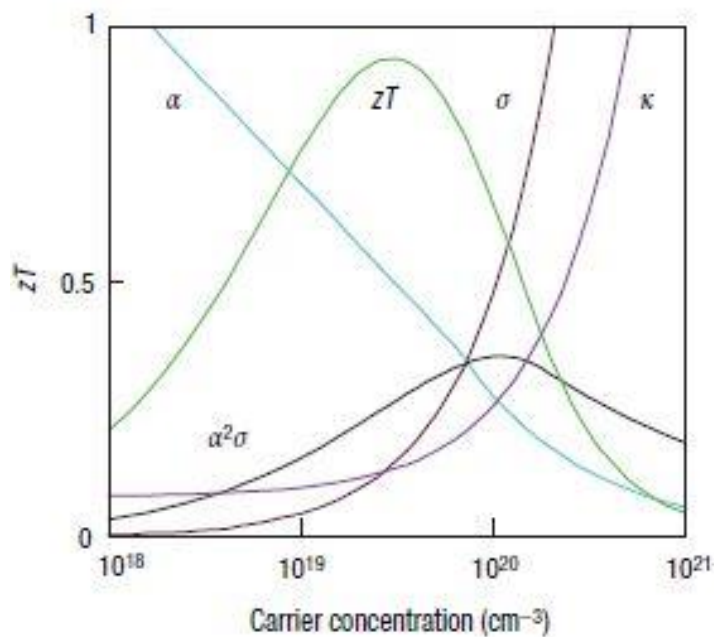


Figure I- 11 : Impact qualitatif de la concentration en porteurs n sur les paramètres clés du matériau : coefficient Seebeck, conductivité électrique, conductivité thermique et ZT [13].

I.4 Propriétés de transport

I.4.1 La conductivité électrique

La conductivité électrique (σ) est une mesure de la capacité d'un matériau à conduire un courant électrique (le déplacement d'une charge électrique) [16]. Pour tout matériau, la conductivité électrique peut être calculée en se basant sur l'équation ci-après [17] :

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = ne\mu \quad (\text{I} - 8)$$

L'unité dérivée SI correspond au Siemens par mètre (S/m). La conductivité électrique d'un matériau n'est pas constante, elle dépend de (T), pour un semi-conducteur, à température ambiante, la conductivité électrique peut varier de 10^{-6} à 10^4 S/m.

Où

ρ : La résistivité électrique.

e : Représente les porteurs de charge.

μ : La mobilité des porteurs.

À partir de l'équation (I – 8) on peut dire que pour obtenir une conductivité électrique élevée σ , une concentration élevée de porteurs de charge est nécessaire, ce qui a à son tour une influence inverse sur S .

La mobilité des porteurs de charge μ peut être exprimée comme suit :

$$\mu = \frac{e\tau}{m^*} \quad (\text{I} - 9)$$

Avec

τ : Le temps de relaxation, qui représente le temps moyen entre les collisions des porteurs.

m^* : La masse effective.

I.4.2 La conductivité thermique

La conductivité thermique d'un matériau est une grandeur physique qui caractérise sa capacité à conduire la chaleur. Elle permet de quantifier la facilité avec laquelle la chaleur se propage à travers ce matériau. Lorsqu'un matériau est soumis à un processus de conduction thermique, la chaleur se propage à travers celui-ci en se transférant d'une particule à une

autre [15]. Ce transfert de chaleur s'effectue principalement par le biais de vibrations du réseau cristallin et de l'échange d'énergie grâce aux électrons libres présents dans le matériau.

La conductivité thermique K est la somme de deux contributions [13]:

$$K = K_L + K_e \quad (\text{I} - 10)$$

Avec K_e et K_L sont les conductivités thermiques électroniques et de réseau.

La conductivité thermique d'un réseau cristallin et la conductivité thermique électronique peut s'écrire respectivement comme suit [13,15,18] :

$$K_L = \frac{1}{3} C_V v_s^2 \tau \quad (\text{I} - 11)$$

$$K_e = L \sigma T \quad (\text{I} - 12)$$

Où

C_V : La chaleur spécifique à volume constant.

v_s : La vitesse moyen des phonons.

τ : Le temp de relaxation des phonons.

σ : La conductivité électrique.

L : Représente le nombre de Lorentz.

I.4.3 Le coefficient de Seebeck (S)

La relation entre la concentration de porteurs n et le coefficient de Seebeck S peut être déterminée grâce à modèles de transport électronique. Le coefficient de Seebeck peut être exprimé par la relation suivante [13] :

$$S = \frac{8\pi^2 K_B^2}{3eh^2} m^* T \left(\frac{\pi}{3n} \right)^{2/3} \quad (\text{I} - 13)$$

Où

K_B : La constante de Boltzmann.

h : La constante de Planck.

T : La température.

n : La concentration des porteurs.

Ceci met en évidence la problématique liée à l'optimisation du ZT , étant donné que le (S) et (σ) montrent des corrélations inverses par rapport au nombre de porteurs de charge (équation (I – 13)). Par ailleurs, lorsque la densité de porteurs est importante, la conductivité électrique s'intensifie également, tandis que le coefficient Seebeck présente une valeur réduite.

I.5 Les matériaux thermoélectriques

Une diversité remarquable de matériaux présentant des propriétés thermoélectriques d'intérêt peut être observée, notamment les matériaux à base de tellure, les Skuttérudites, les oxydes, les alliages Si-Ge, les alliages de Heusler et les matériaux de type chalcopyrite. Les ordres de grandeur optimaux des principaux paramètres caractérisant un matériau thermoélectrique performant devraient se situer autour de $S \approx 100 \mu\text{V/K}$, $\rho \approx 10^{-5} \Omega\cdot\text{m}$ et $K \approx 1 \text{ W/m.K}$.

I.5.1 Les matériaux à base de tellure

Les Matériaux à base de tellure (PbTe et Bi_2Te_3) sont des matériaux thermoélectriques prometteurs qui ont été utilisés pendant les 50 dernières années. Ces matériaux présentent une faible valeur de (K) et un coefficient de Seebeck élevé à température ambiante. Le PbTe est un matériau thermoélectrique qui peut fonctionner efficacement à des températures moyennes ($327\text{-}527 \text{ }^\circ\text{C}$), Elle se cristallise selon la structure cubique de type NaCl , avec des atomes de Pb aux sites cationiques (0, 0, 0) et de Te aux sites anioniques (0.5, 0.5, 0.5). En raison de son gap énergétique ($E_g \approx 0.32 \text{ eV}$), il peut être dopé soit avec des dopants de type n, soit avec des dopants de type p. Le PbTe riche en (Pb) est un semi-conducteur de type n, tandis que le PbTe riche en (Te) est un semi-conducteur de type p [19].

I.5.2 Les Skuttérudites

Le terme « Skuttérudite » désigne le matériau CoAs_3 , découvert pour la première fois à Skutterud, en Norvège [20]. Le CoAs_3 présente une structure pérovskite de type AB_3 ($A = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$; $B = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$), avec des vides au centre. Les vides sont suffisamment grands pour accueillir de grands atomes métalliques afin de former des Skuttérudites remplies. L'atome de comblement peut prendre le rôle de donneur ou d'accepteur d'électrons, modifiant ainsi la concentration des électrons. De plus, ces atomes de remplissage peut diminuer la conductivité thermique du réseau [21]. Pour le CoSb_3 , les atomes de remplissage positionnés dans les vides transmettent leurs électrons de valence au CoSb_3 , ce qui transforme finalement le matériau en

un semi-conducteur fortement dopé. Il s'agit d'un système stable jusqu'à 874 °C. Par conséquent, cela convient aux applications thermoélectriques à haute température. C'est un semi-conducteur à bande interdite avec une largeur de bande de ($E_g \approx 0.57$ eV), (Le CoSb_3 riche en Co agit comme un semi-conducteur de type n, tandis que la phase riche en Sb agit comme un S-C de type p) [22,23].

I.5.3 Les alliages Si-Ge.

Les alliages Si-Ge sont des matériaux intermétalliques possédant des applications potentielles dans les dispositifs thermoélectriques. Ils ont une structure cubique. Le point de fusion de l'alliage Si-Ge est de 1350 °C, ce qui indique qu'il fonctionne à des températures élevées. L'inconvénient principal de ces alliages est leur conductivité thermique élevée [24]. L'incorporation de Ge dans la matrice de Si améliore la valeur du ZT grâce à la diminution de (K). Cette diminution peut être due à une diffusion accrue des phonons par les atomes de Ge, en raison de la répartition aléatoire des atomes de Si et Ge au sein de l'alliage [24]. Wang et ses collaborateurs ont réalisé la synthèse de poly cristaux Si-Ge à grain fin présentant une faible valeur de conductivité thermique (K), de l'ordre de (2.5-3 W/m.K), due à la diffusion des phonons [25].

I.5.4 Les Oxydes

Les oxydes présentent l'avantage d'une résistance élevée à la température et à l'oxydation, d'une grande abondance des éléments qui les composent. En raison de leur fort caractère ionique, ils ont longtemps été négligés en tant que matériaux thermoélectriques. Il y a une vingtaine d'années, I Terasaki et al ont suscité un regain d'intérêt, révélant une puissance thermoélectrique élevée et une faible résistivité électrique dans Na_xCoO_2 ($x \geq 0.5$) avec une résistivité faible à 300 K et un coefficient de Seebeck d'environ 100 $\mu\text{V/K}$ à 300 K, soit près de dix fois plus élevé que celui des métaux classiques [26].

I.5.5 Les matériaux de type chalcopyrite

Les chalcopyrites sont actuellement étudiées en tant que nouveaux matériaux thermoélectriques à haute performance, notamment les composés de chalcopyrite à base de cuivre et d'argent, tels que CuGaTe_2 , CuInTe_2 , et AgGaTe_2 , présenteraient une faible conductivité thermique du réseau K_L . Les alliages de type chalcopyrite $\text{Cu}_2\text{CdSnSe}_4$ et $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ présentent également d'excellentes performances thermoélectriques. En

particulier, le composé chalcopryrite CuGaTe_2 a un ZT extrêmement élevé de 1.4 à 950 K. Les composés de chalcopryrite I-III-VI₂ sont également de bons matériaux thermoélectriques [27].

I.5.6 Les alliages Heusler

Les alliages Heusler sont des matériaux thermoélectriques prometteurs. ils se caractérisent par trois réseaux (cfc) interconnectés chacun occupé par des atomes X, Y et Z, où X désigne un métal de transition, un métal noble ou un élément des terres rares (Ti, V etc...), Y un métal de transition ou un métal noble (Fe, Co, Ni) et Z un élément du bloc p tel que (Sb, Sn, Ga) [17]. Dans un alliage demi-Heusler, la formule XYZ s'applique, ce qui suggère la présence de lacune dans la structure. Avec trois sous-réseaux, chacun acceptant une gamme d'éléments variés, ces matériaux permettent une large gamme de changements dans différentes propriétés, qu'elles soient électroniques ou phononiques (peut entraîner la formation de bandes étroites, ce qui se traduit par une hybridation d'orbitales d et un caractère semi-conducteur) [28]. Des valeurs de ZT proches de l'unité ont été obtenues [17].

Tableau I- 1 : Différentes propriétés de quelque matériaux thermoélectriques [19,24,25,29–34].

Le matériaux	Coefficient de Seebeck ($\mu\text{V/K}$)	Conductivité électrique (S/cm)	Conductivité thermique (W/m.K)	Facteur de mérite
PbTe	-225	333	1.45	0.34
Tl_{0.02}Pb_{0.98}Te	325	172	1	1.5
CoSb₃	-120	400	10	0.017
Yb_{0.19}Co₄Sb₁₂	-220	1110	3.35	1.08
Si-Ge	-110	750	2.5	0.11
Si_{0.78}Ge_{0.2}	-242	561	4.2	0.93
Na_xCoO_{2-δ}	170	–	2.1	0.31
Hf_{0.5}Zr_{0.5}NiSn_{0.98}Sb_{0.02}	- 154	1500	3.9	0.72
Zr_{0.25}Hf_{0.75}NiSn	- 187	1110	2.6	1.1
CuGaTe₂	244	–	0.89	0.7

I.6 Les chalcopyrites

I.6.1 Historique

La structure tétragonale des chalcopyrites est assimilée à celle du minéral chalcopyrite (CuFeS_2), d'où son nom. En réalité, le terme « chalcopyrite », dérivé des mots grecs « chalkos » pour le cuivre et « pyros » pour le fer, a d'abord été utilisé pour décrire l'espèce et le minéral connu sous le nom de « sulfure de cuivre et de fer » [35].

Bien que Burdick et Ellis aient été les premiers à décrire la structure cristalline du CuFeS_2 en 1917 [36], la structure qu'ils ont proposée sur la base de la diffraction des rayons X s'est avérée erronée. En 1932, Pauling et Brockway ont fourni la première description précise de la structure du CuFeS_2 à l'aide de la DRX [37].

En tout début de la décennie 1950, Hahn et al, ont synthétisé et décrit la structure des premiers cristaux artificiels de type chalcopyrite I-III-IV₂ [38].

En 1954 [39], Goodman et Douglass ont été les premiers à aborder la question de la possibilité de la semi-conductivité du CuFeS_2 et ont réussi à mesurer une bande interdite de ($E_g=0.5$ eV). En outre, Goodman (1957) [40] a démontré que la substitution ordonnée des atomes du Groupe III dans les composés binaires III-V par des atomes des groupes II et IV permet d'obtenir de nouveaux composés chalcopyrites de type II-IV-V₂. Cette découverte ouvre offre de nouvelles perspectives de synthèse de matériaux semi-conducteurs. Par la suite, ces matériaux de type I-III-VI₂ et II-IV-V₂ ont été présentés sous l'appellation de semi-conducteurs de type chalcopyrite.

I.6.2 La structure chalcopyrite

Il existe une relation proche entre la structure cristalline zinc-blende des semi-conducteurs et la structure cristalline des semi-conducteurs de type chalcopyrite ABC_2 (groupe d'espace $I\bar{4}2d$, numéro 122). Cependant, deux espèces cationiques (A et B) sont présentes dans un arrangement ordonné sur le sous-réseau cationique habituel. En conséquence, chaque anion C a deux cations A et deux cations B comme voisins les plus proches, ce qui conduit à une distorsion tétragonale rompant la symétrie. La maille élémentaire conventionnelle des chalcopyrites est donc le double de la maille élémentaire conventionnelle du zinc-blende, avec deux de ces dernières empilées ensemble et ($c = 2a$). De plus, l'anion occupe généralement une position d'équilibre plus proche d'une paire de cations que de l'autre (les longueurs de liaison sont inégales). Par conséquent, les chalcopyrite ABC_2 peuvent être caractérisées par trois paramètres structurales : les constantes de réseau (a et c) et le déplacement de l'anion μ . Le

paramètre μ représente le déplacement de C par rapport à son site idéal [41]. Les vecteurs unitaires de la maille élémentaire de la chalcopyrite sont $(a, 0, 0)$, $(0, a, 0)$, $(a/2, a/2, c/2)$ [42].

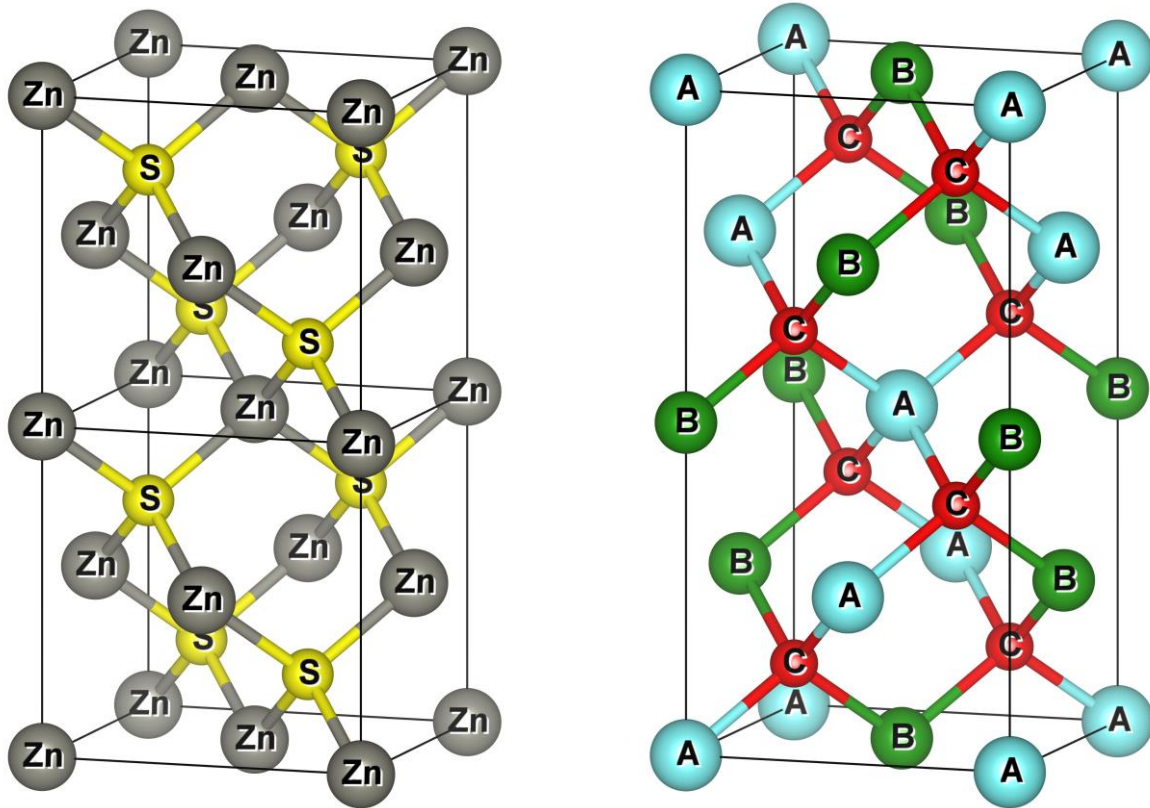


Figure I-12 : La structure chalcopyrite comparée à celle de la sphalérite (ou zinc-blende).

I.6.3 Les caractéristiques des chalcopyrites

Les chalcopyrites ont attiré une grande attention du fait de leurs propriétés structurales, électroniques, optiques et thermoélectriques. Ce composé a fait l'objet de nombreuses études tant théoriques qu'expérimentales.

Propriétés Thermiques : Les températures de fusion de cette catégorie de matériaux sont considérablement élevées, ce qui témoigne de leur remarquable stabilité thermique et de leur capacité à être employés dans des conditions où la chaleur est intense. Cette caractéristique les rend particulièrement adaptés pour des applications nécessitant une résistance aux températures élevées. En outre, il convient de noter que ces matériaux présentent une conductivité thermique élevée, mesurée à 0.04 W/cm.K pour le CdGeAs_2 selon la référence [43]. Cette caractéristique les rend particulièrement attrayants pour les applications nécessitant un transfert de chaleur

optimal. En plus de posséder des propriétés thermiques intéressantes, il a été observé que ces matériaux présentent un potentiel remarquable pour être utilisés dans des applications thermoélectriques (TE). En effet, ils se distinguent par leur capacité à allier des facteurs de puissance (PF) élevés à une faible conductivité thermique du réseau cristallin K_L . L'association singulière de ces caractéristiques particulières joue un rôle essentiel dans le processus de transformation de l'énergie thermique en énergie électrique, ce qui a pour effet d'accroître leur coefficient de performance (ZT) ainsi que leur rendement global en matière de thermoélectricité [44].

Aspects environnementaux: Ces substances ne sont pas toxiques et sont compatibles avec l'environnement, les rendant sûres et durables pour une utilisation dans les domaines environnementaux et énergétiques [45–47].

Propriétés optiques : Ces matériaux présentent un coefficient d'absorption optique élevé ($\sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$), ce qui permet une absorption et une conversion efficaces de la lumière [48–50]. Ils possèdent également une constante diélectrique élevée, ce qui améliore leurs performances optoélectroniques. De plus, le ZnGeAs_2 partage plusieurs caractéristiques avec les composés III-V, telles que des liaisons covalentes fortes et de faibles masses effectives électron-trou, qui améliorent la dynamique des porteurs de charge et réduisent les pertes d'énergie, ce qui en fait un candidat prometteur pour des applications optoélectroniques et photovoltaïques avancées [51].

Propriétés électroniques : Ces matériaux se caractérisent par une largeur de bande interdite remarquable, ce qui les rend particulièrement appropriés pour un éventail d'applications optoélectroniques et photovoltaïques. De plus, ils peuvent présenter des types p et n [46,47], Cela offre donc une grande facilité dans la conception des dispositifs et un transport efficace des charges dans les technologies thermoélectriques et semi-conductrices.

Le tableau I-2 récapitule les différentes propriétés de quelques semi-conducteurs de type chalcopyrite tel que les paramètres réseau en (\AA), la densité (g cm^{-3}), la température de fusion (K) et la largeur de la bande interdite (eV).

Tableau I- 2 : Différentes propriétés de quelque semi-conducteur de type chalcopyrite [52,53].

Composé	Les paramètres réseau (Å)			La densité (g cm ⁻³)	La température de fusion (K)	Eg (eV)
	a	c	c/a			
CuInSe₂	5.782	11.62	2.010	5.77	1259	0.95
CuInS₂	5.52	11.08	2.01	4.74	1270-1320	1.54
CdGeP₂	5.740	10.776	1.878	4.48	1060-1073	1.8
CdSiP₂	5.679	10.431	1.836	3.97	1390-1470	2.2
CdGeAs₂	5.943	11.220	1.888	5.6	943	0.53
CdSnAs₂	6.089	11.925	1.957	5.71	868-880	0.26

I.6.4 Les applications technologiques

Grâce à leurs caractéristiques structurales, électroniques, optiques et thermiques exceptionnelles, les chalcopyrites se révèlent être des matériaux prometteurs dans divers domaines et applications. Ces dernières peuvent être modifiées par substitution ou dopage afin d'acquérir des caractéristiques spécifiques répondant aux besoins de diverses technologies innovantes.

- **Technologies photovoltaïques à haut rendement:** Ils ont été intégrés avec succès dans des cellules solaires à couche mince, atteignant des rendements de conversion énergétique équivalents à ceux des cellules traditionnelles en silicium cristallin (c-Si) [54].
- **Développement avancé des dispositifs:** Ils sont largement utilisés dans les dispositifs électro-optiques, les diodes électroluminescentes (LED) et l'industrie microélectronique [49,55,56].
- **Le domaine de la spintronique:** Leurs caractéristiques uniques ont ouvert de nouvelles possibilités dans le développement des dispositifs spintroniques [48].

- **Applications d'imagerie et de détection:** Leur forte interaction lumière-matière et leur réponse optique variable les rendent adaptés à l'imagerie vidéo et biomédicale, aux communications optiques, à la vision de nuit et à la détection de mouvement [51].
- **Applications infrarouges (IR):** Elles sont particulièrement prometteuses pour les technologies basées sur l'IR [49].
- **Sources laser adaptables:** Leur capacité à produire un rayon laser réglable dans le proche infrarouge les rend idéaux pour les lasers de nouvelle génération utilisés dans les télécommunications, la spectroscopie et les diagnostics médicaux [49].
- **Applications thermoélectriques:** Ils sont également utilisés dans la fabrication de dispositifs thermoélectriques à haut performance [44,55].

Références

- [1] E. Becquerel, *Ann. Phys.* **124**, 540 (1839).
- [2] W. Smith, *Nature* **7**, 361 (1873).
- [3] *Proc. R. Soc. Lond.* **25**, 113 (1877).
- [4] D. M. Chapin, C. S. Fuller, and G. L. Pearson, *J. Appl. Phys.* **25**, 676 (1954).
- [5] D. A. Neamen, *Semiconductor Physics and Devices: Basic Principles*, 4. ed (McGraw-Hill, New York, NY, 2012).
- [6] T. Işık, *Solar Cells Review*, IŞIK UNIVERSITY, 2015.
- [7] Y. M. Poplavko, in *Electronic Materials* (Elsevier, 2019), pp. 409–508.
- [8] A. A. Bayod-Rújula, in *Solar Hydrogen Production* (Elsevier, 2019), pp. 237–295.
- [9] T. Markvart and L. Castañer, in *McEvoy's Handbook of Photovoltaics* (Elsevier, 2018), pp. 29–57.
- [10] T. J. Seebeck and Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin, *Ueber Den Magnetismus Der Galvanischen Kette* (1822).
- [11] J. C. A. Peltier, *Ann. Chim* **55**, 371 (1834).
- [12] W. Thomson, *Proc Roy Soc* 91 (1851).
- [13] G. J. Snyder and E. S. Toberer, *Nat. Mater.* **7**, 105 (2008).
- [14] E. Altenkirch, *Ph_vs* **2**, 920 (1911).
- [15] C. Gayner and K. K. Kar, *Prog. Mater. Sci.* **83**, 330 (2016).
- [16] M. Sakr and S. Liu, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **39**, 262 (2014).
- [17] E. Maciá, editor, *Thermoelectric Materials: Advances and Applications* (Pan Stanford, Boca Raton, Fla, 2015).
- [18] T. M. Tritt, *Annu. Rev. Mater. Res.* **41**, 433 (2011).
- [19] J. P. Heremans, V. Jovovic, E. S. Toberer, A. Saramat, K. Kurosaki, A. Charoenphakdee, S. Yamanaka, and G. J. Snyder, *Science* **321**, 554 (2008).
- [20] G. S. Nolas, D. T. Morelli, and T. M. Tritt, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **29**, 89 (1999).
- [21] J. R. Sootsman, D. Y. Chung, and M. G. Kanatzidis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, 8616 (2009).
- [22] J. Leszczynski, K. T. Wojciechowski, and A. L. Malecki, *J. Therm. Anal. Calorim.* **105**, 211 (2011).
- [23] W.-S. Liu, B.-P. Zhang, J.-F. Li, and L.-D. Zhao, *J. Phys. Appl. Phys.* **40**, 6784 (2007).
- [24] C. B. Vining, in *CRC Handbook of Thermoelectrics* (CRC Press, 2018), pp. 329–338.

- [25] X. W. Wang, H. Lee, Y. C. Lan, G. H. Zhu, G. Joshi, D. Z. Wang, J. Yang, A. J. Muto, M. Y. Tang, J. Klatsky, S. Song, M. S. Dresselhaus, G. Chen, and Z. F. Ren, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 193121 (2008).
- [26] I. Terasaki, Y. Sasago, and K. Uchinokura, *Phys. Rev. B* **56**, R12685 (1997).
- [27] A. Nomura, S. Choi, M. Ishimaru, A. Kosuga, T. Chasapis, S. Ohno, G. J. Snyder, Y. Ohishi, H. Muta, S. Yamanaka, and K. Kurosaki, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 43682 (2018).
- [28] T. Graf, C. Felser, and S. S. P. Parkin, *Prog. Solid State Chem.* **39**, 1 (2011).
- [29] J. Q. Li, S. P. Li, Q. B. Wang, L. Wang, F. S. Liu, and W. Q. Ao, *J. Electron. Mater.* **40**, 2063 (2011).
- [30] G. S. Nolas, M. Kaeser, R. T. Littleton, and T. M. Tritt, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 1855 (2000).
- [31] K. Fujita, T. Mochida, and K. Nakamura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, 4644 (2001).
- [32] C. Yu, T.-J. Zhu, R.-Z. Shi, Y. Zhang, X.-B. Zhao, and J. He, *Acta Mater.* **57**, 2757 (2009).
- [33] A. Bhardwaj, D. K. Misra, J. J. Pulikkotil, S. Auluck, A. Dhar, and R. C. Budhani, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 133103 (2012).
- [34] T. Plirdpring, K. Kurosaki, A. Kosuga, T. Day, S. Firdosy, V. Ravi, G. J. Snyder, A. Harnwungmoung, T. Sugahara, Y. Ohishi, H. Muta, and S. Yamanaka, *Adv. Mater.* **24**, 3622 (2012).
- [35] B. Prameena, G. Anbalagan, S. Gunasekaran, G. R. Ramkumaar, and B. Gowtham, *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* **122**, 348 (2014).
- [36] C. L. Burdick and J. H. Ellis, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **3**, 644 (1917).
- [37] L. Pauling and L. O. Brockway, *Z. Für Krist. - Cryst. Mater.* **82**, 188 (1932).
- [38] H. Hahn, G. Frank, W. Klingler, A. Meyer, and G. Störger, *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **271**, 153 (1953).
- [39] C. H. L. Goodman and R. W. Douglas, *Physica* **20**, 1107 (1954).
- [40] C. H. L. Goodman, *Nature* **179**, 828 (1957).
- [41] N. Kim, P. P. Martin, A. A. Rockett, and E. Ertekin, *Phys. Rev. B* **93**, 165202 (2016).
- [42] P. Palacios, I. Aguilera, and P. Wahnón, *Thin Solid Films* **516**, 7070 (2008).
- [43] S. Xue, J. Ning, B. Zhang, Q. Wu, F. Zhang, and W. Zhang, *Coatings* **12**, 1778 (2022).
- [44] W. Xiong, Z. Xia, Z. Han, D. Yao, and J. He, *ArXiv Prepr. ArXiv250808988* (2025).
- [45] K. Khan, A. Gaur, U. Ahuja, A. Soni, and J. Sahariya, *Optik* **208**, 164570 (2020).

- [46] A. D. Martinez, E. L. Warren, P. Gorai, K. A. Borup, D. Kuciauskas, P. C. Dippo, B. R. Ortiz, R. T. Macaluso, S. D. Nguyen, A. L. Greenaway, S. W. Boettcher, A. G. Norman, V. Stevanović, E. S. Toberer, and A. C. Tamboli, *Energy Environ. Sci.* **9**, 1031 (2016).
- [47] J.-S. Kim and I.-H. Kim, *Materials* **17**, 5497 (2024).
- [48] B. Kocak and Y. O. Ciftci, *J. Mater. Res.* **31**, 1518 (2016).
- [49] F. Chiker, Z. Kebbab, R. Miloua, and N. Benramdane, *Solid State Commun.* **151**, 1568 (2011).
- [50] S. Shishodia, B. Chouchene, T. Gries, and R. Schneider, *Nanomaterials* **13**, 2889 (2023).
- [51] Md. A.-A. Arif, Md. A. H. Pappu, A. T. Abir, and J. Hossain, *Opt. Contin.* **4**, 1351 (2025).
- [52] B. R. Pamplin, T. Kiyosawa, and K. Masumoto, *Prog. Cryst. Growth Charact.* **1**, 331 (1979).
- [53] O. Madelung, *Semiconductors: Data Handbook* (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2004).
- [54] I. Bouzateur, H. Bennacer, M. A. Ouali, M. I. Ziane, M. Hadjab, and M. Ladjal, *Mater. Today Commun.* **34**, 105311 (2023).
- [55] A. Shahzada, M. Kashifa, A. ur-Rehman, K. Kamran, S. Ghanic, M. S. Shifad, and M. Yaseenb, *Chalcogenide Lett.* **18**, 797 (2021).
- [56] G. Xing and B. Chen, *Nanomaterials* **15**, 147 (2025).

Chapitre II :
Cadre
théorique

II.1 Introduction

En physique, l'investigation des caractéristiques des matériaux solides constitue un domaine spécifique appelé la physique de l'état solide. Cette discipline permet d'analyser et de comprendre le comportement des solides à l'échelle atomique et moléculaire. Pour ce faire, il est possible d'utiliser des méthodes théoriques avancées telles que les calculs *ab initio*, qui consistent à résoudre les équations fondamentales de la physique quantique pour prédire les propriétés des matériaux sans recourir à des données expérimentales préalables.

La théorie de la fonctionnelle de la densité, également connue sous le nom de DFT [1,2], est une théorie utilisée pour calculer la structure électronique des systèmes composés de plusieurs particules. Cette approche, qui appartient à la catégorie des méthodes *ab initio*, est largement utilisée en physique et en chimie pour étudier le comportement des électrons dans les systèmes complexes en reformulant le problème complexe de la mécanique quantique à plusieurs corps, en prenant en compte les interactions entre eux et en introduisant les approximations nécessaires pour simplifier les calculs, on parvient à le ramener à un problème plus simple impliquant un seul corps. Cette approche permet ensuite de résoudre ce problème de manière itérative, en traitant chaque corps individuellement pour obtenir des résultats précis.

Dans ce chapitre, nous nous concentrons sur la théorie fondamentale et la technique de simulation théorique appliquées dans cette étude. Tout d'abord, nous présentons la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) son histoire et son développement, ainsi que la méthode (LAPW). Nous commencerons par les principales approches de la DFT afin d'expliquer comment simplifier notre modèle et optimiser l'efficacité des calculs. Ensuite nous présentons la méthode (APW), ses améliorations, notamment la méthode des ondes planes augmentées linéarisées, les ondes planes augmentées avec orbitales locales (APW+LO) et le code de simulation WIEN2K.

II.2 L'équation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger, développée par le physicien autrichien Erwin Schrödinger, est une équation fondamentale en physique quantique. Cette équation mathématique est essentielle en physique computationnelle car elle permet de décrire de manière précise la fonction d'onde ou bien d'état d'un système quantique. Cette équation, connue sous le nom d'équation de Schrödinger, a été formulée pour la première fois en 1925, puis publiée l'année suivante en 1926 [3].

On peut formuler l'équation de Schrödinger indépendante du temps pour un système de N électrons interagissant comme ceci :

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

Où

H : L'hamiltonien des électrons interagissant dans un système à plusieurs corps.

Ψ : La fonction d'onde du système qui dépend des coordonnées spatiales de chacun des N électrons.

E : L'énergie totale.

L'opérateur hamiltonien H représente la somme des opérateurs d'énergie cinétique (T) et potentielle (V), qui peuvent être exprimés par :

$$H = T + V \quad (\text{II} - 2)$$

Où l'opérateur d'énergie cinétique (T) est la somme de l'énergie cinétique de chaque électron (T_e) et l'énergie cinétique des noyaux (T_n) tandis que l'opérateur d'énergie potentielle est la somme de (l'énergie d'interaction entre les électrons V_{ee} ou terme de Hartree V_H , le potentiel qui s'exerce sur chaque électron par les noyaux atomiques V_{ne} et l'énergie d'interaction entre les noyaux atomiques V_{nn}). Les termes équivalents sont :

$$T_e = - \sum_i \frac{\hbar^2 \Delta_i}{2m} \quad (\text{II} - 3)$$

$$T_n = - \sum_k \frac{\hbar^2 \Delta_k}{2M} \quad (\text{II} - 4)$$

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II} - 5)$$

$$V_{nn} = \frac{1}{2} \sum_{k \neq l} \frac{e^2 Z_k Z_l}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{R}_l|} \quad (\text{II} - 6)$$

$$V_{en} = - \sum_{i,k} \frac{e^2 Z_k}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{r}_i|} \quad (\text{II} - 7)$$

Avec

$\vec{r}_{i,j}, \vec{R}_{k,l}$: L'ensembles des coordonnées électroniques et ioniques avec les indices i, j et k, l représentant tous les électrons et les noyaux respectivement.

m et M : Les masses de l'électron et du noyau.

Z : Le numéro atomique.

e : La charge d'un électron.

\hbar : La constante de Planck h divisée par 2π .

Malgré le fait que l'équation (II – 1) pourrait être résolue avec précision pour l'atome d'hydrogène isolé dans l'exemple classique, il convient de noter que cette résolution exacte est rare et se limite souvent à des cas spécifiques, parfois en une seule dimension. En réalité, en raison de la complexité de notre fonction d'onde Ψ qui dépend de $3N_n+3N_e$ degrés de liberté, il est difficile de trouver une solution exacte de manière générale. En résumé, il est question du problème lié à la présence de plusieurs corps en interaction les uns avec les autres. Ce que nous pouvons espérer atteindre de manière optimale est de parvenir à obtenir une approximation satisfaisante la résolution de l'équation. Une grande partie de la physique du 20^{ème} siècle a été consacrée à cette tâche.

II.3 L'approche de Born-Oppenheimer

Le concept le plus simple dans le traitement des problèmes de mécanique quantique est l'approximation de Born-Oppenheimer [4]. Cette approximation repose sur la comparaison des masses des noyaux atomiques M , nettement plus élevées que la masse des électrons m et que nous pouvons donc négliger le terme d'énergie cinétique des noyaux T_n (dû à la faible vitesse des noyaux atomiques par rapport à la vitesse des électrons). Ainsi, l'hamiltonien après application de cette approximation devient :

$$H_e = - \sum_i \frac{\hbar^2 \Delta_i}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i,k} \frac{e^2 Z_k}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{r}_i|} \quad (\text{II} - 8)$$

L'équation de Schrödinger s'écrit sous la forme suivante :

$$\left(- \sum_i \frac{\hbar^2 \Delta_i}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i,k} \frac{e^2 Z_k}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{r}_i|} \right) \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (\text{II} - 9)$$

Bien que cette simplification par l'approche de Born-Oppenheimer, il reste difficile de résoudre l'équation (II – 9) en raison du trop grand nombre d'électrons dans le système. Pour simplifier les calculs, il faut recourir à d'autres approximations.

II.4 L'approche de Hartree-Fock

En 1928, Hartree a introduit la méthode de Hartree, également appelée méthode du champ auto cohérent, dans le but de simplifier la représentation de la fonction d'onde ainsi que le calcul de l'énergie des électrons et des noyaux [5]. Dans cette méthode, les mouvements des électrons sont approximativement indépendants, chaque état peut être décrit par la fonction d'état correspondante d'un seul électron et les états électroniques totaux sont obtenus en multipliant simplement toutes les fonctions d'onde d'un seul électron. En d'autres termes, la fonction d'onde d'un système à N électrons peut être traitée comme un système simplifié de N fonctions d'onde d'un seul électron :

$$\Psi(\vec{r}_i) = \prod_{i=1}^N \Psi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II} - 10)$$

En 1930, Slater [6] et Fock [7] ont fait observer que Hartree n'obéissait pas au principe d'antisymétrie de la fonction d'onde et ne tenait pas compte de la situation du spin. Ils ont alors proposé une méthode pour mieux décrire la fonction d'onde électronique d'un système, à savoir l'approche Hartree-Fock. Cette méthode considère les électrons comme des fermions, Autrement dit, il est impossible pour deux électrons d'exister simultanément dans le même état quantique, conformément au principe d'exclusion de Pauli. L'électron 1 occupe $\Psi_1(\vec{r})$ avec le spin α ; l'électron 2 occupe $\Psi_2(\vec{r})$ avec le spin β , et ainsi de suite. Pour satisfaire en même temps le principe d'antisymétrie, le déterminant de Slater [8] est utilisé pour représenter la fonction d'onde du système a N électrons comme suit :

$$\Psi(\vec{r}_i) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1) & \Psi_2(\vec{r}_1) & \cdots & \Psi_N(\vec{r}_1) \\ \Psi_1(\vec{r}_2) & \Psi_2(\vec{r}_2) & \cdots & \Psi_N(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_1(\vec{r}_N) & \Psi_2(\vec{r}_N) & \cdots & \Psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II} - 11)$$

Où les colonnes sont des fonctions d'onde simples et les lignes des coordonnées électroniques. Conformément à nos connaissances, le signe de l'équation (II – 11) change lorsque nous échangeons deux lignes ou deux colonnes, ce qui garantit le principe d'antisymétrie. En outre, l'équation (II – 11) nous assure également que deux électrons différents n'occuperont pas le

même état électronique en raison de deux lignes ou colonnes équivalentes entraînant la valeur zéro du déterminant. La solution de l'équation suivante correspond à la fonction d'onde H-F pour un électron :

$$\left\{ -\sum_i \frac{\hbar^2 \Delta_i}{2m_e} + V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_x(\vec{r}) \right\} \Psi_i(\vec{r}) = E \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II} - 12)$$

Avec

$V_x(\vec{r})$: Le terme d'échange.

$V_H(\vec{r})$: Le terme de Hartree.

Les effets de corrélation des électrons sont négligés dans la méthode Hartree-Fock, ce qui entraîne des écarts importants entre les résultats expérimentaux et les résultats des calculs. Par conséquent la méthode Hartree-Fock peut être remplacée par la théorie de la (DFT), qui peut prendre en compte les énergies d'échange et de corrélation.

II.5 La théorie de la fonctionnelle de la densité

En 1964, les physiciens Walter Kohn et Pierre Hohenberg [1] ont démontré, dans leur célèbre article scientifique, que la (DFT) constituait une approche théorique précise pour décrire avec exactitude le comportement des systèmes composés de multiples particules. Cette théorie s'applique non seulement aux systèmes de matière condensée d'électrons avec des noyaux fixes, mais elle peut également être étendue à tout système de particules en interaction dans un potentiel externe $V_{ext}(r)$. La théorie en question repose sur deux théorèmes fondamentaux qui ont été établis et qui constituent les piliers sur lesquels s'appuie l'ensemble du raisonnement et des démonstrations développés dans ce cadre théorique spécifique.

II.5.1 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

II.5.1.a Le 1^{er} théorème

La densité électronique à l'état fondamental $\rho_0(r)$ d'un système de particules en interaction dans un potentiel externe détermine de manière unique cette potentiel externe, En principe, tous les états, y compris l'état fondamental et les états excités des fonctions d'onde à corps multiples peuvent être calculés. Cela signifie que la densité électronique de l'état fondamental détermine de manière unique toutes les propriétés du système.

Preuve :

Supposons qu'il existe deux potentiels externes différents $V_{ext1}(r)$ et $V_{ext2}(r)$ qui diffèrent par plus d'une constante et conduisent à la même densité d'état fondamental $\rho_0(r)$. Les deux potentiels externes donneraient deux hamiltoniens différents, H et H' , qui ont la même densité d'état fondamental $\rho_0(r)$ mais auraient des fonctions d'onde d'état fondamental différentes,

$$\langle \Psi_1 | H | \Psi_1 \rangle = E_1 \quad (\text{II} - 13)$$

Ensuite

$$E_1 < \langle \Psi_2 | H | \Psi_2 \rangle = \langle \Psi_2 | H' + V_{ext1}(r) - V_{ext2}(r) | \Psi_2 \rangle \quad (\text{II} - 14)$$

$$\Rightarrow E_1 < E_2 + \int (V_{ext1}(r) - V_{ext2}(r)) \rho(r) dr \quad (\text{II} - 15)$$

Cela nous conduit à :

$$\Rightarrow E_2 < E_1 + \int (V_{ext2}(r) - V_{ext1}(r)) \rho(r) dr \quad (\text{II} - 16)$$

En additionnant les équations (II - 15) et (II - 16), on obtient :

$$E_1 + E_2 < E_2 + E_1 \quad (\text{II} - 17)$$

Par conséquent, deux potentiels externes différents $V_{ext}(r)$ ne peuvent donner lieu à la même densité d'état fondamental $\rho_0(r)$, c'est-à-dire que la densité d'état fondamental détermine le potentiel externe $V_{ext}(r)$.

II.5.1.b Le 2^{eme} théorème

Il existe une fonctionnelle universelle de la densité $F(\rho(r))$, indépendante du potentiel externe $V_{ext}(r)$, telle que la valeur minimale globale de la fonctionnelle universelle de l'énergie $E(\rho(r))$ est l'énergie exacte de l'état fondamental du système et que la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(r)$ minimise cette fonctionnelle. Ainsi, l'énergie et la densité exactes de l'état fondamental sont entièrement déterminées par la fonctionnelle $E(\rho(r))$.

$$E(\rho(r)) = F(\rho(r)) + \int V_{ext}(r) \rho(r) d^3(r) \quad (\text{II} - 18)$$

Bien que les théorèmes HK considèrent la densité des particules $\rho(r)$ comme la variable de base, il est toujours impossible de calculer une propriété quelconque d'un système car la

fonctionnelle universelle $F(\rho(r))$ est inconnue. Cette difficulté a été surmontée par Kohn et Sham [2] en 1965, qui ont proposé le célèbre théorème de Kohn-Sham qui permettent d'effectuer des calculs DFT.

II.5.2 Les équations de Kohn-Sham

En 1965, Kohn et Sham [2] ont donné des équations afin de tirer parti de la puissance de la DFT sans sacrifier la précision (c'est-à-dire en incluant les effets d'échange et de corrélation). Le concept dit que nous pouvons construire un système auxiliaire de particules n'interagissant pas, dans un potentiel effectif, qui a la même densité que notre système interagissant.

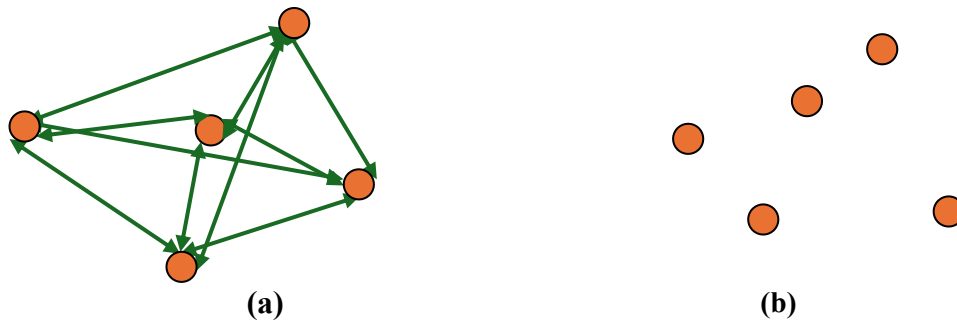


Figure II- 1 : Système réel (a), système auxiliaire de même densité (b).

La densité de ce système est exprimée comme suit :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(r)|^2 \quad (\text{II} - 19)$$

Qui est soumis à la condition de conservation :

$$\int \rho(r) dr = N \quad (\text{II} - 20)$$

Avec N le nombre d'électrons dans le système.

L'expression du potentiel effectif V_{eff} peut s'écrire comme suit :

$$V_{eff} = V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \quad (\text{II} - 21)$$

$V_{xc}(r)$ Le potentiel d'échange corrélation définie par :

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}(\rho(r))}{\delta(\rho(r))} \quad (\text{II} - 22)$$

Cela nous permet de reformuler l'inconnue $F(\rho(r))$ des théorèmes de HK en quelque chose de plus gérable :

$$F(\rho(r)) = T(\rho(r)) + E_H(\rho(r)) + E_{xc}(\rho(r)) \quad (\text{II} - 23)$$

Où

$T(\rho(r))$: L'énergie cinétique du système KS sans interaction.

$E_H(\rho(r))$: L'énergie de Hartree, qui est équivalente à l'interaction de Coulomb classique.

$E_{xc}(\rho(r))$: L'énergie d'échange corrélation (XC) qui est un terme défini pour prendre en compte l'écart énergétique entre un système KS et le système équivalent d'électrons en interaction totale.

L'équation KS peut être obtenue en utilisant les équations définies (II - 23) et (II - 18) pour donner :

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\Delta_i}{m_e} + V_{eff}(\rho(r)) \right\} \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(r) \quad (\text{II} - 24)$$

La fonctionnelle d'échange-corrélation exacte dans la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) est inconnue, car elle représente les interactions complexes entre plusieurs corps entre les électrons. Elle doit donc être approximée pour rendre les calculs DFT pratiques et réalisables sur le plan informatique. Plusieurs niveaux d'approximations ont été développés, tels que l'approximation de densité locale (LDA), l'approximation de gradient généralisé (GGA), la méta-GGA et les fonctionnelles hybrides. Chaque approximation améliore la précision en intégrant davantage d'informations sur la densité électronique et son comportement. Le choix de la fonctionnelle dépend de l'équilibre requis entre la précision et le coût de calcul pour le système étudié.

II.5.3 La fonctionnelles d'échange et de corrélation

Comme nous l'avons vu précédemment, la recherche de la fonction d'échange-corrélation exacte est le but ultime de la (DFT). Le succès de la DFT au cours des deux dernières décennies est principalement dû à l'émergence de $E_{xc}(\rho(r))$ approximatives de haute qualité,

et la nature approximative des $E_{xc}(\rho(r))$ explique également en partie les erreurs de la DFT dans les applications pratiques. Comme l'approximation de la densité locale (LDA) [9] et l'approximation du gradient généralisé (GGA) [10], toutes deux universellement reconnues dans les recherches modernes sur la DFT.

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

L'approche LDA [9] est simple : nous intégrons le système avec une énergie d'échange-corrélation XC équivalente à l'énergie d'un gaz d'électrons homogène de même densité en chaque point de l'espace. C'est ce que montre l'équation (II – 25) :

$$E_{xc}(\rho(r)) = E_{xc}^{LDA}(\rho(r)) = \int \rho(r)\mathcal{E}_x(\rho(r))dr + \int \rho(r)\mathcal{E}_c(\rho(r))dr \quad (\text{II} - 25)$$

Où $\mathcal{E}_x(\rho(r))$ et $\mathcal{E}_c(\rho(r))$ sont l'énergie d'échange et l'énergie de corrélation pour un particule dans un gaz d'électrons uniforme.

II.5.3.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA)

LDA a tendance à sous-estimer l'énergie d'échange et à surestimer l'énergie de corrélation [11] en raison de l'hypothèse de densité homogène. Le gradient de densité est introduit pour compenser l'erreur causée par la non-homogénéité de la densité électronique réelle. L'approximation du gradient généralisé (GGA) [10], qui inclut non seulement la densité, mais aussi le gradient de densité pour décrire le $E_{xc}(\rho(r))$, améliore le résultat des énergies de l'état fondamental. L'expression est définie comme suit :

$$E_{xc}^{GGA}(\rho(r)) = \int \rho(r)\mathcal{E}_{xc}(\rho(r), \nabla(\rho(r))) dr \quad (\text{II} - 26)$$

Où $\mathcal{E}_{xc}(\rho(r))$ représente l'énergie d'échange-corrélation par particule pour un système d'électrons en interaction avec une densité électronique non uniforme.

II.5.3.3 L'approximation mBJ

Bien que les deux approximations décrites précédemment permettent de prédire avec précision les caractéristiques structurales, elles sont moins performantes pour les propriétés

électroniques, en particulier les largeurs de bande interdite. Souvent, les écarts déterminés par LDA ou GGA sont largement sous-estimés. En 2006, Becke et Johnson ont mis au point une méthode pour corriger cette disparité en ajustant les valeurs des écarts énergétiques déterminés par LDA et GGA [12]. Une version du potentiel d'échange de Becke-Johnson, « le potentiel de Tran-Blaha modifié (TB-mBJ) », a ensuite été développée par Tran et Blaha en 2007 [13]. La forme de cette modification est la suivante :

$$V_{x;\sigma}^{mBJ}(r) = CV_{x;\sigma}^{BR}(r) + (3C - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \left(\frac{2t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)} \right)^{1/2} \quad (\text{II} - 27)$$

Avec

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

$V_{x;\sigma}^{BR}(r)$: Le potentiel de Becke-Roussel [14] présenté pour minimiser le potentiel de Coulomb ($x_{\sigma}(r)$) qui est définie comme suit :

$$V_{x;\sigma}^{BR}(r) = -\frac{1}{b_{\sigma}(r)} \left(1 - e^{-x_{\sigma}(r)} - \frac{1}{2} x_{\sigma}(r) e^{-x_{\sigma}(r)} \right) \quad (\text{II} - 28)$$

Le terme $b_{\sigma}(r)$ est exprimé par la relation suivante :

$$b_{\sigma}(r) = \left(\frac{x_{\sigma}^3(r) e^{-x_{\sigma}(r)}}{8\pi\rho_{\sigma}(r)} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II} - 29)$$

σ : La notation pour le spin.

Le potentiel $V_{x;\sigma}^{BR}(r)$ suggéré dans ce cadre est à peu près équivalent au potentiel de Slater employé dans Beck et Johnson [12]. Le développement le plus important se produit lorsque le paramètre C est introduit dans la formule fonctionnelle. Il convient de noter que la fonction de Becke-Johnson est rétablie lorsque $C = 1$. Le format de la représentation suggérée pour C est le suivant :

$$C = \alpha + \beta \sqrt{\frac{1}{V_{cell}} \int \frac{\nabla\rho(r)}{\rho(r)} dr} \quad (\text{II} - 30)$$

α et β : Des paramètres qui peuvent être ajustés (avec les valeurs $\alpha = -0.012$ et $\beta = 1.023$ dans le code WIEN2K [15]).

V_{cell} : désigne le volume de la cellule élémentaire dans le système étudié.

L'utilité pratique de la DFT à l'état fondamental dépend entièrement de l'utilisation de fonctionnelles d'énergie échange-corrélation, qui incluent tous les effets dans les systèmes à plusieurs corps, et qui sont à la fois suffisamment simples et précises. L'étape suivante consiste à résoudre l'équation de Schrödinger définie par les équations de K-S.

II.5.4 La résolution des équations de Kohn-Sham

Pour des raisons d'efficacité informatique, l'équation différentielle (II – 24) doit être transformée en une équation algébrique, qui se prête mieux à la résolution par ordinateur. Les fonctions d'onde Ψ_i peuvent être développées dans une sorte d'ensemble de base :

$$\Psi_i = \sum_j c_{ij} \varphi_j \quad (\text{II} - 31)$$

Où c_{ij} sont des coefficients de développement et φ_j sont des fonctions de base.

La détermination des c_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale correspond à la résolution des équations de K-S [2]. Ce processus de résolution est effectué de manière itérative à l'aide du cycle auto-cohérent, comme indique l'organigramme de la figure II-2. Cela s'effectue en injectant la densité initiale $\rho^{in}(r)$ pour procéder à la diagonalisation de l'équation séculaire suivante :

$$(H - \varepsilon_i O) = 0 \quad (\text{II} - 32)$$

Avec

H : L'hamiltonien.

O : La matrice de recouvrement.

ε_i : La valeur propre pour la $i^{\text{ème}}$ orbitale.

L'équation n'aura de solutions (non triviales) que si :

$$\det(H - \varepsilon_i O) = 0 \quad (\text{II} - 33)$$

Étant donné que les équations de KS permettent d'obtenir le potentiel effectif à partir de la densité de charge $\rho(r)$, il est approprié d'établir un cycle auto-cohérent pour les résoudre de façon itérative, ce qui peut se décrire comme suit :

- 1) Faire une première estimation de la densité de charge $\rho^{in}(r)$.
- 2) Calculé le potentiel effectif $V_{eff}(\rho(r))$ à partir de la densité de charge.
- 3) Une nouvelle densité de charge $\rho^{out}(r)$ est construite, en utilisant le potentiel effectif de l'étape 2.
- 4) Si les densités de charge est satisfont à un critère de convergence prédéterminé (donné par exemple en termes d'énergie), les itérations ont convergé et la solution auto-cohérente est trouvée, sinon en utilisant un mélange linéaire des densités de charge $\rho^{in}(r)$ et $\rho^{out}(r)$ comme suit avant de commencer une nouvelle itération :

$$\rho_{i+1}^{in}(r) = (1 - \alpha)\rho_i^{in}(r) + \alpha\rho_i^{out}(r) \quad (\text{II} - 34)$$

Ou i représente la $i^{\text{ème}}$ itération et α est le paramètre de mixage.

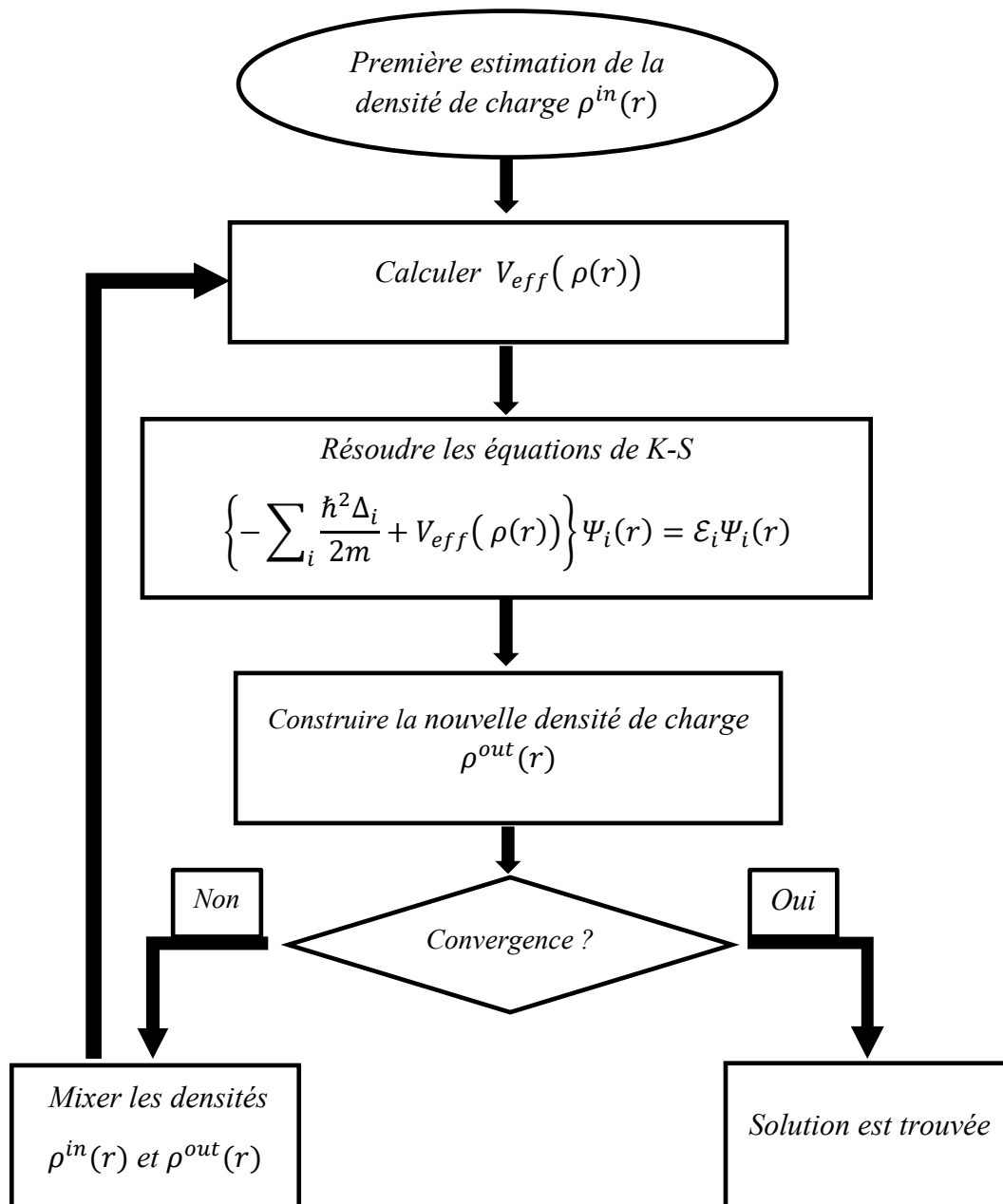


Figure II- 2: Le processus itératif de résolution des équations de Kohn-Sham.

II.6 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées

II.6.1 La méthode des ondes planes augmentées (APW)

L'idée de base de l'approche des ondes planes augmentées (APW), créée pour la première fois par Slater [16] en 1937 pour résoudre les équations de Kohn-Sham, est la séparation de l'espace en deux zones, comme le montre **la figure II-3**.

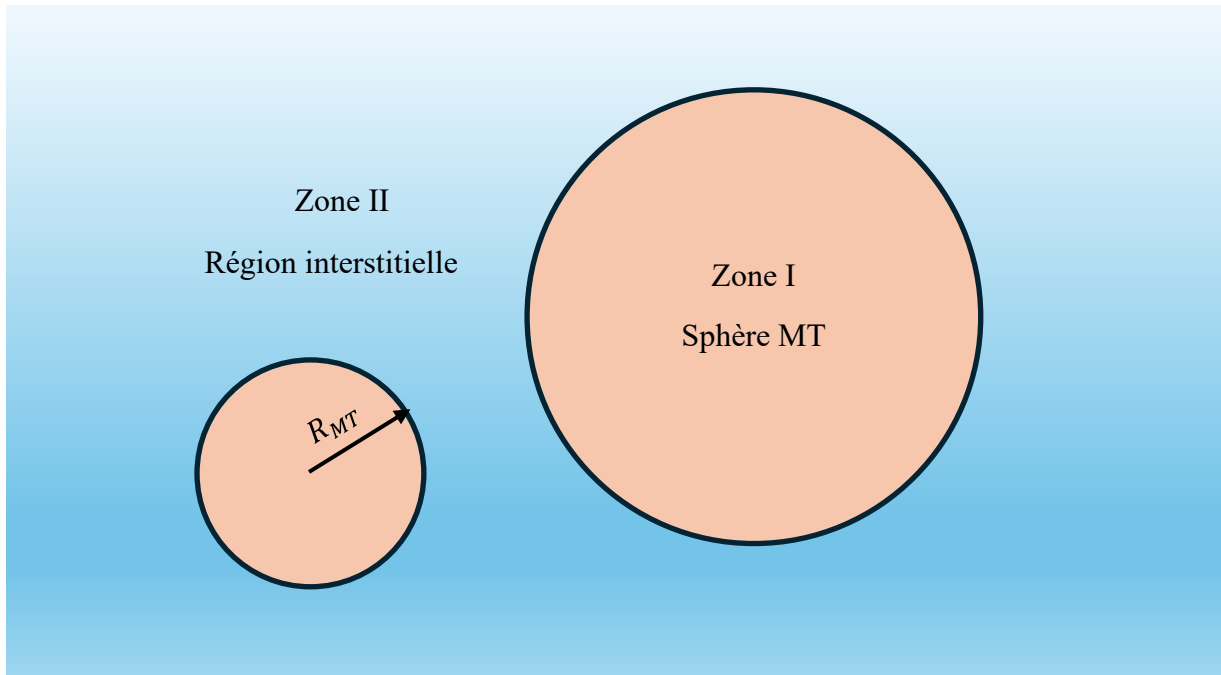


Figure II- 3 : Illustration de la maille élémentaire selon l'approximation de Slater.

Zone I :

Contient des sphères qui ne se chevauchent pas, également appelées sphères « muffin tin » (abrégées en « sphères MT »), chacune d'entre elles étant centrée sur des positions atomiques. R_{MT} est le rayon typique de ces sphères. Nous pouvons utiliser des ondes planes pour décrire l'état relativement libre que les électrons adoptent à l'intérieur de ces limites. Dans ce cas, les fonctions d'onde prennent naturellement des formes radiales multipliées par des harmoniques sphériques et le potentiel présente une symétrie sphérique.

Zone II :

L'espace vide entre les sphères MT qui ne se chevauchent pas ce que nous appelons la deuxième région. Dans cette zone, Les fonctions d'onde adoptent la forme d'ondes planes tandis que le potentiel reste constant [17]. L'approche APW capture avec succès l'interaction

complexe entre le comportement des électrons libres et des électrons liés au sein d'une structure cristalline grâce à cette dualité complexe dans le traitement.

Selon l'approximation de Slater, la fonction d'onde $\phi(r)$ prend la forme ci-dessous :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(k+j)r} & r > R_{MT} \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \end{cases} \quad (\text{II} - 34)$$

Avec

Ω : Le volume de la cellule unitaire

A_{lm} et C_G : Des coefficients de développement.

$Y_{lm}(r)$: Des harmoniques sphériques.

$U_l(r)$: La solution régulière de la composante radiale de l'équation de Schrödinger, qui est donnée par :

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{(l+1)l}{r^2} + V(r) - E_l \right) U_l(r) = 0 \quad (\text{II} - 35)$$

La composante sphérique du potentiel à l'intérieure de la sphère MT , appelée potentiel muffin tin, est indiquée par $V(r)$ dans cette équation. L'énergie de linéarisation est représentée par E_l . Chaque état du cœur à l'intérieur de la sphère MT est orthogonal à ces fonctions radiales spécifiées par cette équation. Notamment, l'équation de Schrödinger suivante explique pourquoi cette condition d'orthogonalité disparaît à la frontière de la sphère [18] :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2rU_2}{dr^2} \quad (\text{II} - 36)$$

Où U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 , respectivement.

Une idée fondamentale est introduite par la méthode de Slater : lorsque le potentiel reste constant, comme c'est le cas dans la zone interstitielle, les ondes planes agissent comme des solutions de l'équation de Schrödinger. Lorsqu'on travaille avec un potentiel sphérique, les fonctions radiales deviennent des solutions ; ceci est également vrai lorsque E_l est une valeur propre. Bien que cette approximation fonctionne assez bien pour les matériaux à structure cubique ou à face centrée, elle n'est pas très applicable aux matériaux asymétriques. Les

coefficients A_{lm} doivent être écrits comme des coefficients C_G liés aux ondes planes dans la zone interstitielle afin de préserver la continuité de $\phi(r)$ à la surface des sphères MT . L'expression explicite de ces coefficients est donnée ci-dessous :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega} U_l R_{MT}} \sum_G C_G J_l(|\vec{K} + \vec{G}| R_{MT}) Y_{lm}^*(\vec{K} + \vec{G}) \quad (\text{II} - 37)$$

Avec

J_l : Les fonctions sphériques de Bessel.

\vec{G} : Vecteur du réseau réciproque.

\vec{K} : Le vecteur d'onde.

Le centre d'une sphère de rayon R_{MT} sert de point de référence. Les coefficients sont donc écrits comme des coefficients d'ondes planes, ou C_G . Dans l'approche APW, les paramètres énergétiques C_G sont appelés coefficients de variation. L'idée des ondes planes augmentées (APW) découle de cet alignement, qui garantit que les fonctions indexées par G sont cohérentes avec les fonctions radiales à l'intérieur des sphères MT . En particulier, pour l'énergie désignée par E_l seule, ces fonctions APW fonctionnent comme des solutions à l'équation de Schrödinger. Par conséquent, la valeur de l'énergie E_l doit coïncider avec la bande d'énergie indexée G . Cette condition indique qu'une procédure de diagonalisation simple n'est pas en mesure de produire des bandes d'énergie (pour un point k donné). Pour interpréter la structure complexe des bandes d'énergie, il faut plutôt traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La difficulté de la méthode APW provient de l'existence du paramètre E_l dans le dénominateur de U_l . À la surface des sphères MT , ce paramètre peut être nul ($U_l = 0$), ce qui entraînerait une discontinuité entre les ondes planes et les fonctions radiales. Un certain nombre d'améliorations de l'approche APW ont été proposées pour résoudre ce problème ; la plus connue d'entre elles a été créée par Koelling et Andersen [18,19]. En construisant une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie E_l , on cherche à représenter les fonctions d'onde à l'intérieur des sphères. Cela a conduit au développement de la méthode LAPW (Linearised Augmented Plane Wave). En comblant avec succès l'écart et en garantissant une transition facile entre les fonctions d'onde radiales et planes, cette modification améliore la précision et l'adaptabilité globales de la méthode.

II.6.3 Principe de la méthode FP-LAPW

La technique LAPW [18] fournit un cadre souple et précis pour comprendre la structure des bandes des solides une fois que les fonctions fondamentales et leurs dérivées sont continués et s'adaptent à leur nature de fonctions radiales avec une énergie E_l fixe. La méthode LAPW a bénéficié d'un grand succès, en particulier à la suite des améliorations apportées par Andersen aux techniques de linéarisation. L'idée fondamentale de la méthode LAPW est décrite ici. Les fonctions d'onde dans l'approche LAPW, en particulier dans la région MT , sont représentées par une combinaison linéaire de solutions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées, représentées par $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$, qui sont associées aux variations d'énergie. Ces fonctions $U_l(r)$ sont définies à l'aide de l'équation A_{lm} de la méthode APW. En outre, il est important que les fonctions dérivées $\dot{U}_l(r)$ satisfassent à une certaine condition :

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{(l+1)l}{r^2} + V(r) - E_l \right) r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (\text{II} - 38)$$

A la surface de la sphère MT , les fonctions radiales $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ assurent la continuité des ondes planes (lorsque $U_l(r) = 0$ à la surface de la sphère MT , son dérivé $\dot{U}_l(r)$ doit être différent de zéro). Cette façon d'augmenter les plans devient la fonction de base de LAPW. Les fonctions $\phi(r)$ en termes de cette base sont :

$$\phi(r) = \left\{ \begin{array}{ll} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(K+G)r} & r > R_{MT} \\ \sum_{lm} (A_{lm}U_l(r) + B_{lm}\dot{U}_l(r))Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \end{array} \right\} \quad (\text{II} - 39)$$

Les coefficients B_{lm} correspondant à la fonction $\dot{U}_l(r)$, ils sont du même type que les coefficients A_{lm} .

Les fonctions LAPW sont des ondes planes exclusivement dans la zone interstitielle, tout comme l'approche APW. Ces fonctions sont mieux adaptées que les fonctions APW à l'intérieur des sphères. En fait, une combinaison linéaire recréera la fonction radiale plus précisément que les fonctions APW composées d'une seule fonction radiale si E_l s'écarte peu de l'énergie de la bande E . Par conséquent, la fonction $U_l(r)$ peut être construite comme une fonction de l'énergie E_l et de sa dérivée [17] :

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l)\dot{U}_l(E, r) + o(E - E_l)^2 \quad (\text{II} - 40)$$

Ainsi, $(E - E_l)^2$ représente l'erreur quadratique énergétique.

Bien que la continuité de la fonction d'onde à la frontière de la sphère MT soit garantie par cette approche dans la méthode LAPW, il est important de noter que ces calculs peuvent souffrir d'une diminution de la précision de calcul par rapport à la méthode APW. Une erreur de $(E - E_l)^2$ dans les fonctions d'onde et une autre erreur de $(E - E_l)^4$ dans les énergies de bande sont causées par l'approche LAPW. Malgré ces erreurs, les fonctions d'onde LAPW constituent une base fiable pour comprendre chaque bande de valence avec une seule valeur d'énergie E_l dans une bande d'énergie relativement large. Lorsque cela n'est pas réalisable, la division de la fenêtre d'énergie en deux offre une simplification substantielle par rapport à l'approche APW. Une version généralisée de l'approche LAPW utilisant N fonctions radiales et leurs $(N-1)$ dérivées a été présentée par Takeda et Kubler [20]. Le problème de la linéarisation est considérablement atténué par l'attribution d'un paramètre unique E_{li} à chaque fonction radiale. Lorsque $N=2$ et que E_{l1} est proche de E_{l2} , l'approche LAPW par défaut est utilisée. Ces défauts peuvent cependant être minimisés lorsque $N>2$.

II.6.4 Les rôles des énergies de linéarisation

En ce qui concerne les états du cœur à l'intérieur de la sphère MT , les fonctions d'onde étendues $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ doivent satisfaire à l'exigence d'orthogonalité. Mais cette condition ne peut être respectée que si aucun état cœur n'a le même nombre quantique « l ». Par conséquent, les états semi-cœur et les états de valence risquent de se combiner. L'approche APW ne résout toujours pas le problème de la non-orthogonalité entre certains états cœur, et l'introduction de la méthode LAPW nécessite une sélection précise de l'énergie E_l . Pour faciliter le calcul, il faut ajuster E_l . L'application de ce principe d'expansion orbitale locale est le meilleur moyen d'action dans ces situations. Il est toutefois essentiel de se rappeler que toutes les applications logicielles n'offrent pas cette option. Dans ce cas, il est essentiel de choisir le plus grand rayon de la sphère MT . Les différentes valeurs de E_l doivent être définies séparément les unes des autres à la fin. Les différentes orbitales sont représentées par des bandes d'énergie. E_l doit être choisi aussi près que possible de l'énergie de la bande pour permettre des calculs précis de la structure électronique lorsque les deux orbitales ont le même nombre quantique l .

II.6.5 Amélioration de la méthode FP-LAPW

L'objectif de la technique FP-LAPW est d'obtenir des énergies de bande exactes en éliminant l'énergie de linéarisation E_l . La sélection des énergies E_l au centre des bandes est

suffisante pour la majorité des matériaux. Cependant, ce n'est pas toujours possible, et il y a plusieurs matériaux pour lesquels la sélection d'une seule valeur pour E est insuffisante pour calculer toutes les bandes d'énergie : Par exemple, les matériaux avec orbitales 4f [21,22] et les éléments métalliques de transition [23,24]. C'est le principal problème de l'état semi-cœur, qui se situe entre l'état de valence et l'état de cœur. Cependant, il est utile d'utiliser l'une des deux méthodes dans les états semi-cœur :

- L'utilisation des fenêtres d'énergie multiples.
- L'emploi d'un développement dans des orbitales locales.

II.6.5.1 Les fenêtres d'énergies multiples

La méthode la plus courante pour surmonter le problème de l'état semi-cœur est celle qui divise le spectre énergétique en fenêtres, chaque fenêtre correspondant à une énergie E_l [18]. La figure II-4 présente une illustration de cette procédure de traitement. Dans cette approche, une séparation est établie entre l'état de valence et celui de semi-cœur, où un ensemble de E_l est sélectionné pour chaque fenêtre afin de gérer les états correspondants. Ceci est approprié pour effectuer deux calculs en employant la méthode LAPW, qui sont indépendants, tout en préservant le même potentiel.

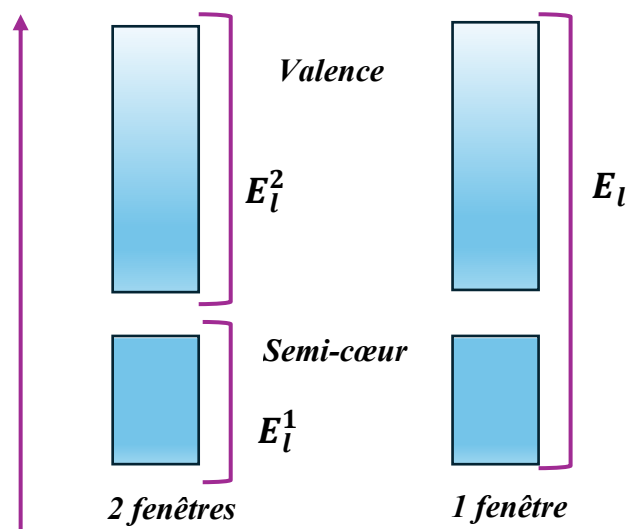


Figure II- 4 : Fenêtres d'énergies multiples.

II.6.5.2 Développement en orbital local FP-LAPW+LO

La technique FP-LAPW a été améliorée par une adaptation des orbitales locales de sa base pour éviter le recours à plusieurs fenêtres. Le concept principal est de traiter toutes les

bandes en appliquant une unique fenêtre d'énergie. Singh [21] suggère une combinaison linéaire de deux fonctions radiales associées à deux énergies distinctes, ainsi que la dérivée par rapport à l'énergie de l'une d'elles.

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_{MT} \\ \sum_{lm} (A_{lm}U_l(r, E_{l,1}) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_{l,1}) + C_{lm}U_l(r, E_{l,2}))Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \end{cases} \quad (\text{II} - 41)$$

Les C_{lm} sont les même que les coefficients A_{lm} et B_{lm} définis précédemment.

II.7 Le code WIEN2k

Le code de simulation WIEN2k [25] repose sur la méthode des ondes planes augmentées combinées par des orbitales locales (LAPW+lo) [21] pour résoudre les équations de Kohn-Sham [2] de la (DFT). La méthode LAPW+lo, qui prend en compte tous les électrons (cœur et valence) de manière auto-cohérente dans un traitement à potentiel complet, est réalisée de façon très performante dans WIEN2k. On peut calculer de nombreuses propriétés, allant des plus fondamentales, comme les propriétés structurales, électronique à des propriétés plus spécifiques telles que les propriétés magnétiques, élastiques, optiques etc.

Peter Blaha, Karlheinz Schwartz et Luiz [25] ont développé le code à l'institut de chimie des matériaux de l'Université Technique de Vienne (Autriche). Ce code a été publié pour la première fois en 1990. plusieurs versions du code original ont été créées (nommées en fonction de l'année de publication, Wien93, Wien95 et Wien97 ...) [25]. Il est développé en FORTRAN90 et est compatible avec le système d'exploitation LINUX.

WIEN2k est composé de multiples programmes indépendants qui effectuent divers calculs des propriétés dans les solides, en s'appuyant sur la théorie de la (DFT). Les programmes qui s'exécutent lors d'un calcul auto-cohérent sont les suivants [25] :

- NN : donne les distances entre les plus proches voisins, qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère R_{MT} et vérifie le chevauchement des sphère MT .
- LSTART : Produit les densités atomiques et établit la manière par laquelle les différentes orbitales sont gérées dans le calcul de la structure de bande, en considérant les états du cœur avec ou sans orbitales locales.
- SGROUP : nous aide a déterminé le groupe spatial ainsi que tous les groupes ponctuels des sites non-équivalents.

- SYMMETRY : Il génère, vérifie les opérations de symétrie du groupe d'espace et détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels.
- KGEN : Il génère une maille k dans la première zone de Brillouin.
- DSTART : Il génère une densité de départ pour le cycle auto-cohérent par la superposition des densités atomiques.

Ainsi, un cycle auto-consistant est mis en place et itéré jusqu'à ce que le critère de convergence soit satisfait. Les différents processus de calcul sont illustrés sur le diagramme de la figure II-5.

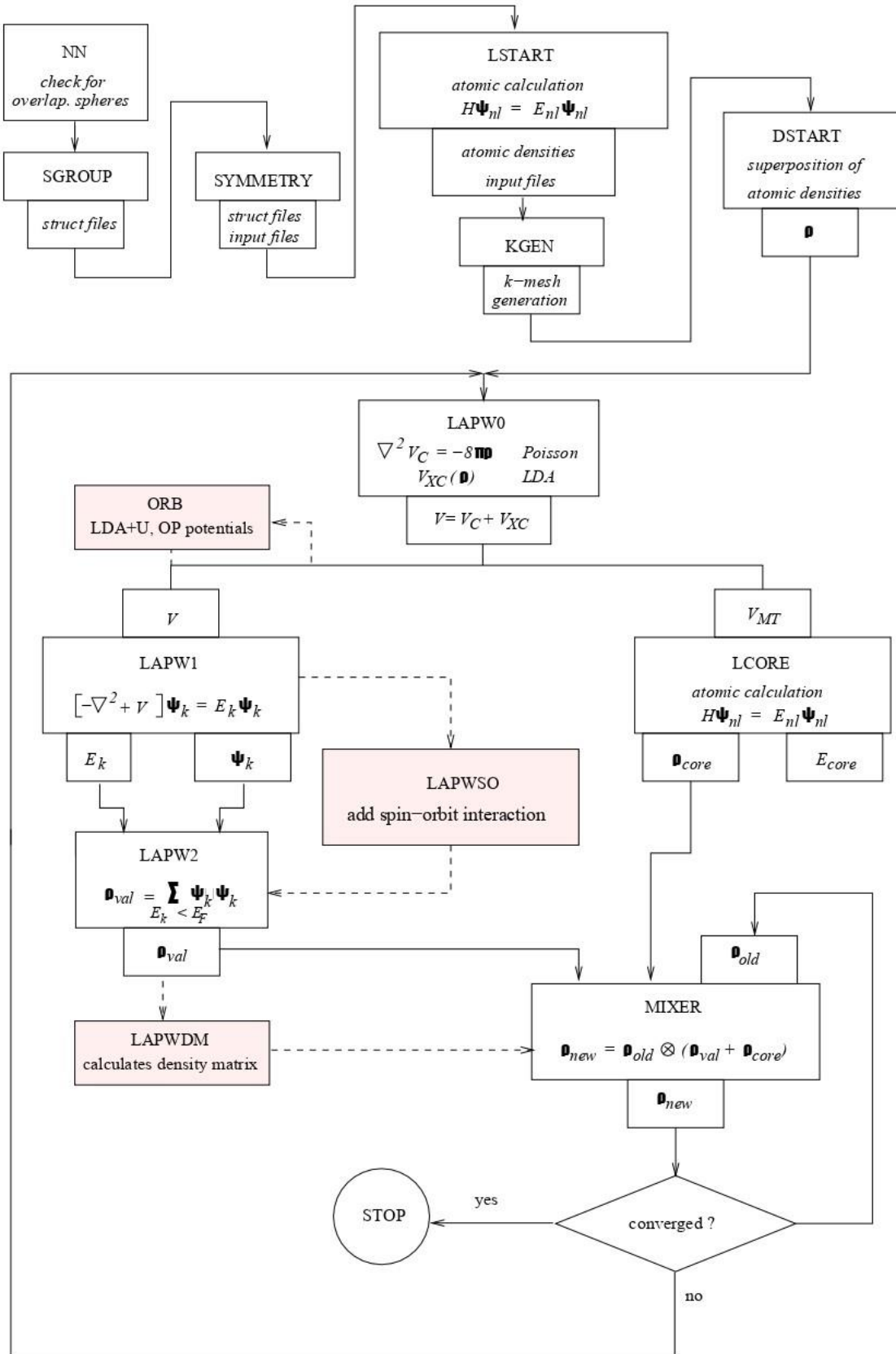


Figure II- 5 : Organigramme du code WIEN2k [26].

Références

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- [2] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [3] E. Schrödinger, Phys. Rev. **28**, 1049 (1926).
- [4] M. Born and R. Oppenheimer, Ann. Phys. **389**, 457 (1927).
- [5] D. R. Hartree, Math. Proc. Camb. Philos. Soc. **24**, 89 (1928).
- [6] J. C. Slater, Phys. Rev. **35**, 210 (1930).
- [7] V. Fock, Z. Für Phys. **61**, 126 (1930).
- [8] J. C. Slater, Phys. Rev. **34**, 1293 (1929).
- [9] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B **45**, 13244 (1992).
- [10] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [11] A. D. Becke, J. Chem. Phys. **140**, 18A301 (2014).
- [12] A. D. Becke and E. R. Johnson, J. Chem. Phys. **124**, 221101 (2006).
- [13] F. Tran, P. Blaha, and K. Schwarz, J. Phys. Condens. Matter **19**, 196208 (2007).
- [14] A. D. Becke and M. R. Roussel, Phys. Rev. A **39**, 3761 (1989).
- [15] P. Blaha, K. Schwarz, F. Tran, R. Laskowski, G. K. H. Madsen, and L. D. Marks, J. Chem. Phys. **152**, 074101 (2020).
- [16] J. C. Slater, Phys. Rev. **51**, 846 (1937).
- [17] S. Cottenier, (n.d.).
- [18] O. K. Andersen, Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975).
- [19] D. D. Koelling and G. O. Arbman, J. Phys. F Met. Phys. **5**, 2041 (1975).
- [20] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F Met. Phys. **9**, 661 (1979).
- [21] D. J. Singh, Phys. Rev. B **44**, 7451 (1991).
- [22] S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B **42**, 8858 (1990).
- [23] D. J. Singh, K. Schwarz, and P. Blaha, Phys. Rev. B **46**, 5849 (1992).
- [24] D. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B **43**, 1441 (1991).
- [25] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, Augment. Plane Wave Local Orbitals Program Calc. Cryst. Prop. **60**, 155 (2001).
- [26] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, R. Laskowsk, F. Tran, L. Marks, and L. Marks, *WIEN2k: An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (Techn. Universitat, 2019).

Chapitre III :
Résultats et
discussion

III.1. Introduction

La recherche de nouveaux matériaux semi-conducteurs prometteurs ayant des propriétés structurales, optoélectroniques et thermoélectriques pour l'avancement de ces applications dans les technologies des cellules solaires ou des diodes laser ...etc., constitue l'un des défis majeurs en science des matériaux. Les alliages chalcopyrites quaternaire ont attiré l'attention scientifique ces dernières années en raison de leurs propriétés souhaitées.

Le présent chapitre se propose d'examiner les propriétés structurales des chalcopyrites ternaires à base de pnictide ($ZnGeAs_2$, $ZnSiAs_2$, $ZnGeP_2$ et $ZnSiP_2$) et de leurs alliages quaternaires ($ZnGe_{1-x}Si_xAs_2$ et $ZnGe_{1-x}Si_xP_2$), notamment (les constantes de réseaux, le module de compressibilité et sa dérivée). De plus, les propriétés électroniques, telles que (la structure de bandes et la densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS)), les propriétés optiques (le coefficient d'extinction, l'indice de réfraction, la conductivité optique, le coefficient d'absorption, la réflectivité et le spectre de perte d'énergie...), ainsi que les propriétés thermoélectriques de ces alliages seront analysées.

III.2. Détails des calculs

Dans ce travail, nous étudions les propriétés structurales, électroniques, optiques et thermoélectriques des semi-conducteurs ternaires à base de pnictide chalcopyrite $ZnGeAs_2$, $ZnSiAs_2$, $ZnGeP_2$ et $ZnSiP_2$ qui cristallisent dans une structure tétragonale avec le groupe d'espace $I\bar{4}2d$ [1]. Nous étudions également leurs alliages quaternaires $ZnGe_{1-x}Si_xM_2$ avec ($M=As$ et P) pour ($x = 0.25, 0.5$ et 0.75) afin de comprendre comment la substitution de Ge par Si affecte les propriétés de ces alliages. Pour cette raison nous avons utilisé la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel complète (FP-LAPW), implémentées dans le code WIEN2k [2,3].

Dans le calcul de l'énergie totale, plusieurs paramètres ont été sélectionnés, à savoir le nombre des points k dans la première zone de Brillouin. $R_{MT} * K_{Max}$ les rayons de muffin-tin pour les atomes de Zn, Ge, Si, As et P. En outre, Le critère de convergence énergétique a été fixé à 10^{-4} Ry. Le tableau III-1 résume les paramètres pour les deux alliages.

Le potentiel d'échange corrélation (E_{xc}) est traité dans le cadre des approximations suivantes pour les propriétés structurales :

- L'approximation de la densité locale (LDA) [4].
- L'approximation du gradient généralisé (GGA) [5].

Tableau III- 1 : Les paramètres utilisée dans les calculs et la configuration électronique pour les éléments constituant les alliages étudiés.

L'alliage	R _{MT} *K _{Max}	G _{max}	Kpoint	L'élément	Configuration électronique	R _{MT}
ZnGe _{1-x} Si _x M ₂	8	12	1000	Zn	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ¹⁰ 4s ²	1.99
				Si	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ²	1.95
				Ge	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ¹⁰ 4s ² 4p ²	2.11
				M=P	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ³	1.8
				M=As	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ¹⁰ 4s ² 4p ³	1.89

La structure électronique des alliages chalcopyrite est particulièrement importante pour leurs applications en optoélectronique et en thermoélectricité. Cependant, l'approche GGA sous-estime souvent les valeurs des bandes interdites, ce qui peut conduire à des prédictions inexactes des propriétés électroniques. Pour résoudre ce problème, nous avons examiné la structure électronique en utilisant le potentiel Becke-Johnson modifié (mBJ) [6].

Pour les propriétés optiques la fonction diélectrique complexe $\varepsilon(\omega)$ peut être exprimée comme suit :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (\text{III} - 1)$$

Où l'absorption optique est définie par la composante imaginaire de la fonction diélectrique complexe, représentée par $\varepsilon_2(\omega)$.

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \sum \int \langle i|M|j \rangle^2 f_i (1 - f_i) \sigma [E_f - E_i - \omega] d^3k \quad (\text{III} - 2)$$

D'autre part, la dispersion est indiquée par la partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$. Comme indiqué ci-dessous, la relation de Kramers-Kronig [7] peut être utilisée pour dériver le $\varepsilon_1(\omega)$.

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + P \left(\frac{2}{\pi} \right) \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{III} - 3)$$

Où P est la valeur principale de Cauchy.

Les autres propriétés optiques, notamment le coefficient d'extinction $k(\omega)$, l'indice de réfraction $n(\omega)$, la conductivité optique $\sigma(\omega)$, le coefficient d'absorption $I(\omega)$, la réflectivité $R(\omega)$ et le spectre de perte d'énergie $L(\omega)$ sont calculés à l'aide des relations suivantes [8,9]:

$$k(\omega) = \sqrt{\frac{(\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2)^{\frac{1}{2}} - \varepsilon_1(\omega)}{2}} \quad (\text{III} - 4)$$

$$n(\omega) = \sqrt{\frac{(\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2)^{\frac{1}{2}} + \varepsilon_1(\omega)}{2}} \quad (\text{III} - 5)$$

$$\sigma(\omega) = \frac{\omega}{4\pi} \varepsilon_2(\omega) \quad (\text{III} - 6)$$

$$I(\omega) = \frac{4\pi}{\lambda} k(\omega) \quad (\text{III} - 7)$$

$$R(\omega) = \frac{(n(\omega) - 1)^2 + k(\omega)^2}{(n(\omega) + 1)^2 + k(\omega)^2} \quad (\text{III} - 8)$$

$$L(\omega) = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} \quad (\text{III} - 9)$$

Les propriétés thermoélectriques, en particulier la conductivité thermique k_e , le coefficient Seebeck (S) et la conductivité électrique (σ) sont calculées à l'aide de la théorie du transport de Boltzmann, comme le montrent les équations suivantes [10,11] :

$$k_e = k_0 - T\sigma S^2 \quad (\text{III} - 10)$$

$$\sigma = e^2 \sum_k \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) \tau_{\vec{k}} v_{\vec{k}} v_{\vec{k}} \quad (\text{III} - 11)$$

$$S = e k_B \sigma^{-1} \sum_k \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) \tau_{\vec{k}} v_{\vec{k}} v_{\vec{k}} \frac{\varepsilon_k - \mu}{k_B T} \quad (\text{III} - 12)$$

$$k_0 = k_B^2 T \sum_k \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) \tau_{\vec{k}} v_{\vec{k}} v_{\vec{k}} \left[\frac{\varepsilon_k - \mu}{k_B T} \right]^2 \quad (\text{III} - 13)$$

La conductivité thermique totale K_T est due à deux mécanismes :

- Le transfert de chaleur par les vibrations du réseau K_L .
- Le mouvement du porteur de charge K_e .

Ces deux contributions se combinent pour réguler la transmission globale de l'énergie thermique dans le matériau, comme l'indique l'équation suivante [12] :

$$K_T = K_L + K_e \quad (\text{III} - 14)$$

III.3 La structure cristalline

La structure chalcopyrite peut être obtenue en superposant la structure sphalérite (Zinc-blende) sur l'axe z et en remplissant les sites du réseau. Dans notre cas, les anions (As et P) gardent à leurs positions tandis que la moitié des plans (001) est remplie par les cations (Zn, Ge et Si), comme montre la figure III-1. Donc, chaque anion est entouré par quatre cations de divers types : deux cations de Zn et deux de Ge ou Si, tandis que chaque cation est positionné en tétraèdre autour de quatre anions. Le tétraèdre n'est plus symétrique, il se déforme le long de l'axe c, ce qui entraîne une déviation du rapport c/a par rapport à la valeur idéale de 2. Le rapport géométrique $\eta = c/2a$ est inférieur que 1. On attribue cette déviation aux interactions du premier voisin. L'équation suivante indique que les anions sont déplacés de leurs positions tétraédriques idéales d'une quantité u , qui est déterminée par les constantes de réseau [13] :

$$u = \frac{1}{2} - \left(\frac{c^2}{32a^2} - \frac{1}{16} \right)^{1/2} \quad (\text{III} - 15)$$

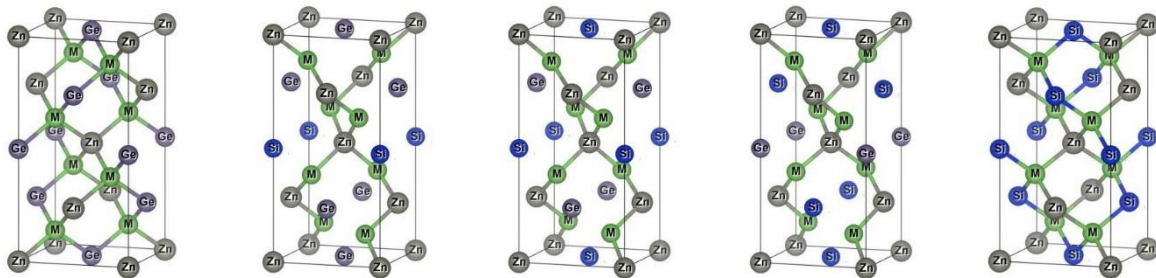


Figure III- 1: La structure cristalline des alliages $ZnGe_{1-x}Si_xM_2$ avec ($M=As$ et P) pour ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1).

III.4 Etude des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermoélectriques de l'alliage $\text{ZnGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{As}_2$

III.4.1 Évaluation des paramètres structuraux

Afin d'obtenir les paramètres structuraux à l'équilibre (a , c , u et η) de nos composés ternaire ZnXAs_2 ($X = \text{Ge}$ et Si) et leurs alliages quaternaires $\text{ZnGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{As}_2$, nous avons suivi un procédé d'optimisation structural par le biais d'un calcul basé sur la méthode FP-LAPW implémenté dans le code WIEN2K [2,3] en utilisant les deux approximations LDA [4] et GGA [5].

Dans la première étape, nous avons optimisé l'énergie totale en fonction du volume $E(V)$ de la cellule unitaire. Le volume optimal (V_0) a été ensuite obtenu par l'interpolation des valeurs $E(V)$ à l'équation d'état de Murnaghan donnée par [14]:

$$E(V) = E_0 + \left(\frac{B_0 V}{B'_0 (B'_0 - 1)} \right) \left(B'_0 \left(1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - 1 \right) \quad (\text{III} - 16)$$

Dans la deuxième étape, avec les paramètres structuraux à l'équilibre (a , c) obtenus avec le volume (V_0) de la première étape, nous avons optimisé l'énergie totale en fonction du rapport (c/a) en gardant le volume fixe $V = cte$. Nous avons alors obtenu la valeur optimale de (c/a) en ajustant les valeurs obtenues de $E(c/a)$ à une équation polynomiale de quatrième degré.

Les courbes d'optimisation de la variation de l'énergie totale en fonction du volume $E(V)$ sont représentés dans la figure (III-2).

L'ensemble des résultats des paramètres structuraux de l'état fondamental concernant les constantes du réseau à l'équilibre (a et c), le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B'_0 des composés ZnGeAs_2 , ZnSiAs_2 et leurs alliages quaternaires $\text{ZnGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{As}_2$ obtenus avec les deux approximations LDA et GGA sont rassemblés dans le tableau III-2, nos résultats sont accompagnés d'autres résultats théoriques ainsi que des résultats expérimentaux, afin de faire une comparaison avec nos résultats et ainsi les valoriser.

Le volume et le module de compressibilité sous l'effet de la pression hydrostatique ont été calculée à l'aide du code Gibbs2 [15,16]. Les figures (III-4 et III-5) représentent la dépendance en pression du volume et du module de compressibilité à ($T = 0$ k) et à température ambiante jusqu'à 50 GPa.

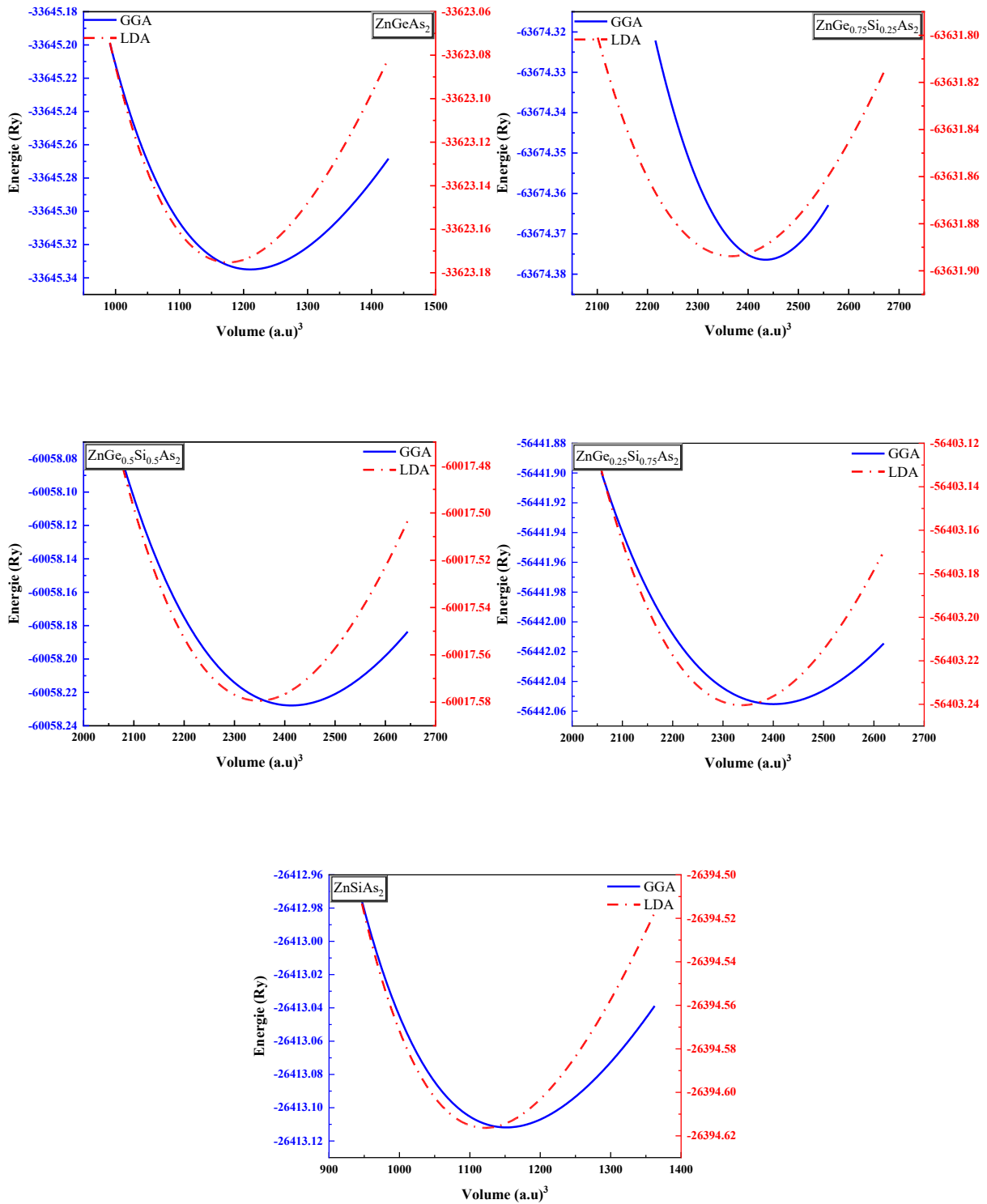


Figure III- 2 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume $E(V)$ de l'alliage $ZnGe_{1-x}Si_xAs_2$ pour $(x = 0, 0.25, 0.5, 0.75 \text{ et } 1)$ avec LDA et GGA.

A partir du tableau III-2

- On remarque que les paramètres structuraux à l'état fondamental (a et c) des composés ZnGeAs_2 et ZnSiAs_2 dans le cadre de l'approximation LDA sont légèrement plus petits que leurs valeurs expérimentales (avec une erreur d'environ 1%). Ceci est dû à l'approximation LDA connue à sous-estimer les paramètres de maille.
- Nous constatons une parfaite concordance de nos résultats avec ceux de l'expérimental en utilisant l'approximation GGA, ces résultats nous donnent confiance dans la précision des calculs pour prédire les propriétés physiques de nos alliages.
- Les valeurs calculées des paramètres internes (η et u) avec LDA et GGA sont presque les mêmes et ils sont en accord avec les valeurs expérimentales et théoriques disponibles dans la littérature.
- Les valeurs obtenues par GGA du module de compressibilité sont proches aux valeurs expérimentales.
- Le rapprochement de nos résultats avec ceux obtenus par d'autres méthodes théoriques peut être attribué au fait que ces différentes méthodes utilisent probablement le même formalisme.
- Pour l'étude des alliages $\text{ZnGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{As}_2$ pour les compositions ($x = 0.25, 0.5$ et 0.75), nos résultats obtenus constituent des prédictions, compte tenu de l'absence des résultats expérimentaux et théoriques dans la littérature.

D'après les figures (III-3 et III-4)

- On observe une décroissance du volume provoquée par la pression hydrostatique pour les alliages $\text{ZnGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{As}_2$ à ($T = 0$ K) et à température ambiante.
- Pour le module de compressibilité on voit clairement une croissance linéaire avec l'augmentation de la pression donc les alliages $\text{ZnGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{As}_2$ deviennent moins compressibles.

Tableau III- 2: Les valeurs calculées du (a et c), B_0 , B'_0 , u et η pour l'alliages $ZnGe_{1-x}Si_xAs_2$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1) en utilisant les approximations LDA et GGA.

X	Paramètres	Nos résultats		Exp	Calc
		LDA	GGA		
0	a (Å)	5.615	5.670	5.672 [17]	5.663 [21]
	c (Å)	11.089	11.192	11.153 [17], 11.192 [18]	11.22 [21]
	c/a	1.975	1.974	1.966 [17]	1.981 [21]
	$\Delta a/a$ (%)	-1.005	-0.035		
	$\Delta c/c$ (%)	-0.574	0.349		
	B (GPa)	74.40	69.24	67 [19]	67 [21]
	B'	4.62	4.66		4.97 [21]
	u	0.256	0.256		0.254 [21]
	η	0.987	0.987	0.9824 [20]	
0.25	a (Å)	5.634	5.689		
	c (Å)	11.663	11.671		
	c/a	2.070	2.051		
	B (GPa)	73.72	68.18		
	B'	4.51	4.52		
	u	0.233	0.237		
	η	1.035	1.026		
0.5	a (Å)	5.627	5.679		
	c (Å)	11.642	11.763		
	c/a	2.069	2.071		
	B (GPa)	74.58	69.55		
	B'	4.58	4.69		
	u	0.233	0.232		
	η	1.034	1.036		
0.75	a (Å)	5.625	5.674		
	c (Å)	11.735	11.856		
	c/a	2.086	2.089		
	B (GPa)	75.366	70.39		
	B'	4.65	4.70		
	u	0.229	0.228		
	η	1.043	1.045		
1	a (Å)	5.555	5.604	5.612 [22]	5.5591 [23], 5.584 [21]
	c (Å)	10.848	10.945	10.878 [22]	10.862 [23], 10.95 [21]
	c/a	1.958	1.953	1.938 [22]	1.9540 [23], 1.960 [21]
	$\Delta a/a$ (%)	-1.016	-0.142		
	$\Delta c/c$ (%)	-0.27	0.615		
	B (GPa)	81.00	76.22	68 [19]	81.49 [23], 76 [21]
	B'	4.56	4.59		4.46 [23], 4.66 [21]
	u	0.262	0.262		0.259 [21]
	η	0.976	0.976	0.9698 [20]	

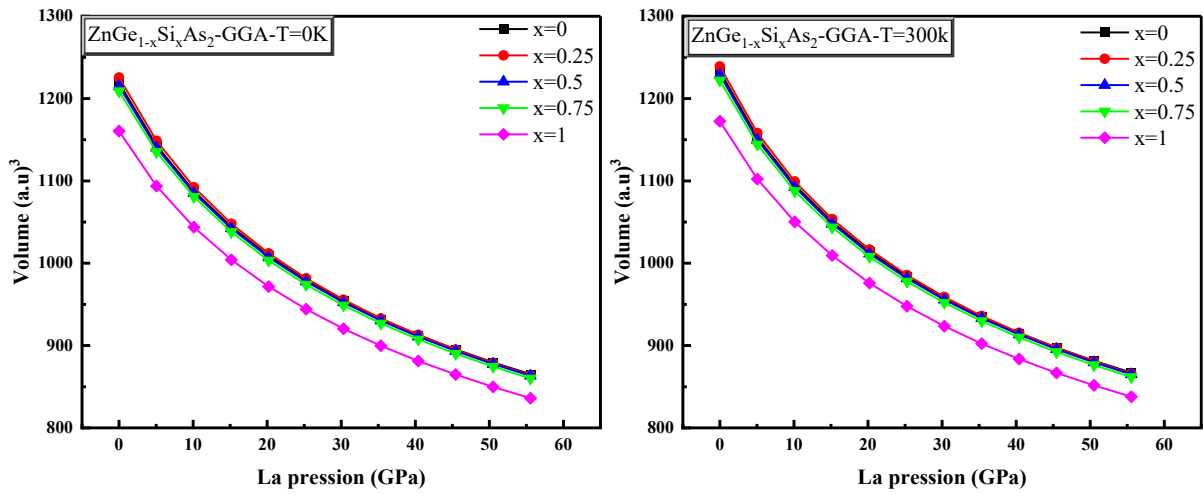


Figure III- 3 : La variation du volume en fonction de la pression pour l'alliage $ZnGe_{1-x}Si_xAs_2$ avec ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1) à ($T = 0 K$ et $300 K$).

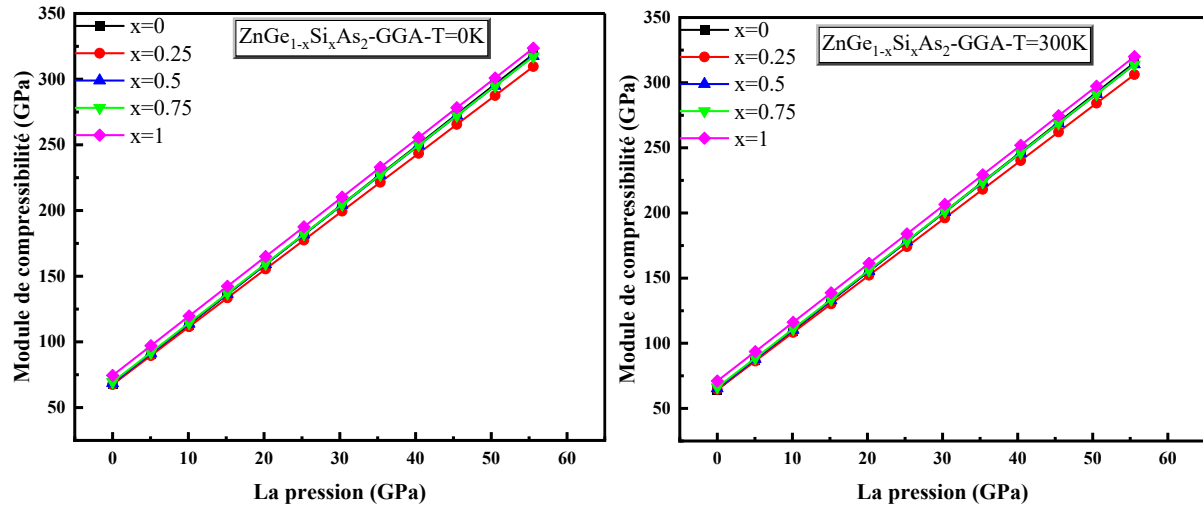


Figure III- 4 : La variation du module de compressibilité en fonction de la pression de pour l'alliage $ZnGe_{1-x}Si_xAs_2$ avec ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1) à ($T = 0 K$ et $300 K$).

III.4.2 Propriétés électroniques

L'étude de la structure des bandes électroniques et de la densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) d'un matériau est nécessaire pour comprendre sa structure électronique. Dans notre travail, nous étudions les propriétés électroniques des chalcopyrite ternaires ZnGeAs_2 , ZnSiAs_2 , ainsi que leurs alliages quaternaires $\text{ZnGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{As}_2$ ($x = 0.25, 0.5$ et 0.75). Pour ce faire, nous employons l'approximation du gradient généralisé (GGA) et l'approche Becke-Johnson modifiée (mBJ-GGA).

III.4.2.1 Structure de bande

La structure des bandes électroniques pour les alliages $\text{ZnGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{As}_2$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1) le long des directions à haute symétrie de la première zone de Brillouin (Figure III-5) [24] est illustrée à la figure III-6. L'énergie de Fermi est fixée à (0 eV), et les valeurs de bande interdite calculées à l'aide des deux approximations sont rassemblées dans le tableau III-3. La variation des valeurs de bande interdite E_g en fonction de concentration (x) de l'alliage est représentée sur la figure III-7.

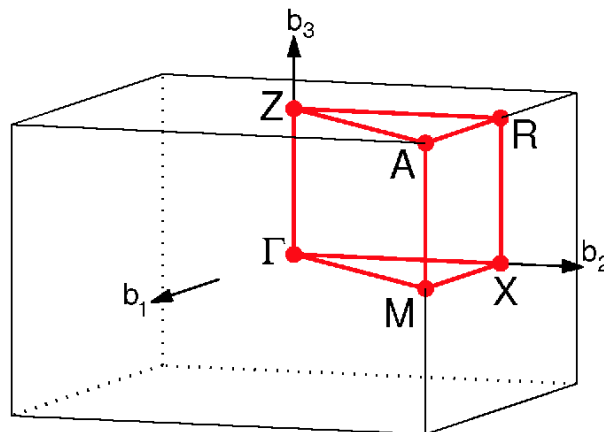


Figure III- 5 : La zone de Brillouin et les points de haute symétrie de la structure tétragonale [24].

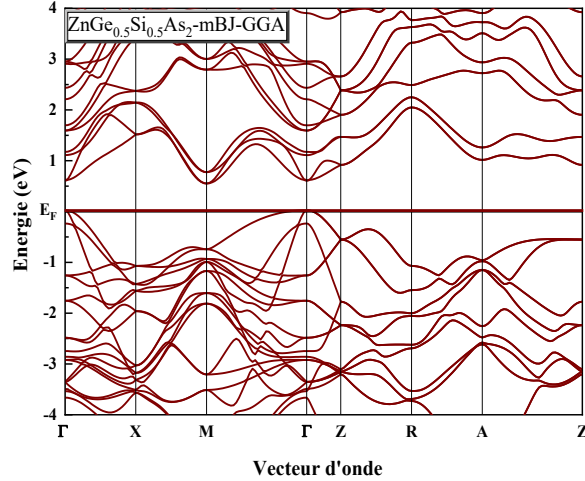
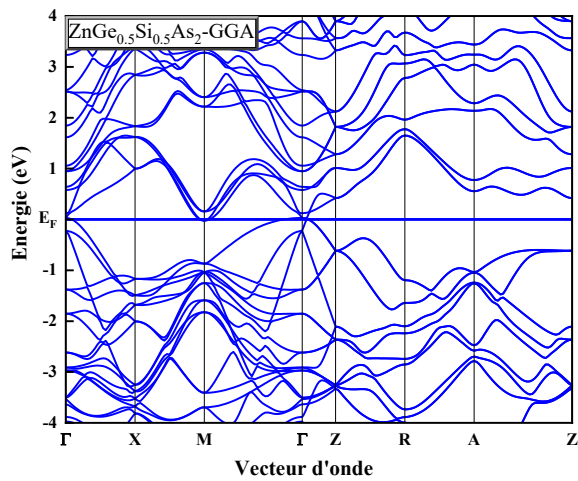
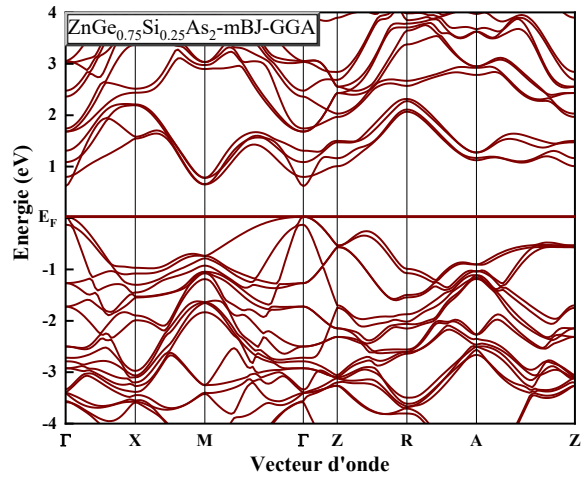
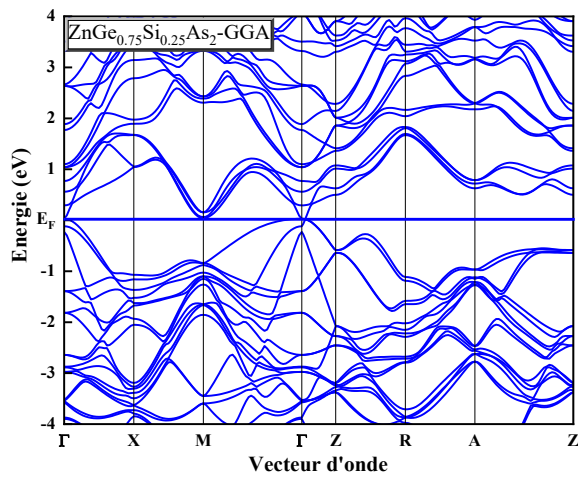
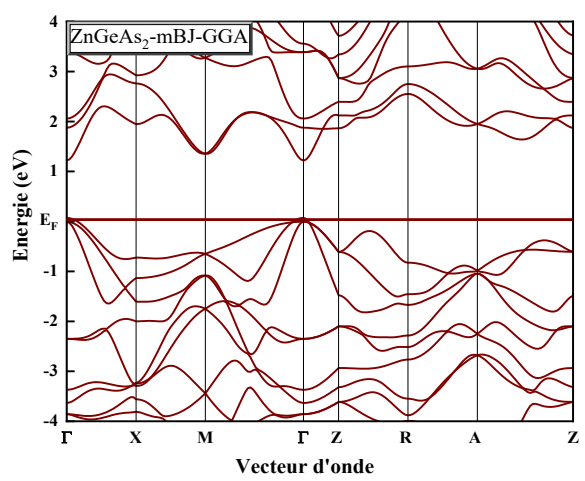
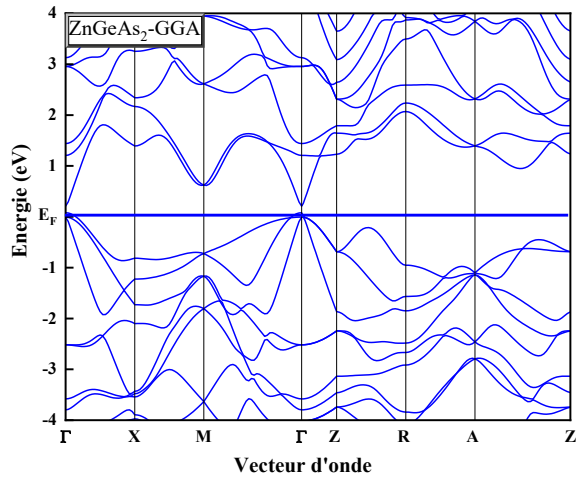
- Les structures de bandes électroniques des alliages considérés présentent une même structure globale, ce qui indique que les propriétés électroniques fondamentales restent inchangées lorsque l'atome de Ge est remplacé par celui de Si.
- Le minimum de la bande de conduction (CB) et le maximum de la bande de valence (VB) se produisent au point de haute symétrie Γ de la première zone de Brillouin, confirmant que les alliages $\text{ZnGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{As}_2$ avec ($x = 0.25, 0.5$ et 0.75) sont des semi-conducteurs avec une bande interdite directe au point de haute symétrie Γ , La nature

directe de la bande interdite de ces alliages est importante pour les applications optoélectroniques, en particulier pour les détecteurs infrarouges, comme la suggéré Réf [25].

- On constate toutefois des différences significatives dans les valeurs des bandes interdites, comme montre le tableau III-3. Plus précisément, l'approximation mBJ-GGA donne des valeurs de bandes interdites plus importantes que l'approximation GGA.
- Nos valeurs calculées avec mBJ sont en accord avec les résultats théoriques et expérimentaux disponibles dans la littérature.
- Comme la montre clairement la figure III-7 la valeur minimale calculée du bande interdit E_g est obtenue pour $ZnGe_{0.5}Si_{0.5}As_2$.
- Pour l'étude des alliages $ZnGe_{1-x}Si_xAs_2$ pour les compositions ($x = 0.25, 0.5$ et 0.75), nos résultats obtenus constituent des prédictions, compte tenue de l'absence de résultats expérimentaux et théoriques dans la littérature.

Tableau III- 3 : Les valeurs de gap pour les alliages $ZnGe_{1-x}Si_xAs_2$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1) par les deux approximations GGA et mBJ- GGA.

x	Eg (eV)		
	Nos calculs		Exp
	GGA	mBJ-GGA	
0	0.567	1.354	1.37 [26], 1.2 [27], 1.1 [28], 1.15 [18], 0.536 [29], 0.13 [30], 1.16 [31], 1.2 [21,32], 1.27 [33]
0.25	0.112	0.717	
0.5	0.052	0.623	
0.75	0.077	0.632	
1	1.163	1.878	(1.76-2.16) [34], 2.1 [35], 2.12 [36], 0.91 [30], 1.7 [21], 1.007 [23]



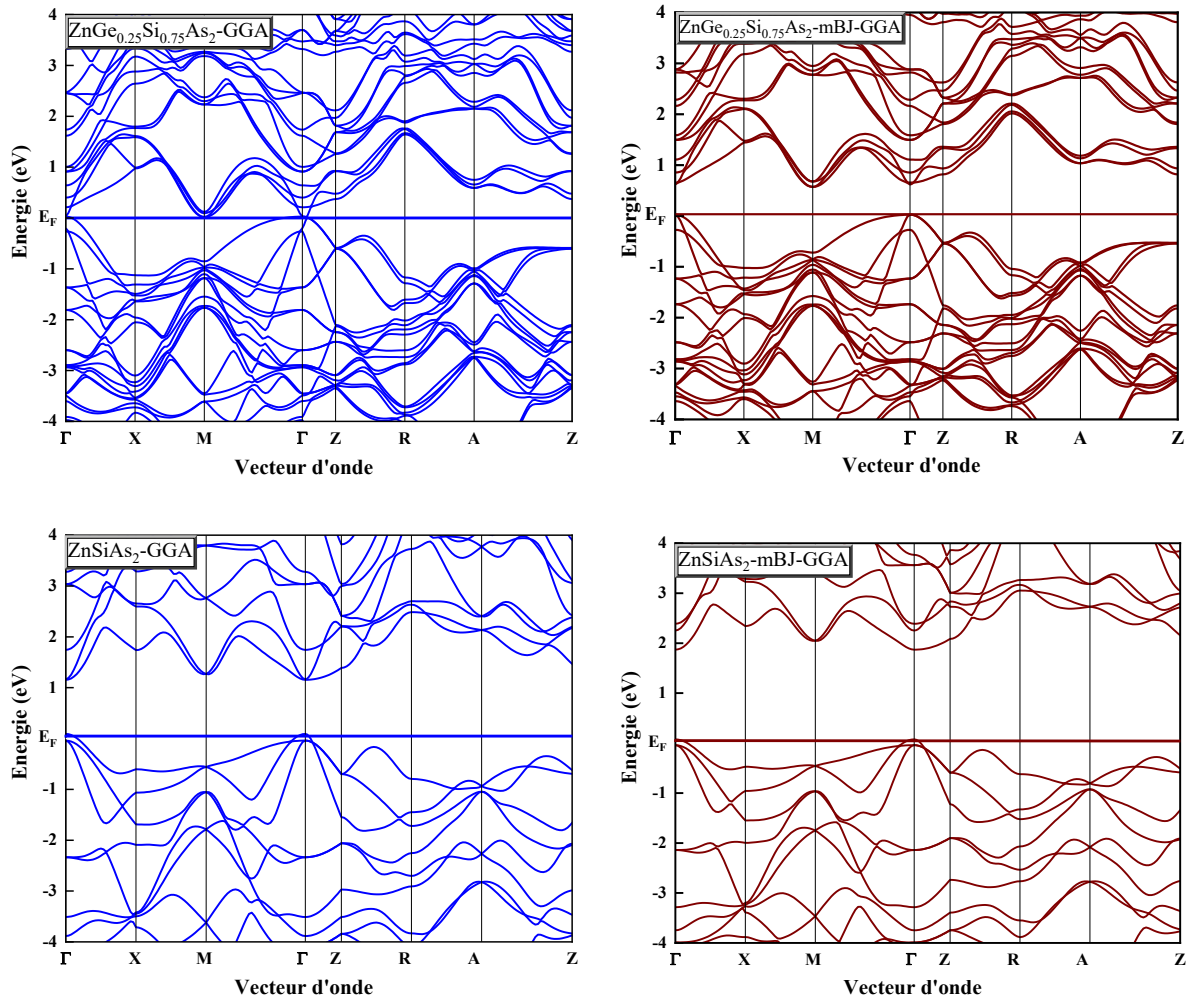


Figure III- 6 : La structure de bandes pour l'alliage $ZnGe_{1-x}Si_xAs_2$ pour ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1) avec GGA et mBJ-GGA.

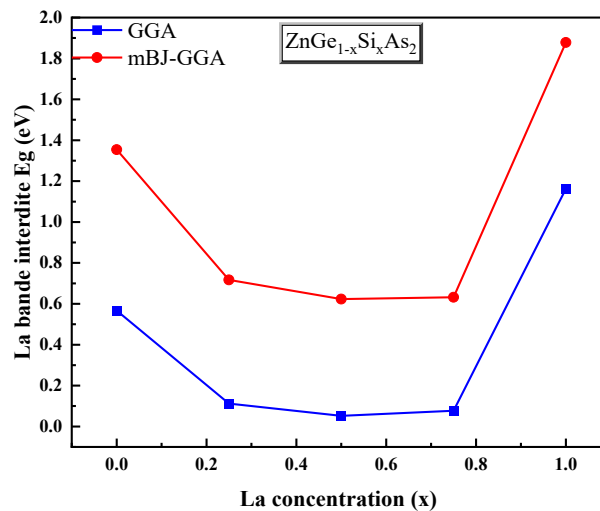


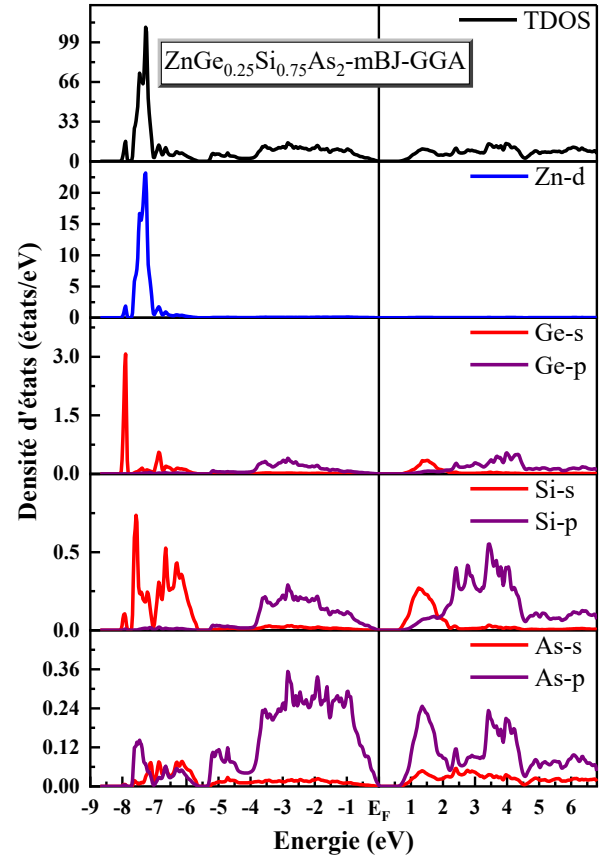
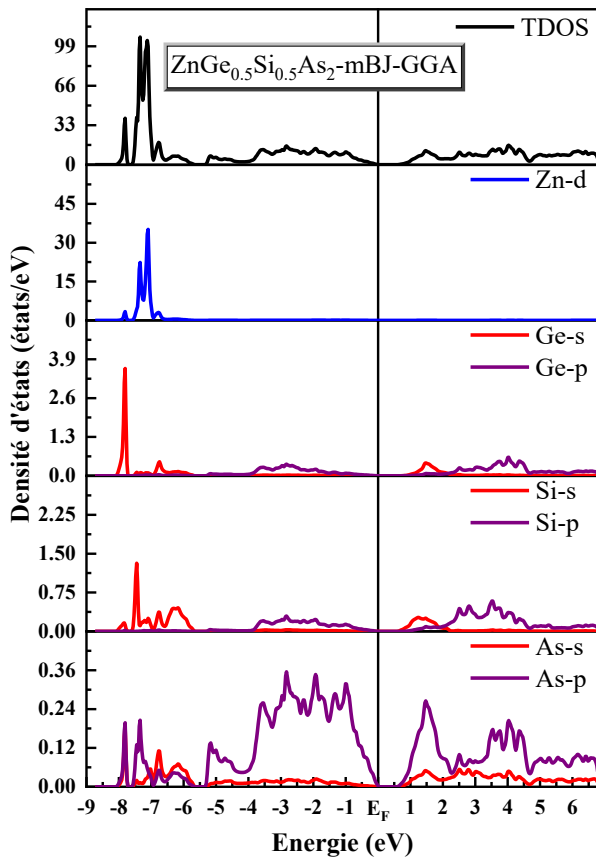
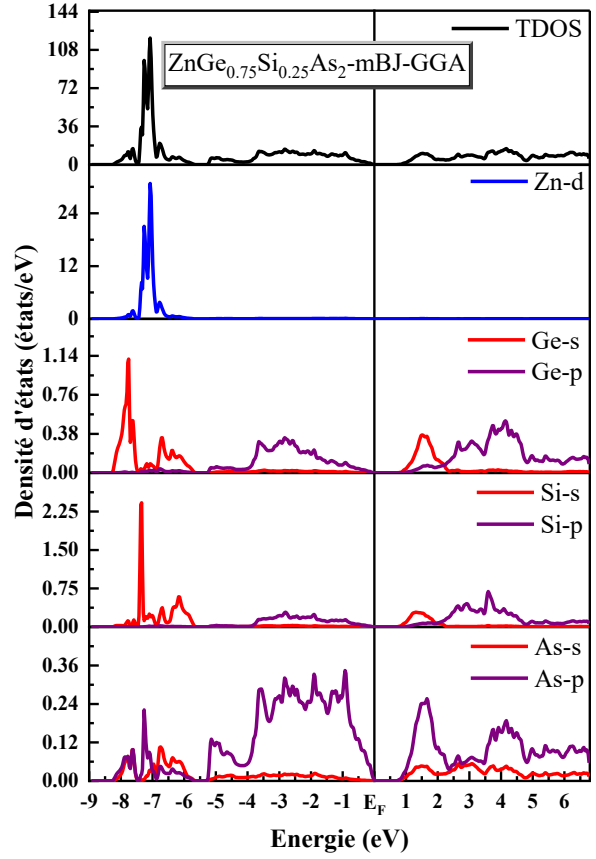
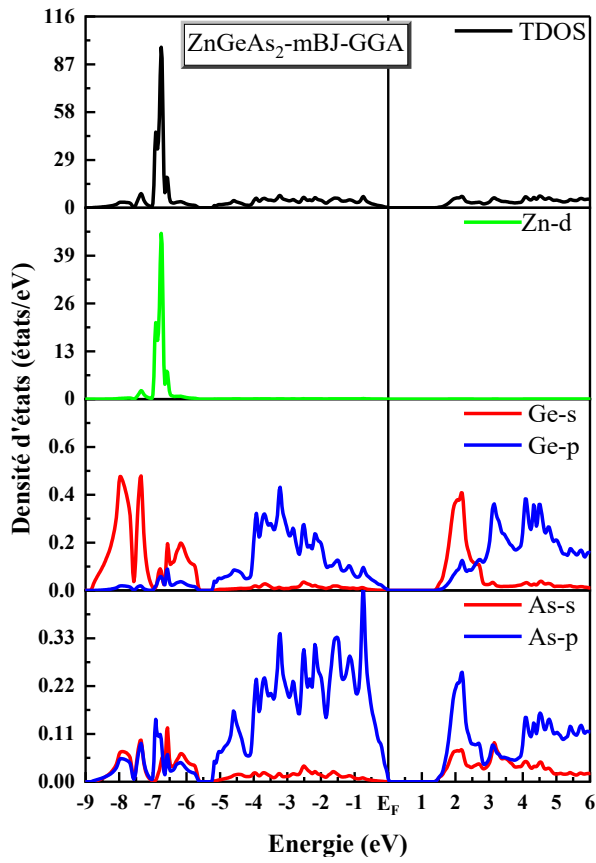
Figure III- 7 : La variation des valeurs de bande interdite en fonction de concentration (x) de l'alliage $ZnGe_{1-x}Si_xAs_2$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1) par les deux approximations GGA et mBJ-GGA.

III.2.2.2 La densité d'états

La densité d'états (DOS) fournit des informations importantes sur la distribution des états électroniques disponibles à chaque niveau d'énergie au sein d'un matériau. Nous avons calculé la densité d'états partielle et totale (PDOS et TDOS) en utilisant l'approximation de Becke-Johnson modifiée (mBJ-GGA) pour les alliages $\text{ZnGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{As}_2$ avec différentes concentrations de Si ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, \text{ et } 1$). Les résultats sont présentés dans la figure III-8, qui illustre la distribution des états électroniques dans ces alliages.

Les courbes TDOS de la figure III-8 révèlent trois régions énergétiques distinctes, qui peuvent être classées comme bande de valence inférieure (BVI), bande de valence supérieure (BVS) et bande de conduction (BC).

- Le BVI, qui se situe entre 8.5 eV et 6.5 eV, est principalement composé d'états d-Zn, avec un mélange notable d'états s-p Si/Ge et une contribution mineure d'états s-p As. La présence d'états d-Zn reflète de fortes interactions de liaison entre Zn et les autres atomes constitutifs, ce qui contribue de manière significative à la stabilité globale du matériau.
- L'BVS, allant de 6.5 eV à 0 eV, est dominé par les états p de Si/Ge et les états p-As, résultant de la forte hybridation entre les états p-Ge et p-As. Le chevauchement important de ces états p indique une liaison covalente forte dans la bande de valence.
- Le BC, qui s'étend de 0 eV à 6 eV, est caractérisé par une forte hybridation entre les états s de Si/Ge et les états p-As, avec des contributions mineures des états p de Si/Ge et les états s de As.



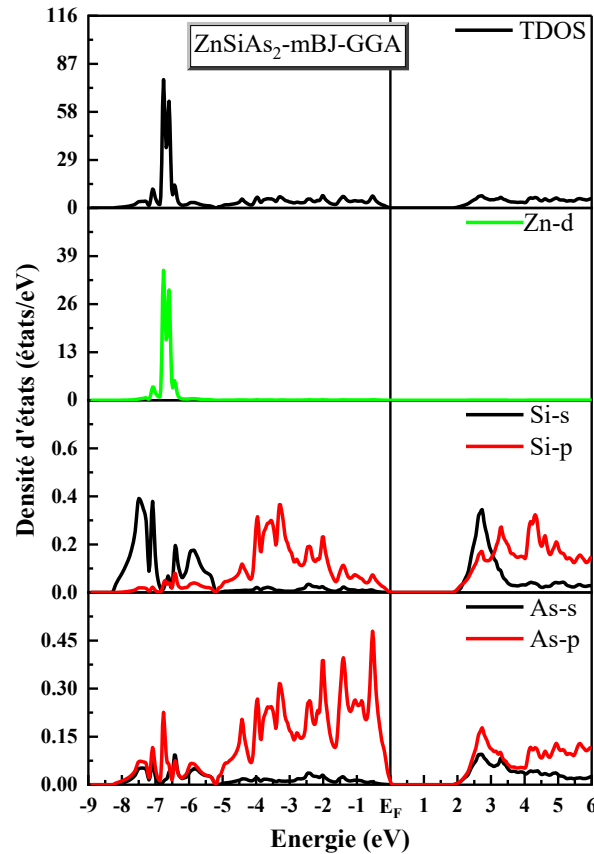


Figure III- 8: La densité d'états totale et partielle pour l'alliages $ZnGe_{1-x}Si_xAs_2$ avec ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1) par l'approximation *mBJ-GGA*.

III.4.3 Propriétés optiques

Il est essentiel de comprendre les propriétés optiques des matériaux pour pouvoir les utiliser dans des dispositifs optoélectroniques, tels que les photodétecteurs, les diodes électroluminescentes et les cellules solaires. Le comportement optique d'un matériau est fondamentalement caractérisé par la manière dont il interagit avec la lumière, notamment par ses mécanismes d'absorption, de réflexion, de réfraction et de perte d'énergie. L'étude de ces propriétés aide à identifier les matériaux adaptés à des applications spécifiques en corrélant leur réponse optique avec leurs caractéristiques structurales et électroniques. Dans les applications avancées, une connaissance approfondie du comportement optique est également nécessaire pour concevoir des dispositifs avec des interactions lumière-matière sur mesure, permettant ainsi le développement de technologies optoélectroniques de nouvelle génération à haut rendement.

La figure III-9 illustre les composantes réelles et imaginaires de la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$, du coefficient d'extinction $K(\omega)$ et de l'indice de réfraction $n(\omega)$. Nous avons utilisé la

fonctionnelle d'échange-corrélation (xc) mBJ-GGA pour analyser les alliages $\text{ZnGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{As}_2$, en concernant une gamme d'énergie des photons allant jusqu'à 14 eV. Les paramètres optiques, comme $\varepsilon_1(0)$, $\varepsilon_2(0)$, $n(0)$, $R(0)$, $L(0)$ et l'anisotropie uniaxiale ($\delta\varepsilon$) des alliages examinés sont rapportés dans le tableau III-4.

D'après le tableau

- On voit clairement que les valeurs calculées des paramètres optiques à la limite de la fréquence zéro sont en bon accord avec les données théoriques [21,23,29,38] pour les ternaires ZnGeAs_2 et ZnSiAs_2 .
- Il y a une nette différence entre les composantes perpendiculaires et parallèles des parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique, ce qui indique que ces matériaux présentent une anisotropie uniaxiale. Ceci est également confirmé par l'anisotropie uniaxiale calculée à partir de la relation $\delta\varepsilon = \frac{\varepsilon_{1zz}(0) - \varepsilon_{1xx}(0)}{\varepsilon_{tot}(0)}$.
- Nous notons également que la constante diélectrique statique est plus élevée pour la composition $x = 0.75$ et plus faible pour $x = 1$.
- Les valeurs statiques de $\varepsilon_1(0)$ et $n(0)$ correspondent à la formule $\varepsilon_1(0) = n(0)^2$. Par conséquent, les valeurs statiques de l'indice de réfraction $n(0)$ varient de manière similaire à celles de $\varepsilon_1(0)$.

D'après la figure III-9

Partie réelle : Les spectres ($\varepsilon_1^\perp/\varepsilon_1^\parallel$) augmentent avec l'énergie pour tous les alliages examinés et atteignent des valeurs maximales autour de (2.1 eV, 1.59 eV, 1.56 eV, 1.54 eV, et 2.77 eV) pour ($0 \leq x \leq 1$) avec un pas de 0.25. Ensuite, les courbes montrent une tendance à la baisse après ces pics, deviennent négatives et s'approchent d'une valeur minimum. Les valeurs négatives indiquent la propriété métallique, qui se produit lorsque tout le rayonnement électromagnétique entrant est réfléchi par la surface du matériau [37]. On constate que les principaux pics des spectres $\varepsilon_1(\omega)$ se déplacent vers des énergies plus basses pour ($x < 0.75$).

Partie imaginaire : Les principaux pics du spectre ($\varepsilon_2^\perp/\varepsilon_2^\parallel$) sont situés autour de (4.63 eV/4.09 eV), (4.47 eV/3.71 eV), (4.42 eV/3.63 eV), (3.66 eV/3.60 eV), et (4.64 eV/4.09 eV) pour les concentrations de Si ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, \text{ et } 1$), respectivement. En outre, nous avons observé que ces pics se déplacent vers des énergies plus basses avec l'augmentation de la concentration

en Si pour ($0 < x < 0.75$). On peut observer qu'il y a une forte absorption dans la gamme d'énergie [1.5-6.5] eV.

Indice de réfraction : Les composantes ordinaire (n^\perp) et extraordinaire (n^\parallel) de l'indice de réfraction présentent un comportement anisotrope entre les deux composantes. Dans la gamme d'énergie de [0-6] eV. En outre, la valeur maximale de $n(\omega)$ se situe autour de (2.16 ± 0.06 eV) pour ZnGeAs_2 , (1.62 ± 0.03 eV) pour $\text{ZnGe}_{0.75}\text{Si}_{0.25}\text{As}_2$, $\text{ZnGe}_{0.5}\text{Si}_{0.5}\text{As}_2$, $\text{ZnGe}_{0.25}\text{Si}_{0.75}\text{As}_2$, et (2.79 ± 0.05 eV) pour ZnSiAs_2 . La transparence du matériau diminue lorsque la valeur de l'indice de réfraction diminue. Ainsi, $\text{ZnGe}_{0.25}\text{Si}_{0.75}\text{As}_2$ a la réfraction la plus élevée parmi ces alliages avec une transparence maximale.

Coefficient d'extinction : Le maximum de $K(\omega)$ pour nos alliages pour ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1) respectivement se produit dans l'énergie des photons à 5.48(4.23) eV, 4.86(3.88) eV, 4.53(3.77) eV, 4.77(5.07) eV et 5.75(4.91) eV pour $K^\perp(K^\parallel)$.

Tableau III- 4 : Les valeurs calculées de $\varepsilon_1(0)$, $n(0)$, $R(0)$, $L(0)$ et de l'anisotropie uniaxiale ($\delta\varepsilon$) pour les alliages $\text{ZnGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{As}_2$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1) avec GGA, mBJ-GGA.

X	$\varepsilon_1(0)$			$n(0)$		$R(0)$		$L(0) \cdot 10^{-4}$		Réf
	ε_1^\perp	ε_1^\parallel	$\delta\varepsilon$	n^\perp	n^\parallel	R^\perp	R^\parallel	L^\perp	L^\parallel	
0	17.306	17.880	0.016	4.160	4.228	0.375	0.381	6.958	7.123	GGA
	11.069	11.292	0.001	3.327	3.361	0.289	0.293	11.4	11.5	mBJ
		10.88			3.32					[38]
				3.32						[21]
	16.37			4.04						[29]
0.25	24.989	22.303	-0.057	4.999	4.723	0.444	0.423	11.7	7.871	GGA
	13.959	13.347	-0.022	3.736	3.653	0.334	0.325	6.366	6.171	mBJ
0.5	19.049	16.403	-0.074	4.365	4.050	0.393	0.365	13.5	10.5	GGA
	14.275	13.345	-0.034	3.778	3.653	0.338	0.325	6.422	6.104	mBJ
0.75	22.308	17.903	-0.109	4.724	4.231	0.423	0.381	20	9.333	GGA
	14.521	13.546	-0.035	3.811	3.681	0.341	0.328	6.349	6.029	mBJ
1	13.322	13.612	0.011	3.650	3.689	0.325	0.329	5.089	5.177	GGA
	9.546	9.669	0.006	3.090	3.109	0.261	0.263	5.335	5.391	mBJ
	6.5095	6.8104		3.6082	3.6906					[23]
			3.12							[21]

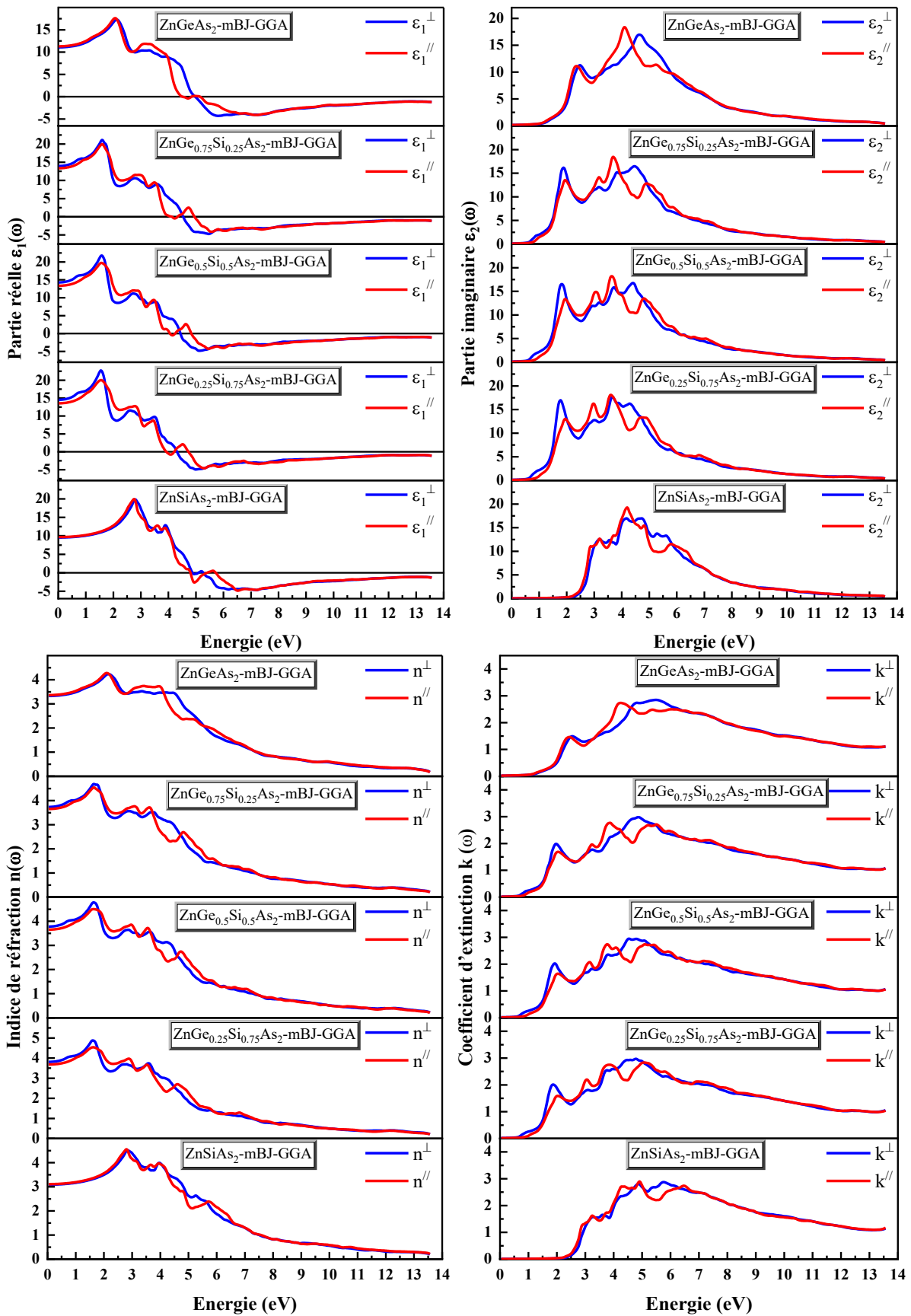


Figure III- 9 : Les composantes réelles et imaginaires de la fonction diélectrique, du coefficient d'extinction et de l'indice de réfraction pour les alliages $ZnGe_{1-x}Si_xAs_2$ avec ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1) avec mBJ-GGA.

La figure III-10 illustre les spectres de conductivité optique $\sigma(\omega)$, le coefficient d'absorption $I(\omega)$, la réflectivité $R(\omega)$ et le spectre de perte d'énergie $L(\omega)$ pour les alliages étudiés dans le cadre de l'approximation mBJ-GGA.

D'après la figure III-10

La conductivité optique : la conductivité optique $\sigma(\omega)$ pour $\text{ZnGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{As}_2$ à ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, \text{ et } 1$) augmentent respectivement et atteignent un maximum à 4.12 eV (4.69 eV), 3.71 eV (4.53 eV), 3.66 eV (4.42 eV), 3.63 eV (4.31 eV), et 4.20 eV (4.75 eV). En outre, la conductivité optique maximale à 4.69 eV (4.75 eV) pour les parents ZnGeAs_2 et ZnSiAs_2 , tandis que $\text{ZnGe}_{0.25}\text{Si}_{0.75}\text{As}_2$ a le minimum à 4.31 eV pour la composante perpendiculaire σ^\perp .

Coefficient d'absorption : L'absorption des photons pour nos alliages commence à environ (0.9 eV, 2 eV) pour ZnGeAs_2 , ZnSiAs_2 , respectivement, et (0.8 eV) pour ($x = 0.25, 0.5, 0.75$). Les pics les plus élevés du spectre d'absorption sont observés à (7.33 eV, 7.66 eV, 7.6 eV, 7.47 eV et 7.19 eV) pour I^\perp , tandis que la composante parallèle I^\parallel présente un maximum à (7.17 eV, 7.41 eV, 7.36 eV, 7.25 eV et 6.43 eV) pour ($0 \leq x \leq 1$) avec un pas de 0.25. Par rapport aux $\text{ZnGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{As}_2$ ($x = 0.25, 0.5, 0.75$), les parents ZnGeAs_2 et ZnSiAs_2 ont le coefficient d'absorption le plus élevé. En outre, nos résultats concordent assez bien avec les données expérimentales de Réf [18].

La Réflectivité : Pour les alliages considérés, la partie statique des spectres de réflectivité $R(\omega)$ de ces alliages commence à la fréquence zéro, avec des valeurs égales à (28.9 %, 33.4 %, 33.8 %, 34.1 %, et 26.1 %) pour R^\perp et (29.3 %, 32.5 %, 32.5 %, 32.8 %, et 26.3 %) pour R^\parallel pour les compositions ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, \text{ et } 1$), respectivement. De plus, $R(0)$ pour ZnGeAs_2 est en bon accord avec la valeur de 28.6 % rapportée par Réf [38].

Le spectre de perte d'énergie : On observe que la valeur maximale de $L(\omega)$ est d'environ (12.69 eV, 12.23 eV, 12.20 eV, 12.17 eV, et 12.91 eV) pour ZnGeAs_2 , $\text{ZnGe}_{0.75}\text{Si}_{0.25}\text{As}_2$, $\text{ZnGe}_{0.5}\text{Si}_{0.5}\text{As}_2$, $\text{ZnGe}_{0.25}\text{Si}_{0.75}\text{As}_2$, et ZnSiAs_2 , respectivement. L'alliage $\text{ZnGe}_{0.25}\text{Si}_{0.75}\text{As}_2$ perd plus d'énergie que les autres alliages.

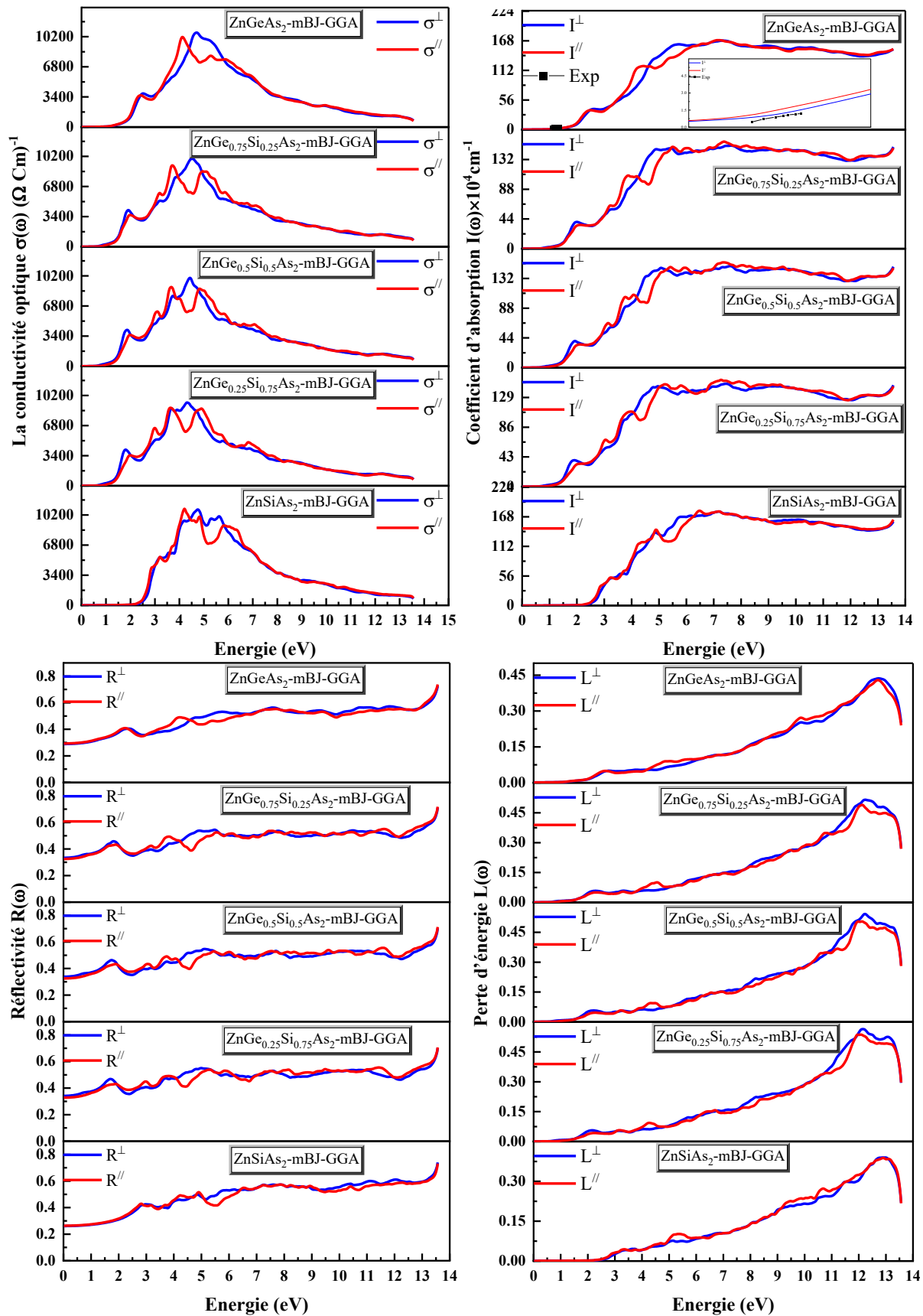


Figure III- 10 : Les spectres de conductivité optique, le coefficient d'absorption, la réflectivité et le spectre de perte d'énergie pour les alliages $ZnGe_{1-x}Si_xAs_2$ pour ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1) avec mBJ-GGA.

III.4.4 Propriétés thermoélectriques

Dans le monde actuel axé sur la technologie, la gestion des pertes de chaleur et l'exploitation de l'énergie thermique perdue sont devenues de plus en plus cruciales. Une approche prometteuse consiste à convertir chaleur dégagée en énergie électrique à l'aide des matériaux thermoélectriques [39,40]. Notre étude examine les propriétés thermoélectriques des alliages semiconducteur de type chalcopyrite $\text{ZnGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{As}_2$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) à l'aide du code BoltzTraP, avec une approximation de temps de relaxation constant. L'objectif est de comprendre leur potentiel pour une conversion efficace de l'énergie thermoélectrique.

La figure III-11 présente la variation du volume (V en bohr³) en fonction de la température (T) pour l'alliage $\text{ZnGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{As}_2$.

Il est évident que pour les basses températures, en dessous de 100 K, la variation du volume par rapport à la température n'est pas notable. Pour des températures au-delà de 100 K, il y a une croissance notable et linéaire du volume en fonction de l'augmentation de la température.

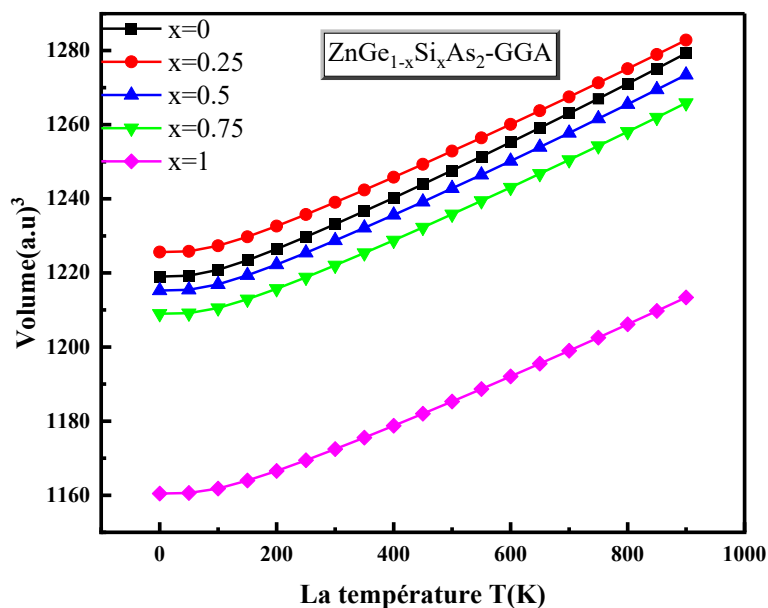


Figure III- 11 : La variation du volume en fonction de la température.

La figure III-12 illustre la conductivité électrique (σ), la conductivité thermique électronique (K_e), la conductivité thermique du réseau (K_L), la conductivité thermique (K_T), le coefficient de Seebeck (S) et le facteur de mérite (ZT) dans la gamme de température de [50 K- 900 K] et les propriétés de transport thermoélectrique à température ambiante sont listé dans le

tableau III-5. Ces paramètres sont essentiels pour évaluer les performances des matériaux thermoélectriques.

III.4.4.1 Conductivité électrique (σ)

- Il est clair que lorsque la température augmente de ($T = 50$ K) à ($T = 900$ K), la conductivité électrique (σ/τ) augmente également de (2.87, 1.50, 1.71, 1.51 et 3.01) à (13.49, 9.29, 8.78, 8.60 et 14.57) $10^{18} (\Omega.m.s)^{-1}$ pour ($0 \leq x \leq 1$) avec un pas de 0.25.
- On constate qu'à température ambiante, $ZnSiAs_2$ a une conductivité électrique plus élevée que $ZnGe_{1-x}Si_xAs_2$ pour ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$), ce qui peut s'expliquer par sa concentration élevée en porteurs, comme illustré dans le tableau III-5.

III.4.4.2 Conductivité thermique K_T

- On voit clairement que la contribution électronique à la conductivité thermique sur la constante de temps de relaxation (K_e/τ) augmente avec la température pour toutes les alliages, ce qui correspond à la tendance observée dans la conductivité électrique (σ/τ), ceci est dû à la proportionnalité directe entre σ et K_e , ce qui est cohérent avec la loi de Wiedemann-Franz [41].
- Nous pouvons voir que la conductivité thermique du réseau K_L des alliages $ZnGe_{1-x}Si_xAs_2$ diminue avec l'augmentation de la température de ($T = 50$ K) à ($T = 900$ K), en raison de l'augmentation du taux de diffusion des phonons causée par de fortes vibrations du réseau, conformément à la relation $K_L \propto T^{-1}$ [42,43].
- La conductivité thermique totale K_T de tous nos alliages diminue pour atteindre un minimum à ($T = 300$ K), puis elle augmente avec la température. De plus, à température ambiante, la conductivité thermique minimale K_T^{min} est obtenue pour l'alliage $ZnGe_{0.5}Si_{0.5}As_2$ dans le cadre de l'approche mBJ, tandis que la valeur maximale K_T^{max} est obtenue pour $ZnSiAs_2$.

III.4.4.3 Coefficient de Seebeck (S)

- Comme nous l'avons montré, $ZnGeAs_2$ est un matériau de type p car le coefficient de Seebeck est positif, en accord avec les expériences précédentes [17,28,44].
- à ($T = 300$ K), notre alliage présente une valeur maximale de $188 \mu V/K$ pour ($x = 0.25$), tandis que les valeurs minimales sont pour $ZnGeAs_2$ et $ZnSiAs_2$ qui sont autour de ($166 \mu V/K$ et $165 \mu V/K$), respectivement.
- À (800 K), le coefficient de Seebeck est de ($228 \mu V/K$) pour $ZnGe_{0.75}Si_{0.25}As_2$.

III.4.4.4 Facteur de mérite ZT

- Comme le montre l'évolution du facteur de mérite ZT en fonction de la température pour les alliages $\text{ZnGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{As}_2$ avec ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, \text{ et } 1.0$) au niveau de Fermi, le ZT augmente avec la température, atteignant son maximum à ($T = 800 \text{ K}$).
- La valeur la plus élevée pour le ZT peuvent être observée dans $\text{ZnGe}_{0.75}\text{Si}_{0.25}\text{As}_2$.

Tableau III- 5 : Propriétés de transport thermoélectrique à température ambiante de l'alliage $\text{ZnGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{As}_2$ pour ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75 \text{ et } 1$) a l'aide de mBJ-GGA

	$n \text{ (} 10^{18} \text{ cm}^{-3}\text{)}$	$(\sigma/\tau)10^{18} \text{ (}\Omega\cdot\text{m}\cdot\text{s)}^{-1}$	$(K_e/\tau)10^{14}\text{W(m.k.s)}^{-1}$	$S(\mu\text{V/K})$
ZnGeAs₂	67.9	4.63	0.69	166
ZnGe_{0.75}Si_{0.25}As₂	32.6	2.64	0.44	188
ZnGe_{0.5}Si_{0.5}As₂	32.8	2.85	0.44	179
ZnGe_{0.25}Si_{0.75}As₂	31.5	2.69	0.44	186
ZnSiAs₂	83.7	4.72	0.72	165

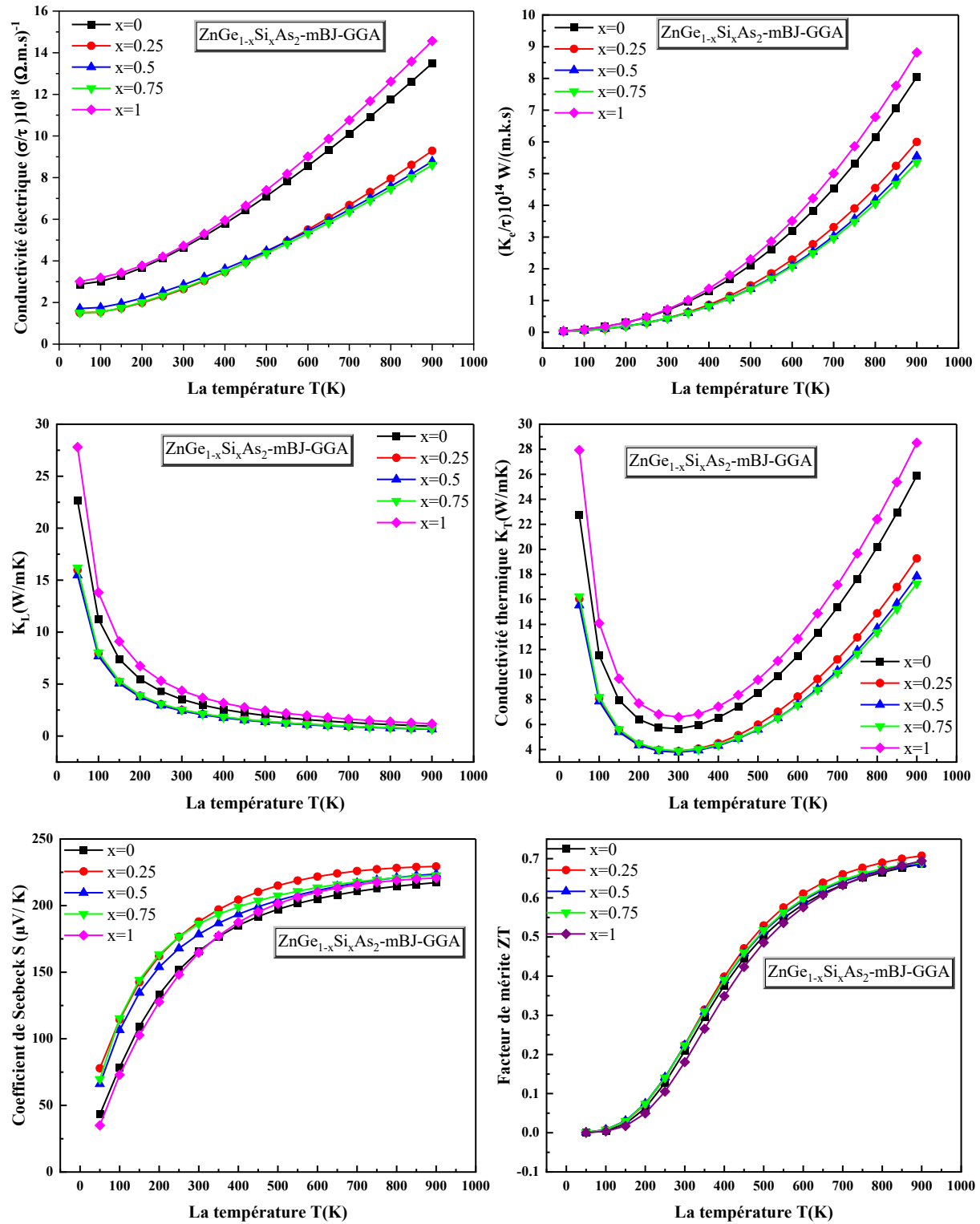


Figure III- 12 : Dépendance à la température de la conductivité électrique, conductivité thermique électronique, conductivité thermique du réseau cristallin, conductivité thermique totale, coefficient Seebeck et du facteur de mérite du $\text{ZnGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{As}_2$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1) à l'aide de l'approximation mBJ-GGA.

III.4.4.5 Dépendances axiales des propriétés thermoélectriques pour $\text{ZnGe}_{0.75}\text{Si}_{0.25}\text{As}_2$

Le $\text{ZnGe}_{0.75}\text{Si}_{0.25}\text{As}_2$ présente des performances thermoélectriques significatives par rapport aux autres alliages. Nous avons utilisé la méthode mBJ-GGA pour déterminer (S , (σ/τ) , (K_e/τ)) dans les deux directions (xx et zz). La conductivité électrique, les coefficients Seebeck et la composante électronique des tenseurs de conductivité thermique ($\sigma_{xx} = \sigma_{yy} \neq \sigma_{zz}$), ($S_{xx} = S_{yy} \neq S_{zz}$), ($K_{e_{xx}} = K_{e_{yy}} \neq K_{e_{zz}}$) sont diagonaux.

Comme le montre la figure III-13

- La conductivité électrique (σ/τ) le long de la direction (xx) a des valeurs plus importantes que la direction (zz). Ceci est dû à une faible densité d'états dans la direction (zz).
- La composante électronique de la conductivité thermique K_e/τ est presque la même dans les deux directions pour $T < 300$ K. Avec l'augmentation de la température, la conductivité thermique $K_{e_{xx}}$ devient plus élevée que $K_{e_{zz}}$.
- Le coefficient Seebeck S_{xx} a des valeurs plus élevées que S_{zz} dans les intervalles de température de [50-100 K] et [800-900 K], mais cette tendance est inversée dans les l'intervalle des températures [100-800 K]. Cela indique que le transport est dominé par l'axe zz pour ($100 \leq T \leq 800$ K).
- $\text{ZnGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{As}_2$ présentent un comportement anisotrope entre les deux composantes (xx) et (zz) pour (S , (σ/τ) et (K_e/τ)).

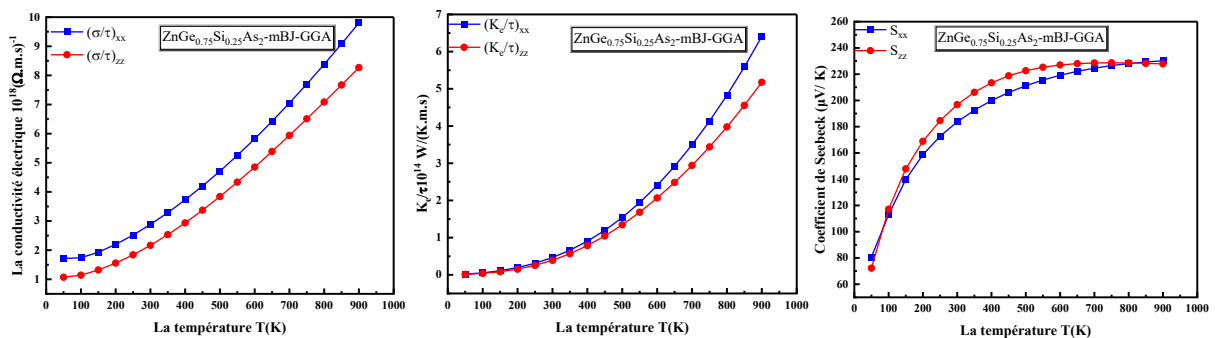


Figure III- 13 : Dépendance à la température de la conductivité électrique, conductivité thermique et du coefficient Seebeck pour les alliages $\text{ZnGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{As}_2$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1) dans les deux directions (xx) et (zz).

III.4.4.6 L'impact de la concentration des porteurs sur le coefficient de Seebeck

Nous avons étudié l'impact de la concentration des porteurs sur le coefficient de Seebeck. La Figure III-14 montre la variation du coefficient Seebeck en fonction de la concentration des porteurs à ($T = 400$ K, 600 K et 800 K).

La figure III-14 montre que la valeur de (S) augmente avec la diminution de la concentration des porteurs de charge et atteint le maximum a ($n = 0.017, 0.62$ et 4.87) $\times 10^{18}\text{cm}^{-1}$ Pour ($T = 400, 600$ et 800) K, en outre le maximum est $817.38 \mu\text{V/K}$ pour ($T = 400$ K) tandis que le minimum est $449.44 \mu\text{V/K}$ pour ($T = 800$ K).

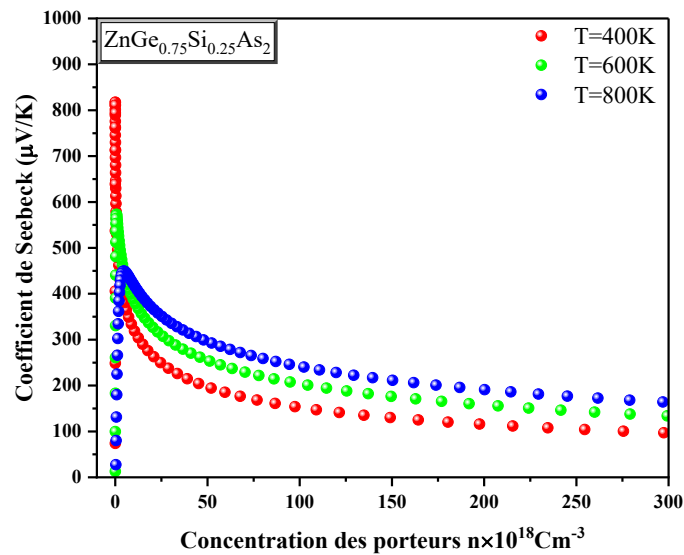


Figure III- 14 : L'impact de la concentration des porteurs de charge sur le coefficient de Seebeck à ($T = 400$ K, 600 K et 800 K) pour $\text{ZnGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{As}_2$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1).

III.5 Etude des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermoélectriques de l'alliage $\text{ZnGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{P}_2$

III.5.1 Évaluation des paramètres structuraux

L'énergie totale en fonction du volume $E(V)$ pour les chalcopyrite ternaires ZnGeP_2 , ZnSiP_2 et ses alliages quaternaires $\text{ZnGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{P}_2$ a été calculée pour diverses concentrations (0.25, 0.5 et 0.75) par la méthode FP-LAPW en utilisant les deux fonctionnelles LDA et GGA.

Nous avons exposé les courbes $E(V)$ dans la figure III-15. Les résultats numériques obtenus avec les deux approximations, LDA et GGA, tel que les constantes de réseau (a et c), module de compressibilité et sa dérivée, paramètres internes (η et u) sont présentés dans le tableau III-6, en parallèle avec les résultats expérimentaux et théoriques déjà publiés dans la littérature. L'étude du volume et du module de compressibilité a été réalisée sous pression hydrostatique. Les figures III-16 et III-17 illustrent comment le volume et le module de compressibilité B dépendent de la pression à une température de 0 K et à température ambiante jusqu'à 50 GPa.

A partir du tableau numérique III-6

- L'approximation LDA sous-estime légèrement les constantes de réseaux (a et c) par rapport à ceux expérimentaux.
- Nos résultats correspondent parfaitement avec ceux obtenus expérimentalement [22,34,45] en utilisant l'approximation GGA, ce qui renforce notre confiance dans l'exactitude de nos calculs pour prédire les propriétés physiques de nos alliages.
- Les valeurs de paramètre interne calculée (u) avec LDA et GGA sont pratiquement identiques et concordent avec les valeurs théoriques trouvées dans la littérature [47].
- Les valeurs déterminées pour le module de compressibilité sont proches des valeurs expérimentales du réf [19], en comparaison avec celles obtenues par GGA.
- Pour l'étude des alliages $\text{ZnGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{P}_2$ avec des compositions ($x = 0.25, 0.5$ et 0.75), nos résultats sont considérés comme des prédictions en raison de l'absence de données expérimentales et théoriques dans la littérature.

D'après les figures (III-16 et III-17)

- On observe une diminution de volume provoquée par la pression hydrostatique pour les alliages $\text{ZnGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{P}_2$ à $T = 0\text{K}$ et à température ambiante.
- On observe clairement que le module de compressibilité augmente de manière linéaire avec la pression, rendant ainsi les alliages moins compressibles.

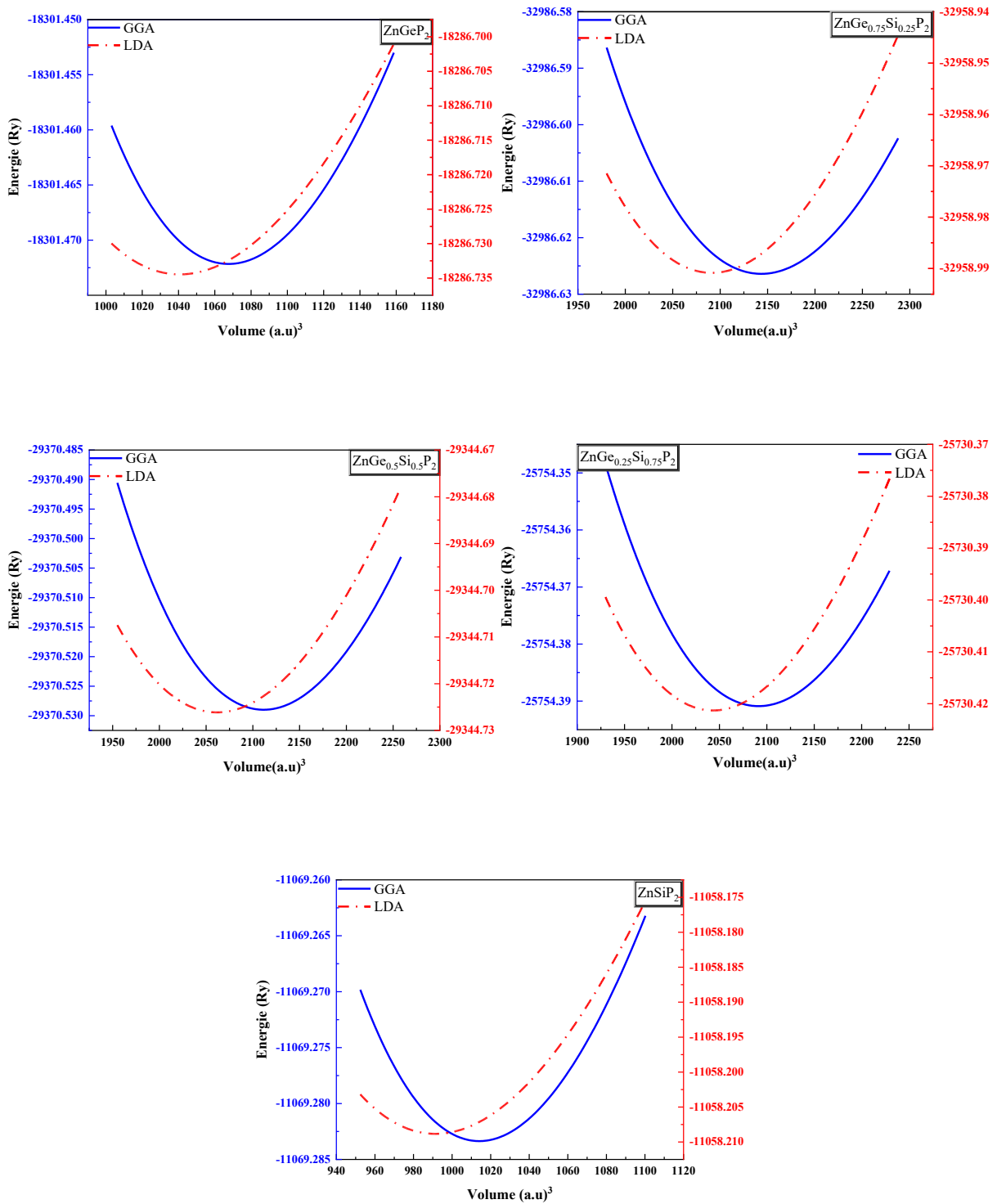


Figure III- 15 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume $E(V)$ de l'alliage $ZnGe_{1-x}Si_xP_2$ pour $(x = 0, 0.25, 0.5, 0.75 \text{ et } 1)$ avec LDA et GGA.

Tableau III- 6 : Les valeurs calculées du (a et c), B_0 , B'_0 , u et η pour l'alliages $ZnGe_{1-x}Si_xP_2$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1) en utilisant les approximations LDA et GGA.

x	Paramètres	Nos résultats		Exp	Calc [47]
		LDA	GGA		
0	a (Å)	5.397	5.443	5.473 [45], 5.466 ±001 [22], 5.465 [34]	5.406
	c (Å)	10.645	10.730	10.717 [45], 10.72±0.002 [22], 10.79 [34]	10.596
	c/a	1.972	1.971	1.959 [34]	1.96
	$\Delta a/a$ (%)	-1.388	-0.548		0.460
	$\Delta c/c$ (%)	-1.344	-0.556		
	B (GPa)	89.98	84.29	87.6 [19]	89.873
	B'	4.60	4.51		4.667
	u	0.257	0.257		0.250
	η	0.986	0.986		
0.25	a (Å)	5.412	5.457		
	c (Å)	11.155	11.261		
	c/a	2.06	2.06		
	B (GPa)	87.34	82.04		
	B'	4.58	4.58		
	u	0.235	0.234		
	η	1.03	1.03		
0.5	a (Å)	5.393	5.436		
	c (Å)	11.139	11.244		
	c/a	2.065	2.068		
	B (GPa)	89.82	84.44		
	B'	4.60	4.63		
	u	0.234	0.233		
	η	1.032	1.034		
0.75	a (Å)	5.384	5.426		
	c (Å)	11.122	11.224		
	c/a	2.066	2.068		
	B (GPa)	91.45	86.23		
	B'	4.59	4.61		
	u	0.234	0.233		
	η	1.033	1.034		
1	a (Å)	5.337	5.377	5.401 [45], 5.399±0.001 [46], 5.399 [34]	5.407
	c (Å)	10.410	10.468	10.443 [45], 10.435±0.002 [46], 10.435 [34]	10.451
	c/a	1.950	1.947	1.933 [34]	1.93
	$\Delta a/a$ (%)	-1.185	-0.444		0.440
	$\Delta c/c$ (%)	-0.316	0.239		
	B (GPa)	99.85	94.32	93.10 [19]	100.36
	B'	4.57	4.56		4.979
	u	0.262	0.263		0.264
	η	0.975	0.973		

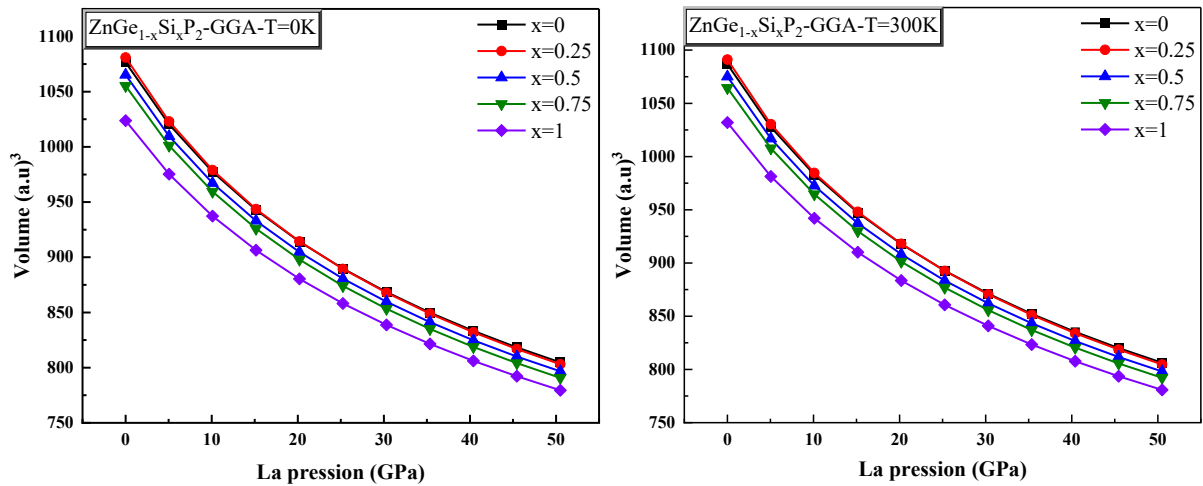


Figure III- 16 : La variation du volume en fonction de la pression $V(P)$ de l'alliage $ZnGe_{1-x}Si_xP_2$ pour ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1) à $T=0K$ et $300K$.

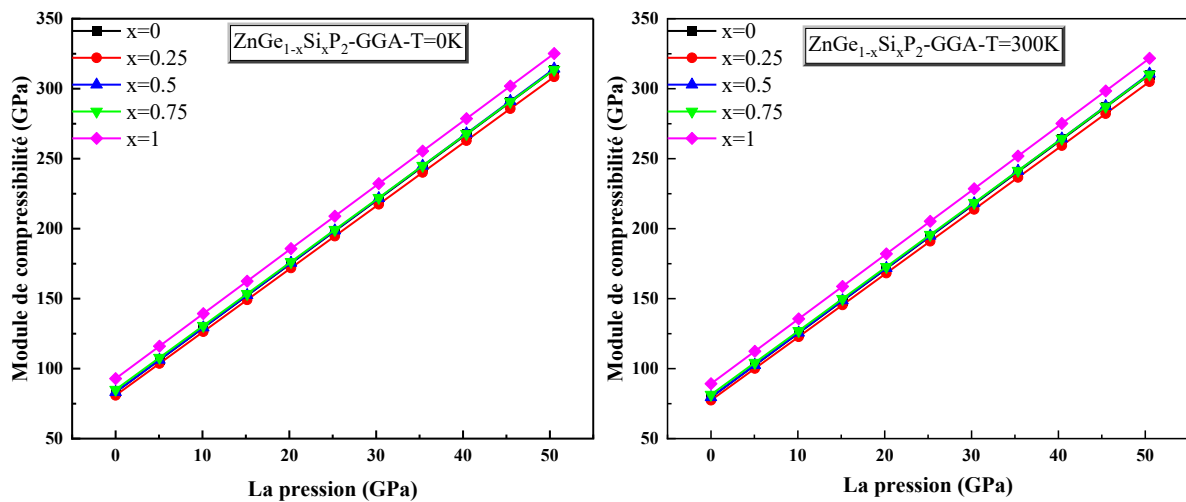


Figure III- 17 : La variation du module de compressibilité B en fonction de la pression $B(P)$ de l'alliage $ZnGe_{1-x}Si_xP_2$ pour ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1) à $T=0K$ et $300K$.

III.5.2 Propriétés électroniques

L'étude des propriétés électroniques des alliages $ZnGe_{1-x}Si_xP_2$ est limitée à l'analyse de la structure de bande et de la densité d'état. Ces structures de bande ont été déterminées selon les directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin. Les constantes de réseau employées dans les calculs sont celles précédemment optimisées avec GGA.

La figure III-18 présente les structures de bandes électroniques de l'alliage $ZnGe_{1-x}Si_xP_2$ pour des différents concentrations ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1), en utilisant les approximations GGA et

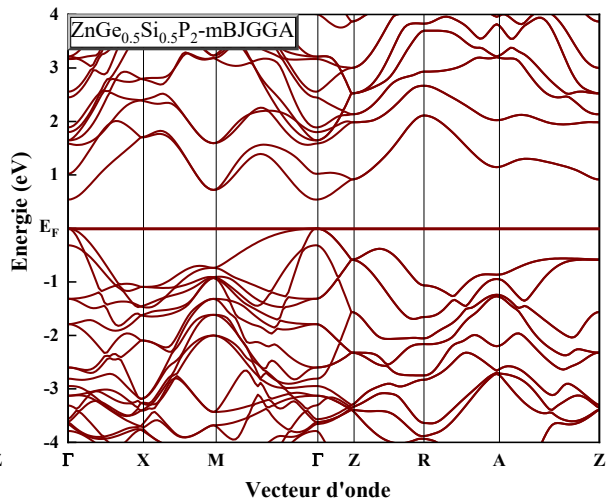
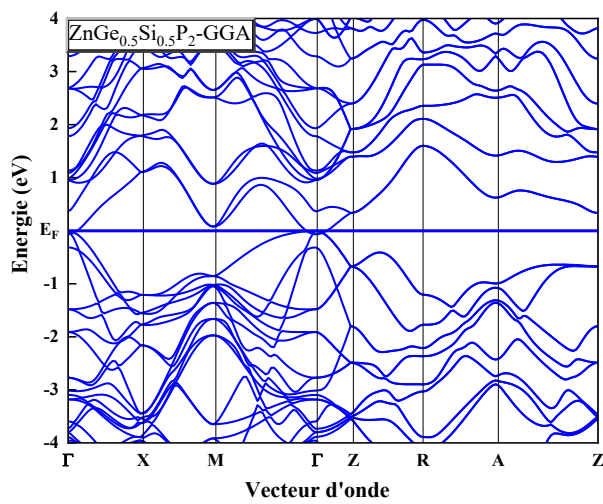
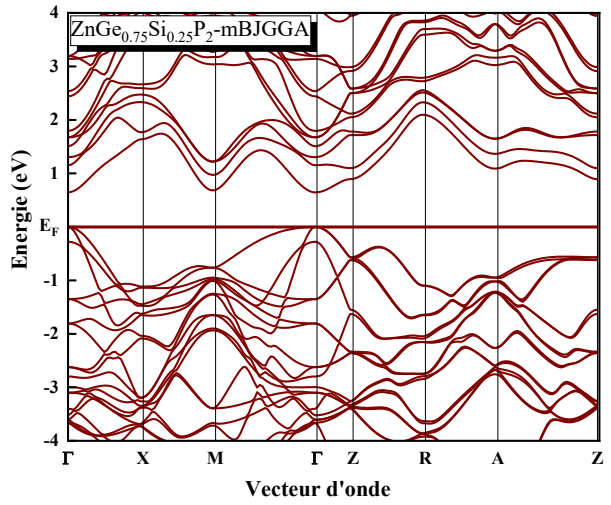
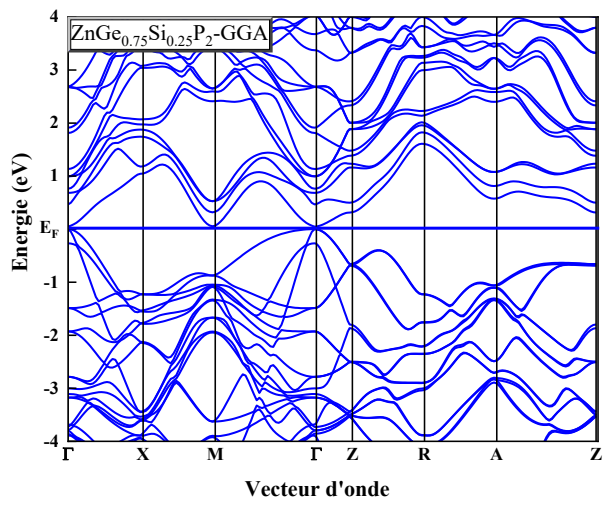
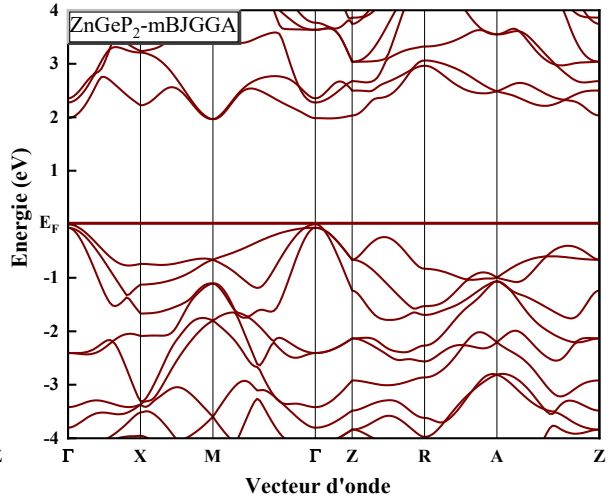
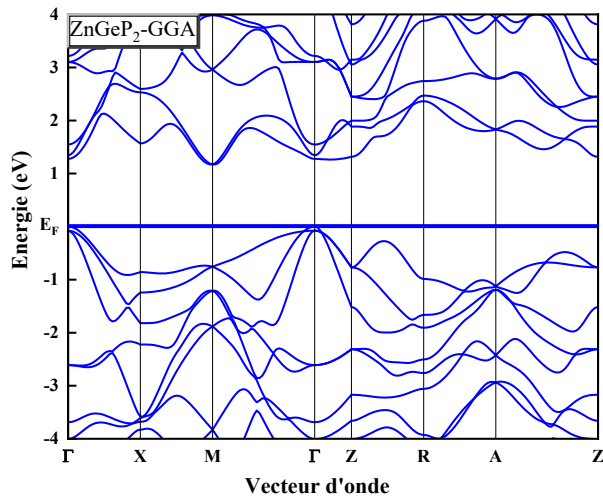
mBJ-GGA, les résultats obtenus pour la bande interdite à différentes concentrations, ainsi que d'autres résultats de la littérature sont rassemblés dans le tableau III-8 et leur variation en fonction de concentration (x) est représentée sur la figure III-19.

III.5.2.1 Structure de bande

- Les structures de bandes électroniques des alliages envisagés présentent une structure générale identique.
- Le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence se situent au point Γ à haute symétrie de la première zone de Brillouin sauf que pour les parents ZnGeP_2 et ZnSiP_2 ou le maximum de la bande de valence au point Γ et le minimum de la bande de conduction ne sont pas au même point.
- L'approximation mBJ-GGA confirme que les alliages $\text{ZnGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{P}_2$ pour des différentes concentrations ($x = 0.25, 0.5, 0.75$) sont des semi-conducteurs présentant un gap direct au point Γ tandis que le ZnGeP_2 et ZnSiP_2 ont un pseudo-direct gap.
- L'approximation mBJ-GGA donne des valeurs de bandes interdites plus proches de la littérature que l'approximation GGA.
- Comme la montre clairement la figure III-19, la valeur minimale calculée du bande interdit E_g est obtenue pour $\text{ZnGe}_{0.5}\text{Si}_{0.5}\text{P}_2$.

Tableau III- 7 : Les valeurs des gaps pour les alliages $\text{ZnGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{P}_2$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1) des approximations GGA et mBJ- GGA.

X	Eg (eV)		
	Nos calculs		Exp
	GGA	mBJ-GGA	
0	1.133	1.815	1.8 [45], (1.8-2.2) [34], (2-2.4) [35] 1.16 [30], (1.061-1.742) [47]
0.25	0.049	0.645	
0.5	0	0.539	
0.75	0.044	0.645	
1	1.211	1.955	2 [45], 2.0 [34] 1.22 [30], (1.138-1.881) [47]



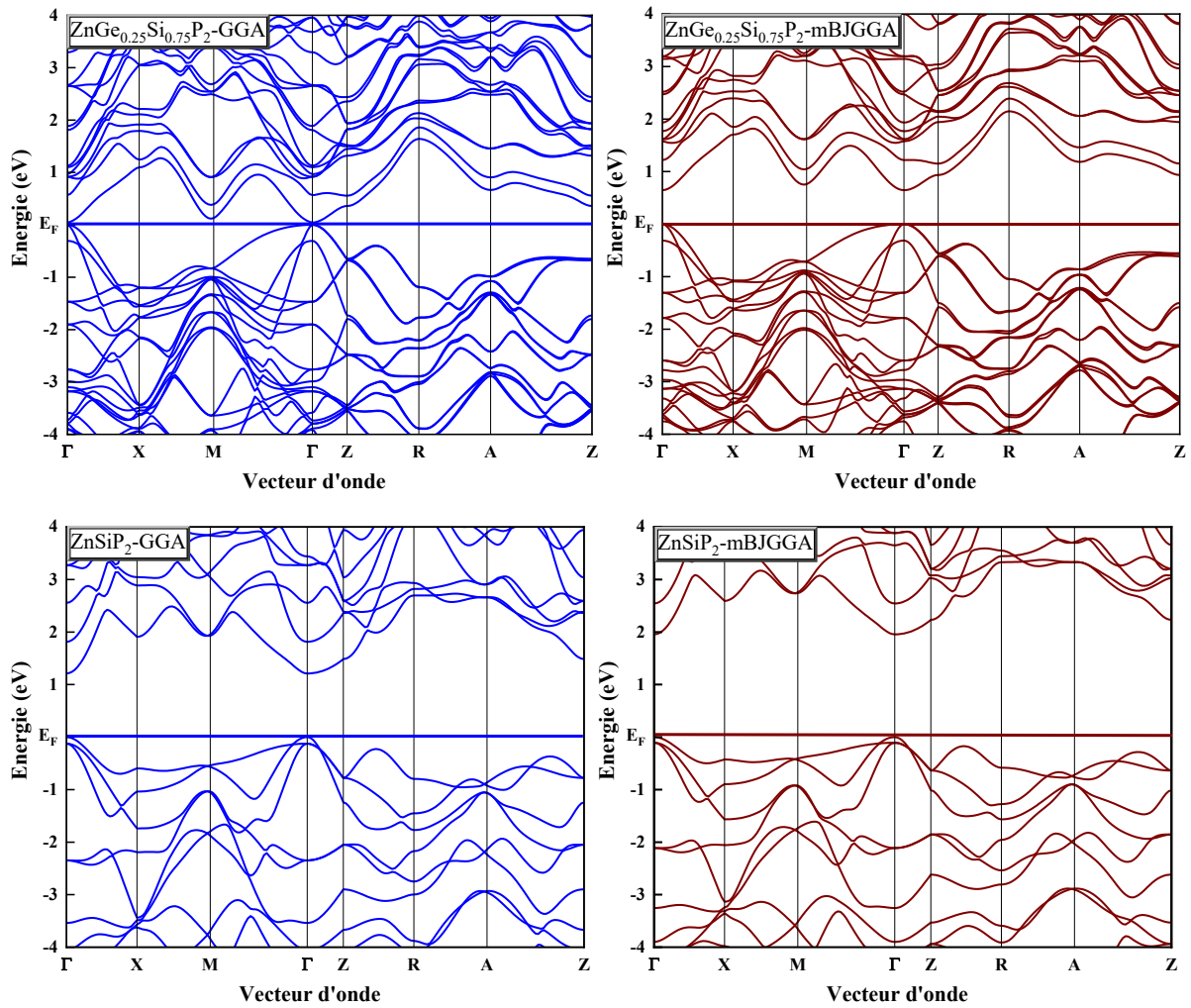


Figure III- 18 : La structure de bandes pour l'alliage $ZnGe_{1-x}Si_xP_2$ pour ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1) avec GGA et mBJ-GGA.

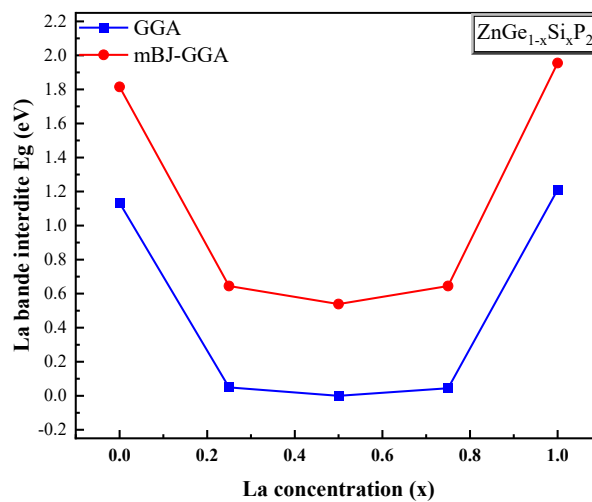


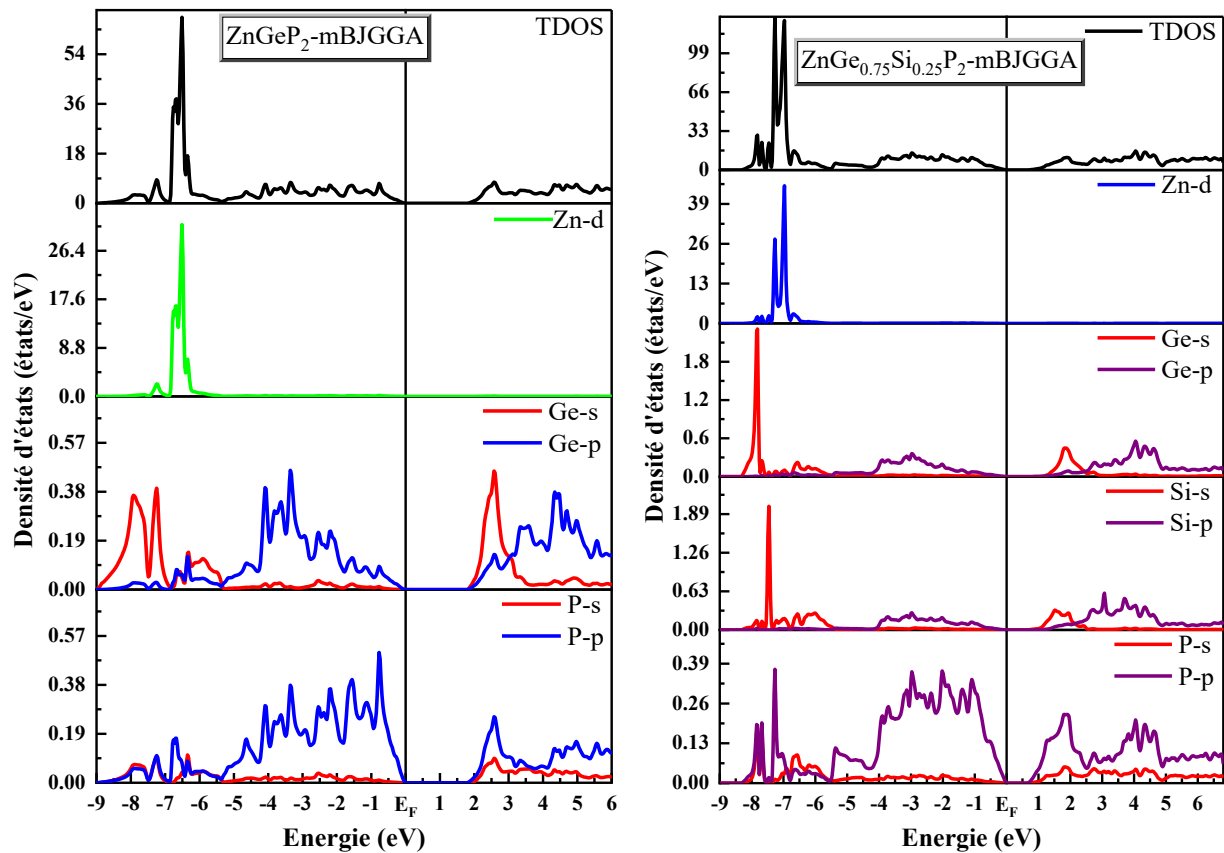
Figure III- 19 : La variation des valeurs de bande interdite E_g en fonction de concentration (x) de l'alliage $ZnGe_{1-x}Si_xP_2$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1) par les deux approximations GGA et mBJ- GGA.

III.5.2.2 La densité d'états

Nous avons calculé les densités d'états totales et partielles des composés ternaires (ZnGeP_2 - ZnSiP_2) et de leurs alliages quaternaires $\text{ZnGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{P}_2$ ($x = 0.25, 0.5$ et 0.75) en utilisant l'approximation mBJ-GGA. Les densités d'états totales et partielles sont représentées dans la figure III-20.

De même pour l'alliage $\text{ZnGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{P}_2$. Les courbes TDOS présentées dans la Figure III-20 mettent en évidence trois zones d'énergie distinctes, (BVI), (BVS) et (BC).

- Le BVI, qui se situe entre -9 eV et 5.5 eV, est principalement composé d'états d-Zn, avec un mélange notable d'états s-p de Si/Ge et une contribution mineure d'états s-p de P.
- L'BVS, allant de 5.5 eV à 0 eV, est dominé par les états p de Si, Ge et P.
- Le BC, qui s'étend de 0 eV à 6 eV, est caractérisé par une forte hybridation entre les états s de Si/Ge et les états p du P, avec des contributions mineures des états p du Si/Ge et s-P.



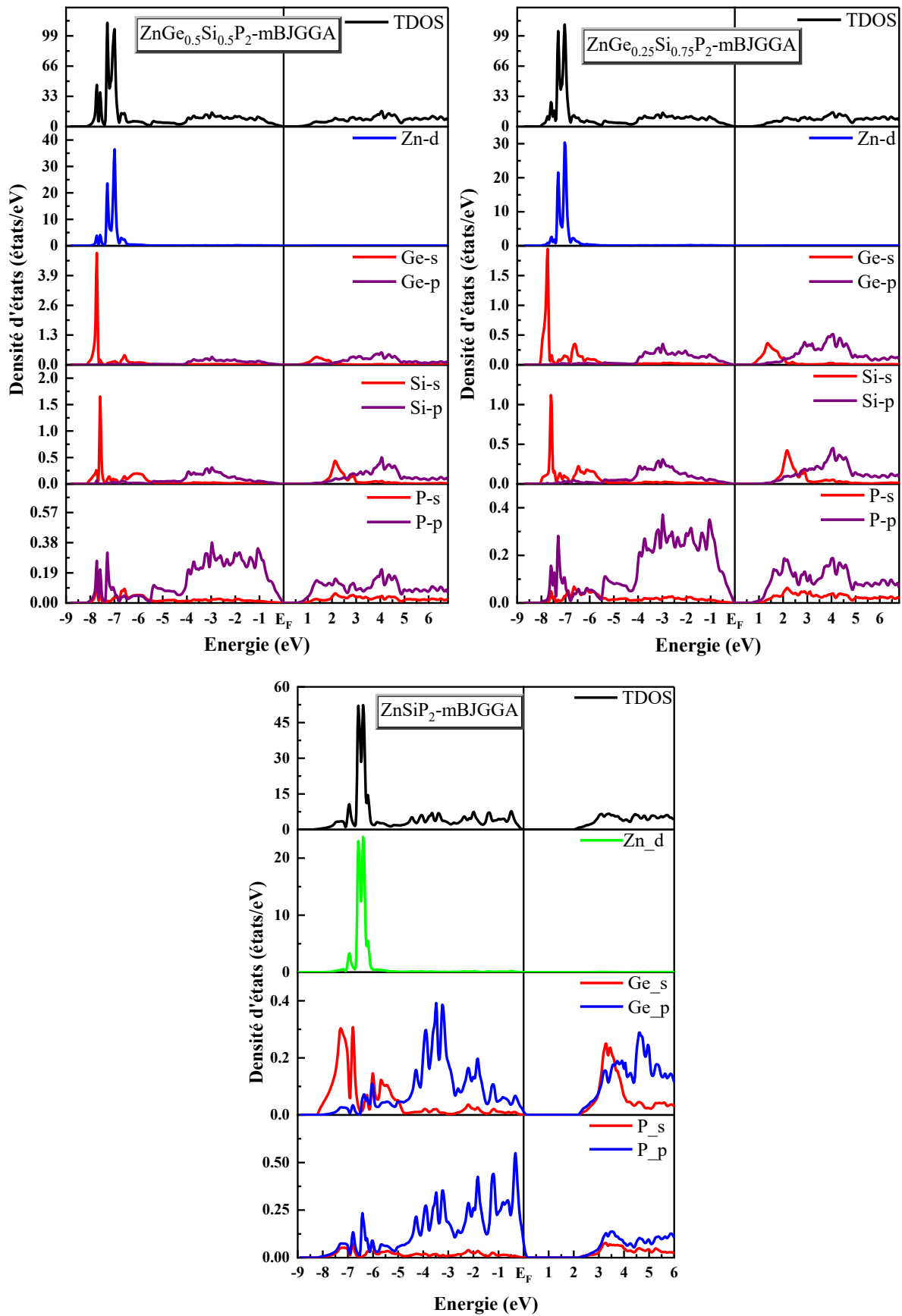


Figure III- 20 : La densité d'états totale et partielle pour les alliages ZnGe_{1-x}Si_xP₂ pour (x = 0, 0.25, 0.5, 0.75 et 1) avec mBJ-GGA.

III.5.3 Propriétés optiques

La variation de la partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique coefficient d'extinction $K(\omega)$ et de l'indice de réfraction $n(\omega)$ en fonction de l'énergie avec la fonctionnelle d'échange-corrélation (xc) mBJ-GGA est représentée sur la figure III-21 pour une gamme d'énergie des photons allant jusqu'à 14 eV. Les valeurs statiques des paramètres optiques, comme $\varepsilon_1(0)$, $\varepsilon_2(0)$, $n(0)$, $R(0)$, $L(0)$ et l'anisotropie uni-axiale ($\delta\varepsilon$) sont rassemblées dans le tableau III-8.

D'après le tableau

- On voit clairement que les valeurs calculées des paramètres optiques à la fréquence zéro sont en bon accord avec les données théoriques [47] pour les ZnGeP_2 et ZnSiP_2 .
- À partir de l'anisotropie uniaxiale calculée, l'alliage présentent une anisotropie uniaxiale.
- Nous remarquons que la constante diélectrique statique est plus élevée pour la composition ($x = 0.25$) et plus faible pour ZnSiP_2 avec la fonctionnelle d'échange-corrélation (xc) mBJ-GGA.
- Les valeurs statiques de l'indice de réfraction $n(0)$ varient de manière similaire à celles de $\varepsilon_1(0)$ suivant la formule $\varepsilon_1(0) = n(0)^2$.

D'après la figure III-21

Partie réelle : Les spectres optiques ($\varepsilon_1^\perp/\varepsilon_1^\parallel$) représentés dans cette figure sont similaires avec des petites différences (la position et la hauteur des pics), ils atteignent des valeurs maximales autour de (2.73 eV, 2 eV, 1.73 eV, 2.23 eV, et 3.66 eV). Ensuite, ils s'annulent et deviennent négatives. Ce qui indiquent la propriété métallique, qui se produit lorsque tout le rayonnement électromagnétique entrant est réfléchi par la surface du matériau [37]. On observe que les principaux pics des spectres $\varepsilon_1(\omega)$ se déplacent vers des énergies plus basses pour ($x < 0.5$) puis vers des énergies plus élevées pour ($x > 0.5$).

Partie imaginaire : On voit que les principaux pics du spectre ($\varepsilon_2^\perp/\varepsilon_2^\parallel$) sont situés autour de (4.91 eV/4.28 eV), (4.69 eV/3.69 eV), (4.66 eV/3.85 eV), (4.58 eV/3.90 eV), et (4.85 eV/4.42 eV) pour ZnGeP_2 , $\text{ZnGe}_{0.75}\text{Si}_{0.25}\text{P}_2$, $\text{ZnGe}_{0.5}\text{Si}_{0.5}\text{P}_2$, $\text{ZnGe}_{0.25}\text{Si}_{0.75}\text{P}_2$ et ZnSiP_2 , respectivement, On peut aussi observer qu'il y a une forte absorption dans la gamme d'énergie [2-6] eV pour ($x = 0.25, 0.5$ et 0.75).

Indice de réfraction : Les composantes ordinaire et extraordinaire (n^\perp et n^\parallel) de l'indice de réfraction présentent un comportement anisotrope. Pour des énergies inférieures à 8 eV pour $\text{ZnGe}_{0.75}\text{Si}_{0.25}\text{P}_2$, $\text{ZnGe}_{0.5}\text{Si}_{0.5}\text{P}_2$ et $\text{ZnGe}_{0.25}\text{Si}_{0.75}\text{P}_2$. En outre, la valeur maximale de $n(\omega)$ se situe autour de (2.76 eV, 2.02 eV, 1.8 eV, 3.22 eV et 3.69 eV) pour ZnGeP_2 , $\text{ZnGe}_{0.75}\text{Si}_{0.25}\text{P}_2$, $\text{ZnGe}_{0.5}\text{Si}_{0.5}\text{P}_2$, $\text{ZnGe}_{0.25}\text{Si}_{0.75}\text{P}_2$ et ZnSiP_2 . Ainsi, ZnSiP_2 a la réfraction la plus élevée avec une transparence maximale.

Coefficient d'extinction : Le maximum de $k(\omega)$ pour nos alliages est situé autour des énergies de photons 5.8(6.32) eV, 4.8(5.62) eV, 4.77(5.59) eV, 4.77(5.56) eV et 5.1 eV pour K^\perp (K^\parallel) pour ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1) respectivement.

Tableau III- 8 : Les valeurs calculées de $\varepsilon_1(0)$, $n(0)$, $R(0)$, $L(0)$ et de l'anisotropie uniaxiale ($\delta\varepsilon$) pour les alliages $\text{ZnGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{P}_2$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1) en utilisant les approximations GGA, mBJ-GGA.

x	$\varepsilon_1(0)$			$n(0)$		$R(0)$		$L(0) \cdot 10^{-4}$		Réf
	ε_1^\perp	ε_1^\parallel	$\delta\varepsilon$	n^\perp	n^\parallel	R^\perp	R^\parallel	L^\perp	L^\parallel	
0	12.668	12.931	0.01	3.559	3.596	0.3151	0.319	5.086	5.114	GGA
	9.169	9.307	0.007	3.028	3.050	0.2535	0.256	5.302	5.323	mBJ
	8.530	8.550		2.921	2.925	0.240	0.240			[47]
0.25	19.099	16.645	-0.069	4.371	4.080	0.39396	0.368	13.8	6.167	GGA
	11.871	11.241	-0.027	3.445	3.352	0.30262	0.292	5.902	5.719	mBJ
0.5	21.318	16.285	-0.134	4.620	4.035	0.41561	0.363	37.6	5.850	GGA
	11.800	11.118	-0.03	3.435	3.334	0.29258	0.283	5.988	5.741	mBJ
0.75	17.475	15.551	-0.058	4.181	3.943	0.37699	0.354	13.6	6.083	GGA
	11.265	10.758	-0.023	3.356	3.280	0.29258	0.284	5.867	5.649	mBJ
1	11.273	11.412	0.006	3.358	3.378	0.29272	0.295	4.846	4.899	GGA
	8.513	8.572	0.003	2.918	2.928	0.23962	0.241	5.184	5.232	mBJ
	8.321	8.308		2.885	2.882	0.235	0.235			[47]

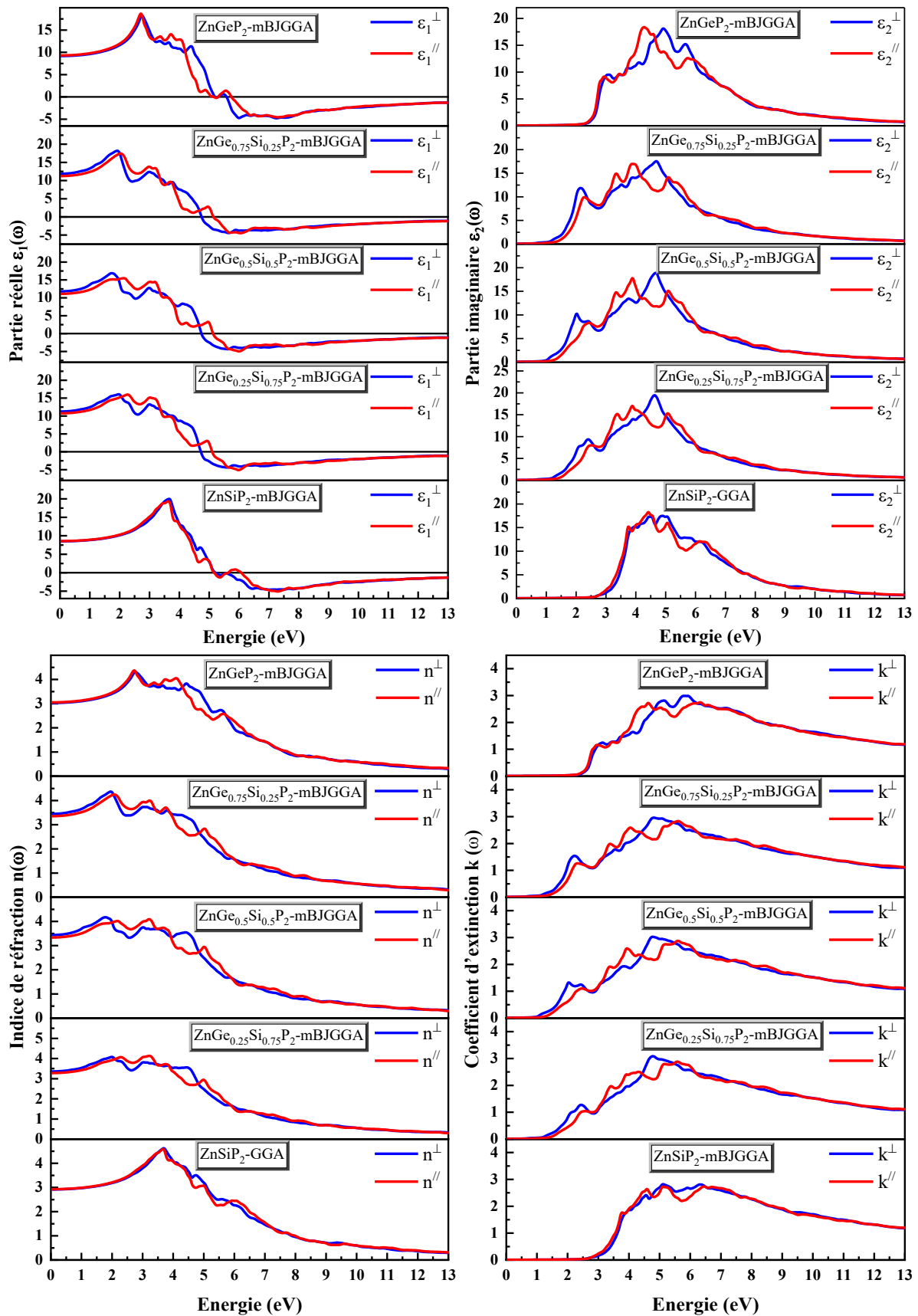


Figure III- 21 : Les composantes réelles et imaginaires de la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$, du coefficient d'extinction $k(\omega)$ et de l'indice de réfraction $n(\omega)$ pour les alliages $ZnGe_{1-x}Si_xP_2$ avec ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1) avec mBJ-GGA.

La figure III-22 présente les spectres de la conductivité optique $\sigma(\omega)$, le coefficient d'absorption $I(\omega)$, la réflectivité $R(\omega)$ et du spectre de perte d'énergie $L(\omega)$ pour les alliages examinés dans le cadre de l'approximation mBJ-GGA.

D'après la figure III-22

La conductivité optique : La conductivité optique illustrée sur la figure indique qu'il n'y a pas de conductivité optique pour $\text{ZnGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{P}_2$ à ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, \text{ et } 1$) pour des énergies inférieures à (2.25 eV, 1 eV, 0.97 eV, 1.15 eV et 2.6 eV). En outre, la conductivité optique maximale est pour $\text{ZnGe}_{0.25}\text{Si}_{0.75}\text{P}_2$, tandis que $\text{ZnGe}_{0.75}\text{Si}_{0.25}\text{P}_2$ a le minimum pour la composante perpendiculaire σ^\perp . De plus nos valeurs calculées sont en accord aux valeurs rapportées dans réf [47] pour les parents.

Coefficient d'absorption : Comme la conductivité optique il n'y a pas d'absorption des photons pour nos alliages pour des énergies inférieures à (2.25 eV, 1 eV, 0.97 eV, 1.15 eV et 2.6 eV pour ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75 \text{ et } 1$) respectivement. Les pics les plus élevés du spectre d'absorption sont observés à (7.23 eV, 7.49 eV, 6.97 eV, 6.95 eV et 7.79 eV) pour I^\perp , tandis que la composante parallèle I^\parallel présente un maximum à (7.27 eV, 8.46 eV, 8.47 eV, 5.92 eV et 7.26 eV) pour $0 \leq x \leq 1$ avec un pas 0.25. ZnSiP_2 a le coefficient d'absorption le plus élevé.

La Réflectivité : la partie statique des spectres de réflectivité $R(\omega)$ de nos alliages commence à la fréquence zéro, avec des valeurs égales à (25.3 %, 25.6 %), (30.2 %, 29.2 %) (30.1%, 29%) (29.2%, 28.3%) et (23.9%, 24%) pour (R^\perp, R^\parallel) pour les compositions ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, \text{ et } 1$), respectivement. De plus, $R(0)$ pour les parents ZnGeP_2 et ZnSiP_2 est en bon accord avec les valeurs rapportées dans réf [47].

Le spectre de perte d'énergie : D'après la figure de la fonction de perte d'énergie $L(\omega)$ en fonction de l'énergie des photons. On observe que la valeur maximale de $L(\omega)$ est autour des énergies (12.7 eV, 12.56 eV, 12.67 eV, 12.69 eV, et 12.87 eV) pour ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, \text{ et } 1$), de plus l'alliage $\text{ZnGe}_{0.25}\text{Si}_{0.75}\text{P}_2$ perd plus d'énergie que les autres alliages.

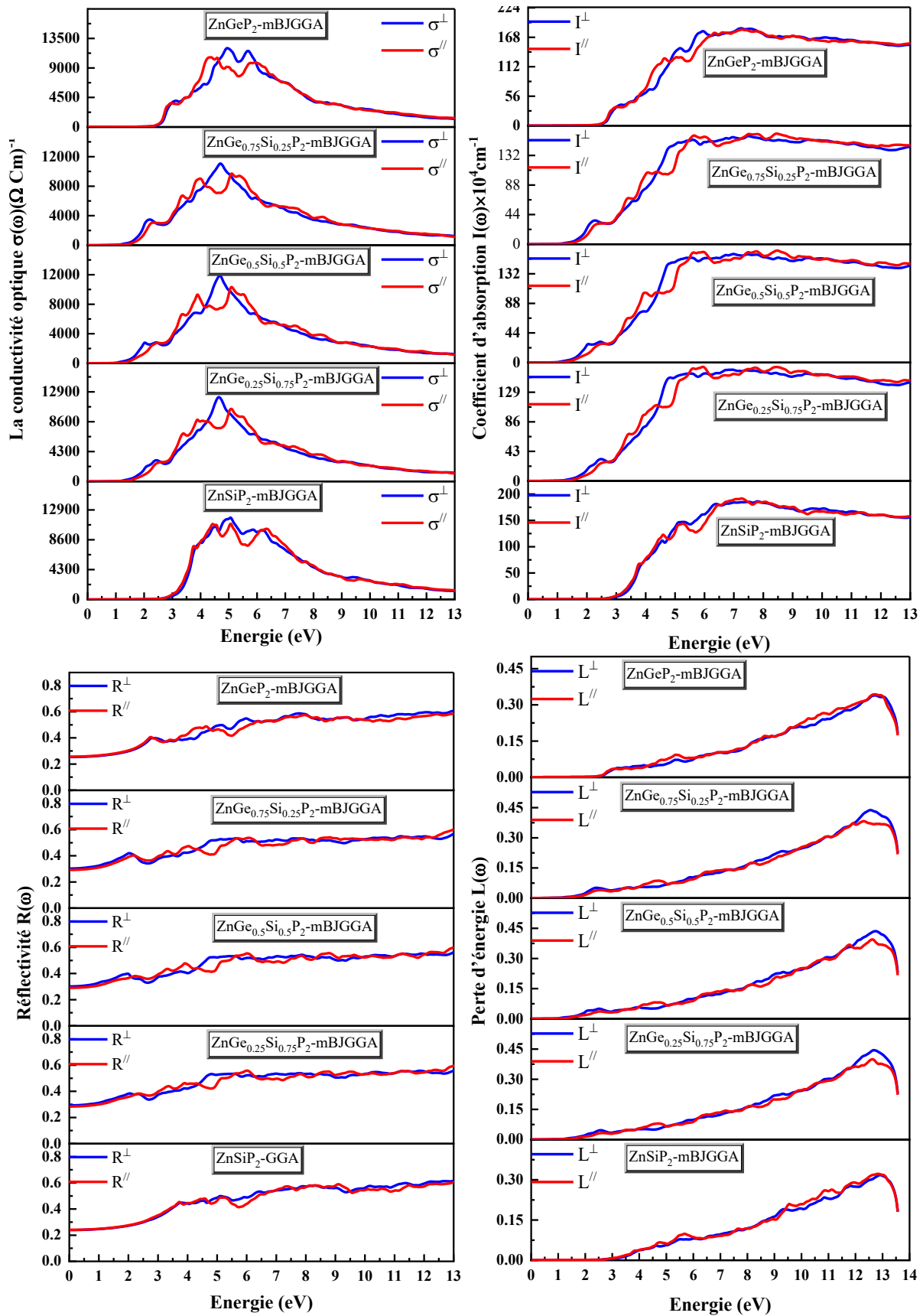


Figure III- 22 : Les spectres de conductivité optique $\sigma(\omega)$, le coefficient d'absorption $I(\omega)$, la réflectivité $R(\omega)$ et le spectre de perte d'énergie $L(\omega)$ pour les alliages $\text{ZnGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{P}_2$ pour ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1) avec mBJ-GGA.

III.5.4 Propriétés thermoélectriques

La figure (IV.23) montre la variation du volume (V en bohr³) et la température (T) pour nos alliages ZnGeP_2 , $\text{ZnGe}_{0.75}\text{Si}_{0.25}\text{P}_2$, $\text{ZnGe}_{0.5}\text{Si}_{0.5}\text{P}_2$, $\text{ZnGe}_{0.25}\text{Si}_{0.75}\text{P}_2$ et ZnSiP_2 .

Il est évident que pour les basses températures, ($T < 100$ K), la variation du volume par rapport à la température n'est pas notable. Pour ($T > 100$ K), il y a une croissance notable de façon linéaire du volume en fonction de l'augmentation de la température.

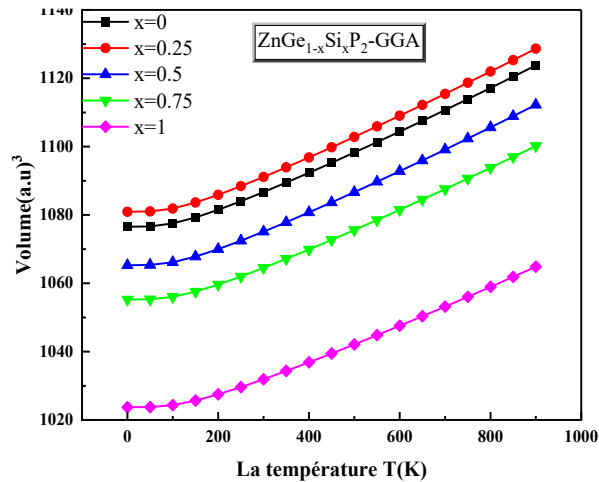


Figure III- 23 : La variation du volume en fonction de la température.

Il est crucial de prendre en compte certains paramètres spécifiques lors de l'évaluation des performances des matériaux thermoélectriques. Ces paramètres jouent un rôle déterminant dans la capacité d'un matériau à convertir l'énergie thermique en énergie électrique et incluent des caractéristiques telles que la conductivité thermique, la conductivité électrique, le facteur de mérite et le coefficient de Seebeck. La figure III-24 présente de manière détaillée différentes propriétés telles que la conductivité électrique (σ), la conductivité thermique électronique (K_e), la conductivité thermique du réseau (K_L), la conductivité thermique totale (K_T), le coefficient de Seebeck (S), ainsi qu'au facteur de mérite (ZT), dans un intervalle de température s'étendant de 50 K à 900 K. Par ailleurs, le tableau III-9 expose de façon précise les propriétés de transport thermoélectrique à température ambiante ($T = 300$ K).

III.5.4.1 Conductivité électrique (σ)

- Il est clair que lorsque la température augmente de ($T = 50$ K) à ($T = 900$ K), la conductivité électrique (σ/τ) augmente également de (0.066, 0.170, 0.169, 0.131 et 0.055) à (8.14, 7.114, 7.250, 7.322 et 8.727) 10^{18} ($\Omega \cdot \text{m} \cdot \text{s}$)⁻¹ pour ($0 \leq x \leq 1$) avec un pas de 0.25.

- Pour des températures inférieures à (650 K) la conductivité électrique pour les alliages $\text{ZnGe}_{0.75}\text{Si}_{0.25}\text{P}_2$, $\text{ZnGe}_{0.5}\text{Si}_{0.5}\text{P}_2$ et $\text{ZnGe}_{0.25}\text{Si}_{0.75}\text{P}_2$ est supérieure avec celle de ZnGeP_2 et ZnSiP_2 ce qui peut s'expliquer par leurs concentrations élevées en porteurs, comme illustré dans le tableau III-9 à température ambiante.

III.5.4.2 Conductivité thermique K_T

- La contribution électronique à la conductivité thermique augmente avec la température pour toutes les gammes de compositions, ce qui correspond à la tendance observée dans la conductivité électrique (σ/τ), ceci est dû à la proportionnalité entre σ et K_e , ce qui est cohérent avec la loi de Wiedemann-Franz [41]. On voit aussi qu'à température supérieure à (400 K) (K_e/τ) pour les parents est plus élevée que $\text{ZnGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{P}_2$ pour ($x = 0.25, 0.5$ et 0.75).
- La conductivité thermique du réseau K_L de nos alliages diminue avec l'augmentation de la température de ($T = 50$ K) à ($T = 900$ K), en raison de l'augmentation du taux de diffusion des phonons causée par de fortes vibrations du réseau, conformément à la relation $K_L \propto T^{-1}$ [42,43]. De plus pour T de (50 K) à (900 K) les valeurs de K_L pour ($x = 0.25, 0.5$ et 0.75) sont inférieures aux valeurs calculées pour ZnGeP_2 et ZnSiP_2 .
- De même pour la conductivité thermique totale de nos alliages les valeurs de K_T pour ($x = 0.25, 0.5$ et 0.75) sont inférieures aux valeurs calculées pour ZnGeP_2 et ZnSiP_2 , K_T diminue pour atteindre un minimum entre ($T = 300$ K et 400 K), puis elle augmente avec la température. De plus, à température ambiante, la conductivité thermique minimale est obtenue pour ($x = 0.25$), tandis que la valeur maximale est obtenue pour ZnSiP_2 .

III.5.4.3 Coefficient de Seebeck (S)

- Les alliages sont des matériaux de type p car le coefficient Seebeck est positif. Lorsque ($T = 400$ K), notre alliage présente une valeur maximale de ($299.30 \mu\text{V/K}$) pour ($x = 1$).
- Pour ($T > 100$) ZnGeAs_2 et ZnSiAs_2 ont des valeurs de coefficient Seebeck supérieures à celle de l'alliage $\text{ZnGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{P}_2$ a ($x = 0.25, 0.5$ et 0.75).

III.5.4.4 Facteur de mérite ZT

- Comme le montre l'évolution du facteur de mérite ZT en fonction de la température pour les alliages $\text{ZnGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{P}_2$ avec ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$, et 1) au niveau de Fermi, le ZT augmente avec la température.

- Pour des températures inférieures à 600 K les parents ont des valeurs de ZT inférieures à ceux des alliages $ZnGe_{1-x}Si_xP_2$ avec ($x = 0.25, 0.5, 0.75$).
- La valeur la plus élevée à ($T = 900$ K) pour le ZT est pour le composé $ZnSiP_2$.

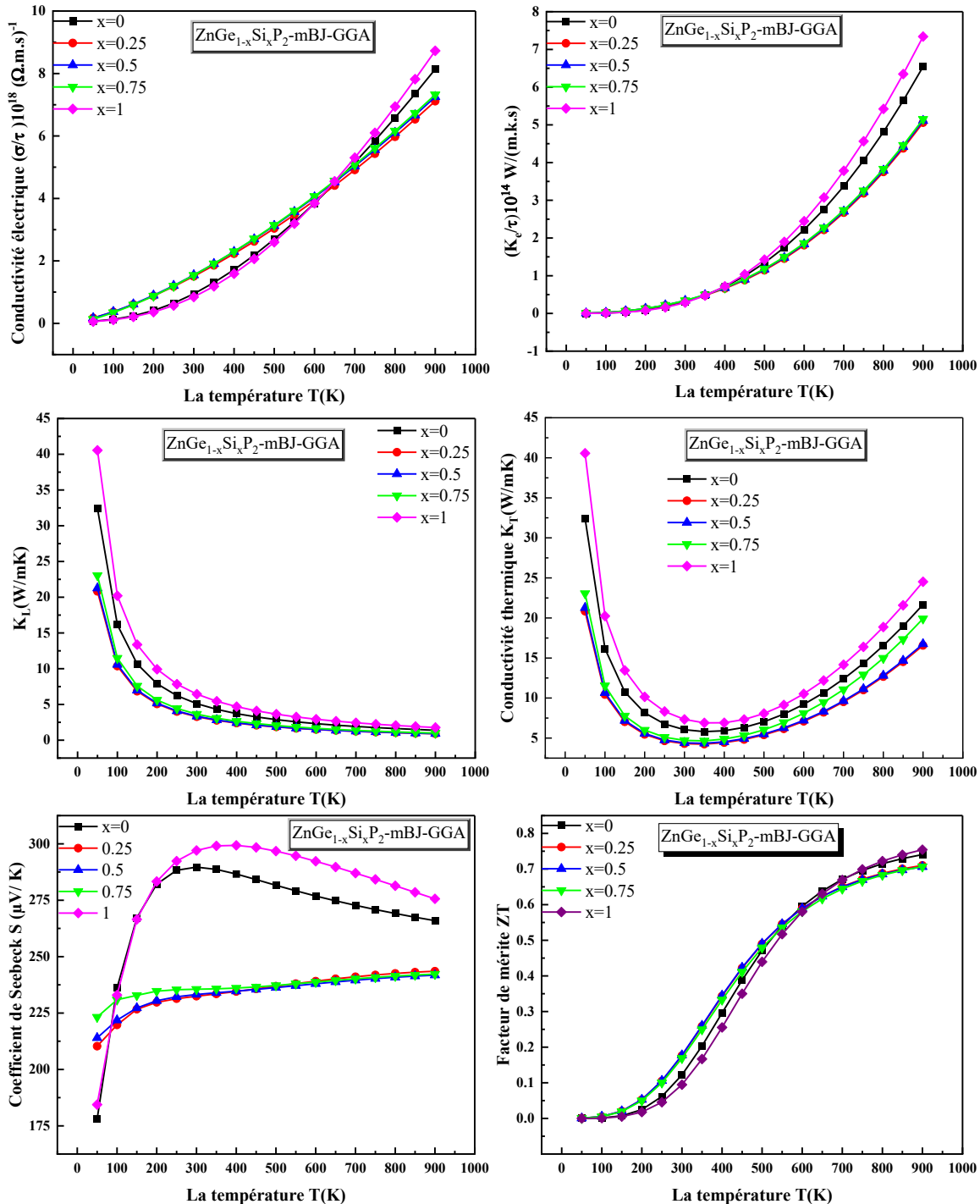


Figure III- 24 : Dépendance à la température de la conductivité électrique, conductivité thermique électronique, conductivité thermique du réseau cristallin, conductivité thermique totale, coefficient Seebeck et du facteur de mérite du $ZnGe_{1-x}Si_xP_2$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1) à l'aide du mBJ-GGA.

Tableau III- 9 : Propriétés de transport thermoélectrique à température ambiante de $\text{ZnGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{P}_2$ à ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1) à l'aide de mBJ-GGA.

	n (10^{18} cm^{-3})	$(\sigma/\tau)10^{18} (\Omega.\text{m.s})^{-1}$	$(K_e/\tau)10^{14}\text{W}(\text{m.k.s})^{-1}$	$S(\mu\text{V}/\text{K})$
ZnGeP₂	16.26	0.95	0.30	289
ZnGe_{0.75}Si_{0.25}P₂	18.95	1.50	0.33	232
ZnGe_{0.5}Si_{0.5}P₂	19.90	1.54	0.34	233
ZnGe_{0.25}Si_{0.75}As₂	20.12	1.54	0.34	235
ZnSiAs₂	18.32	0.84	0.29	297

III.5.4.5 Dépendances axiales des propriétés thermoélectriques pour ZnSiP₂

Le ZnSiP₂ présente des performances thermoélectriques significatives par rapport aux autres alliages a ($T = 900 \text{ K}$). Nous avons utilisé la méthode mBJ-GGA pour déterminer (S , (σ/τ) , (K_e/τ)) dans les deux directions (xx et zz). La figure III-24 présente la dépendance à la température de la conductivité électrique, conductivité thermique et du coefficient Seebeck pour les alliages $\text{ZnGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{P}_2$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1) dans les deux directions (xx) et (zz).

D'après la figure III-24

- La conductivité électrique (σ/τ) est presque la même dans les deux directions pour $T < 300 \text{ K}$, pour $T > 300 \text{ K}$ le long de la direction (zz) σ/τ a des valeurs plus importantes que la direction (xx).
- De même pour la composante électronique de la conductivité thermique K_e/τ est presque la même dans les deux directions pour $T < 300 \text{ K}$. Avec l'augmentation de la température, la conductivité thermique $K_{e\,zz}$ devient plus élevée que $K_{e\,xx}$.
- On remarque que les deux composantes S_{xx} et S_{zz} augmente avec l'augmentation de la température est atteint son maximum à ($350 \text{ K} / 400 \text{ K}$) pour (S_{xx}/S_{zz}) respectivement, ainsi que le coefficient de Seebeck le long de la direction (xx) a des valeurs plus élevées que la direction (zz) pour des températures inférieures à 450 K , mais cette tendance est inversée dans les intervalles de température ($450\text{-}900$) K .

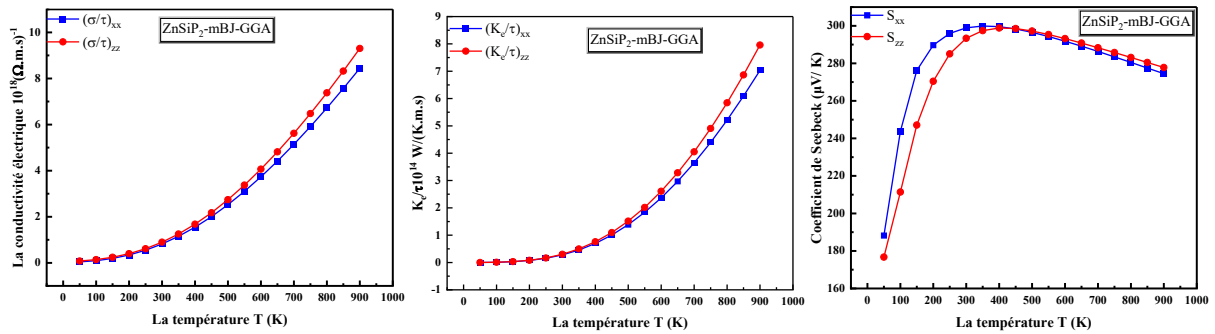


Figure III- 25 : Dépendance à la température de la conductivité électrique, conductivité thermique et du coefficient Seebeck pour les alliages $ZnGe_{1-x}Si_xP_2$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1) dans les deux directions (xx) et (zz).

III.5.4.6 L'impact de la concentration des porteurs sur le coefficient de Seebeck

Nous avons étudié l'impact de la concentration des porteurs sur le coefficient de Seebeck. La figure III-26 montre la variation du coefficient de Seebeck en fonction de la concentration des porteurs à ($T = 400$ K, 600 K et 800 K).

La figure III-26 montre que la valeur de (S) augmente avec la diminution de la concentration des porteurs de charge, en outre le coefficient de Seebeck atteint un maximum de ($2479 \mu V/K$) pour ($T = 400$ K) tandis que le minimum est ($1272 \mu V/K$) pour ($T= 800$ K).

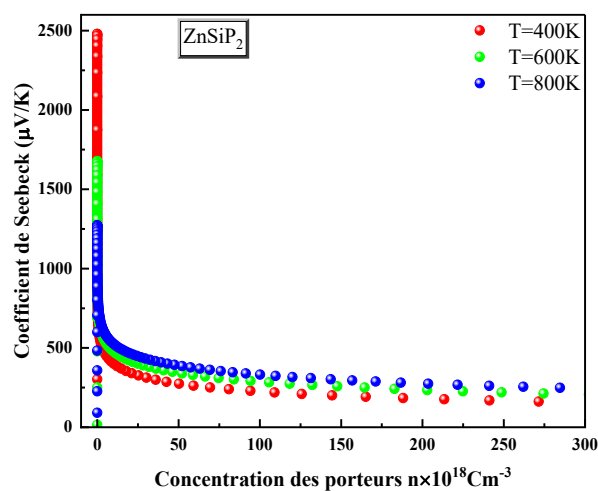


Figure III- 26 : L'impact de la concentration des porteurs de charge sur le coefficient de Seebeck à ($T = 400$ K, 600 K et 800 K) pour $ZnGe_{1-x}Si_xP_2$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1).

Références

- [1] V. Kumar, A. K. Shrivastava, and V. Jha, *J. Phys. Chem. Solids* **71**, 1513 (2010).
- [2] G. K. H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, and L. Nordström, *Phys. Rev. B* **64**, 195134 (2001).
- [3] P. Blaha, K. Schwarz, F. Tran, R. Laskowski, G. K. H. Madsen, and L. D. Marks, *J. Chem. Phys.* **152**, 074101 (2020).
- [4] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
- [5] 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).
- [6] A. D. Becke and E. R. Johnson, *J. Chem. Phys.* **124**, 221101 (2006).
- [7] H. A. Kramers, *Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci.* **46**, 836 (1923).
- [8] G. Tse and D. Yu, *Comput. Condens. Matter* **4**, 59 (2015).
- [9] S. Adachi, *Properties of Semiconductor Alloys: Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors*, Corrections made August 2012 (Wiley, a John Wiley & Sons, Ltd, Publication, Chichester, 2012).
- [10] T. Thonhauser, T. J. Scheidemantel, J. O. Sofo, J. V. Badding, and G. D. Mahan, *Phys. Rev. B* **68**, 085201 (2003).
- [11] T. J. Scheidemantel, C. Ambrosch-Draxl, T. Thonhauser, J. V. Badding, and J. O. Sofo, *Phys. Rev. B* **68**, 125210 (2003).
- [12] S. J. Montiel-Perales, C. Guarneros-Aguilar, M. Boujnah, and F. Caballero-Briones, *Phys. B Condens. Matter* **687**, 416087 (2024).
- [13] H. Salehi and E. Gordanian, *Mater. Sci. Semicond. Process.* **47**, 51 (2016).
- [14] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **30**, 244 (1944).
- [15] A. Otero-de-la-Roza and V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* **182**, 1708 (2011).
- [16] A. Otero-de-la-Roza, D. Abbasi-Pérez, and V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* **182**, 2232 (2011).
- [17] S. I. Shah and J. E. Greene, *Mater. Lett.* **2**, 115 (1983).
- [18] G. S. Solomon, J. B. Posthill, and M. L. Timmons, *MRS Proc.* **144**, 61 (1988).
- [19] Q.-B. Meng, C.-Y. Xiao, Z.-J. Wu, K. Feng, Z.-D. Lin, and S.-Y. Zhang, *Solid State Commun.* **107**, 369 (1998).
- [20] M. Levalois and G. Allais, *Phys. Status Solidi A* **109**, 111 (1988).
- [21] S. Sharma and A. S. Verma, *Eur. Phys. J. B* **87**, 159 (2014).
- [22] K. Masumoto, S. Isomura, and W. Goto, *J. Phys. Chem. Solids* **27**, 1939 (1966).

- [23] F. Boukabrine, F. Chiker, H. Khachai, A. Haddou, N. Baki, R. Khenata, B. Abbar, and A. Khalfi, *Phys. B Condens. Matter* **406**, 169 (2011).
- [24] W. Setyawan and S. Curtarolo, *Comput. Mater. Sci.* **49**, 299 (2010).
- [25] B. Xu, H. Han, J. Sun, and L. Yi, *Phys. B Condens. Matter* **404**, 1326 (2009).
- [26] A. G. Norman, J. M. Olson, M. J. Romero, and M. M. Al-Jassim, *Electron Microscopy Studies of Potential 1-eV Bandgap Semiconductor Compounds ZnGeAs₂ and Zn₃As₂ Grown by MOVPE: Preprint* (2001).
- [27] F. W. Scholl and E. S. Cory, *Mater. Res. Bull.* **9**, 1511 (1974).
- [28] S. I. Shah and J. E. Greene, *J. Cryst. Growth* **68**, 537 (1984).
- [29] S. K. Tripathy and V. Kumar, *Ab-Initio Calculation of ZnGeAs₂ Semiconductor* (Thapar University, Patiala, Punjab, India, 2014), pp. 1084–1086.
- [30] S. N. Rashkeev, S. Limpijumngong, and W. R. L. Lambrecht, *Phys. Rev. B* **59**, 2737 (1999).
- [31] B.-H. Jeong, M. Jeong, Y. Song, K. Park, and J.-S. Park, *Crystals* **11**, 883 (2021).
- [32] A. Janotti, S.-H. Wei, S. B. Zhang, and S. Kurtz, *Phys. Rev. B* **63**, 195210 (2001).
- [33] H. S. Saini, M. Singh, A. H. Reshak, and M. K. Kashyap, *J. Alloys Compd.* **518**, 74 (2012).
- [34] Yu. A. Valov, N. A. Goryunova, E. I. Leonov, and V. M. Orlov, *Acta Phys. Acad. Sci. Hung.* **33**, 1 (1973).
- [35] C. H. L. Goodman, *Nature* **179**, 828 (1957).
- [36] B. R. Pamplin, T. Kiyosawa, and K. Masumoto, *Prog. Cryst. Growth Charact.* **1**, 331 (1979).
- [37] M. Hassan, N. A. Noor, Q. Mahmood, and B. Amin, *Curr. Appl. Phys.* **16**, 1473 (2016).
- [38] A. Gaur, K. Khan, U. Ahuja, J. Sahariya, and A. Soni, *Optoelectronic Investigations of ZnGeAs₂: A First Principle TB-mBJ Approximation* (Jodhpur, India, 2020), p. 030368.
- [39] S. Tab, A. Boudali, M. Berber, M. Driss Khodja, O. L. El Hachemi, and H. Moujri, *Appl. Phys. A* **126**, 544 (2020).
- [40] M. S. Yaseen, G. Murtaza, and R. M. Arif Khalil, *Curr. Appl. Phys.* **18**, 1113 (2018).
- [41] A. Yadav, P. Deshmukh, K. Roberts, N. Jisrawi, and S. Valluri, *J. Phys. Commun.* **3**, 105001 (2019).
- [42] S. Ohta, T. Nomura, H. Ohta, and K. Koumoto, *J. Appl. Phys.* **97**, 034106 (2005).
- [43] P. Govindaraj, K. Murugan, and K. Venugopal, *Mater. Chem. Phys.* **295**, 127190 (2023).

- [44] B. Chelluri, T. Y. Chang, A. Ourmazd, A. H. Dayem, J. L. Zyskind, and A. Srivastava, *J. Cryst. Growth* **81**, 530 (1987).
- [45] G.-Q. Yao, H.-S. Shen, R. Kershaw, K. Dwight, and A. Wold, *Mater. Res. Bull.* **21**, 653 (1986).
- [46] S. C. Abrahams and J. L. Bernstein, *J. Chem. Phys.* **52**, 5607 (1970).
- [47] H. Bennacer, A. Boukortt, S. Meskine, M. Hadjab, M. I. Ziane, and A. Zaoui, *Optik* **159**, 229 (2018).

Conclusion

générale

Conclusion générale

Dans la recherche de nouveaux matériaux visant à optimiser la consommation d'énergie et à promouvoir la durabilité, l'optoélectronique et la thermoélectricité ont suscité un intérêt considérable de la part des chercheurs, qui les considèrent comme des technologies clés pour l'avenir. Identifier les matériaux présentant les propriétés requises pour une application efficace dans ces domaines s'avère être une tâche difficile, en raison des critères spécifiques fixés par les propriétés des matériaux. À l'heure actuelle, il existe un besoin urgent de développer de nouveaux matériaux qui soient à la fois plus abondants, moins nocifs et plus rentables que leurs équivalents actuels. Dans cette optique, l'approche de recherche s'est concentrée sur l'amélioration des différentes propriétés des semiconducteurs de type chalcopyrite.

Dans cette étude, nous avons utilisé la méthode FP-LAPW (Full-Potential Linearized Augmented Plane Waves), implémentée dans le code WIEN2K, afin d'étudier de manière systématique les effets de la substitution du silicium (Ge) sur les propriétés structurales, électroniques, optiques et thermoélectriques des semi-conducteurs de type chalcopyrite $\text{ZnGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{M}_2$ avec ($\text{M} = \text{As}$ et P). Le potentiel d'échange-corrélation a été traité à l'aide des fonctionnelles LDA, GGA pour les propriétés structurales et mBJ pour les propriétés optoélectroniques et thermoélectriques afin de garantir une analyse complète des propriétés des alliages considérés.

Nos calculs des paramètres structuraux à l'équilibre (a , c , B , u et η) pour les parents ZnGeAs_2 , ZnSiAs_2 , ZnGeP_2 et ZnSiP_2 à l'aide de la fonctionnelle GGA, concordent bien avec les mesures expérimentales et les résultats théoriques disponibles dans la littérature, tandis que les résultats obtenus dans le cadre de l'approximation LDA sont légèrement plus petits que les valeurs expérimentales. Ceci est dû à l'approximation LDA connue à sous-estimer les paramètres de maille, ce qui valide la précision de notre approche computationnelle. De plus la substitution du Ge avec Si dans les alliages $\text{ZnGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{As}_2$ et $\text{ZnGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{P}_2$ introduit des changements subtils dans les paramètres du réseau, qui reflètent les différences de rayons ioniques. Pour les compositions ($x = 0.25, 0.5$ et 0.75) nos résultats obtenus constituent des prédictions, compte tenu de l'absence des résultats expérimentaux et théoriques dans la littérature. De plus avec l'augmentation de la pression les alliages $\text{ZnGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{M}_2$ deviennent moins compressibles.

Il est important de noter que l'analyse de la structure de bande électronique révèle que tous les alliages $\text{ZnGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{As}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) présentent une bande interdite directe au point (Γ - Γ), tandis que la bande interdite est directe pour $\text{ZnGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{P}_2$ avec ($x = 0.25, 0.5$ et 0.75) et

pseudo direct pour les parents ZnGeP_2 et ZnSiP_2 . De plus, nous constatons que la substitution modifie les valeurs de la bande interdite et la valeur minimale est obtenue pour ($x = 0.5$), qui offre ainsi une adaptabilité à des applications optoélectroniques spécifiques telles que les diodes électroluminescentes (LED) et les diodes laser.

Les propriétés optiques des alliages ont été étudiées en analysant plusieurs paramètres tels que la fonction diélectrique, le coefficient d'extinction, l'indice de réfraction, la conductivité optique, le coefficient d'absorption, la réflectivité et le spectre de perte d'énergie. Les résultats obtenus révèlent que les alliages présentent un comportement optique anisotrope et des coefficients d'absorption élevés dans la gamme d'énergie de [1.5-6.5] eV pour $\text{ZnGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{As}_2$ et [2-6] eV pour le $\text{ZnGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{P}_2$, ce qui les rend adaptés à des applications dans des dispositifs optoélectroniques. Le $\text{ZnGe}_{0.25}\text{Si}_{0.75}\text{As}_2$ et le ZnSiP_2 présentent l'indice de réfraction le plus élevé avec une transparence maximale et la perte d'énergie la plus importante est pour ($x = 0.75$). La réflectivité élevée observée dans la région ultraviolette suggère l'utilisation potentielle de ces alliages comme écrans efficaces contre les rayons UV. La possibilité d'adapter les propriétés optiques grâce à l'alliage de silicium souligne la nouveauté de cette étude et élargit le potentiel du matériau pour diverses applications optiques, notamment le photovoltaïque et la protection contre les UV.

Les propriétés thermoélectriques des alliages $\text{ZnGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{As}_2$ et $\text{ZnGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{P}_2$ ont été étudiées à l'aide du code BoltzTraP. Nos résultats confirment que ces alliages sont des semi-conducteurs de type p, comme le prouvent leurs coefficients de Seebeck positifs. Il est important de noter que la substitution améliore considérablement les performances thermoélectriques, le $\text{ZnGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{As}_2$ pour ($x = 0.25, 0.5$ et 0.75) avait des valeurs de ZT plus élevée que les parents ZnGeAs_2 et ZnSiAs_2 pour ($T = 50$ K à $T = 900$ K) tandis que pour des températures inférieures à (600 K) les parents (ZnGeP_2 et ZnSiP_2) ont des valeurs de ZT inférieurs à ceux des alliages $\text{ZnGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{P}_2$ avec ($x = 0.25, 0.5$ et 0.75). De plus le $\text{ZnGe}_{0.75}\text{Si}_{0.25}\text{As}_2$, présente un coefficient de Seebeck maximal de (228.26 $\mu\text{V/K}$ à 800 K) et Le ZnSiP_2 présente un coefficient de Seebeck maximal de (299.30 $\mu\text{V/K}$ à 400 K) Ces résultats soulignent le rôle essentiel de l'alliage dans l'optimisation des performances thermoélectriques pour les applications de conversion d'énergie.

Liste des travaux scientifiques

Publication internationale

- ❖ Comprehensive DFT Study of $\text{ZnGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{As}_2$ Alloys: Insights into Structural, Electronic, Optical, and Thermoelectric Properties.

S. Bougaa, H. Baaziz, Z. Charifi, T. Ghellab, S. Adalla, L. Bouhdjer, Ş, Uğur and G. Uğur
Journal of Materials Science in Semiconductor Processing.

Communications Internationales

- ❖ International Seminar on Materials and Engineering Structures (ISMES'2024) _October, 26-27, 2024. Relizan- Algeria.

“Optoelectronic investigation of ternary chalcopyrite semiconductors CdGeX_2 ($X=\text{P}$ and As)”

- ❖ First International Conference on Green Engineering (ICGE-25) _ 12th - 13th May, 2025. BBA-Algeria.

“Investigation of structural, electronic and thermoelectric properties of a quaternary chalcopyrite alloy.”

Communications Nationales

- ❖ The first National Conference on Physics and its Applications (NCPA 2023) _December 02, 2023, ENS Bousaada _Algeria.

“First-principal investigation of structural and electronic properties of ZnGeAs_2 compound”

- ❖ The first National Conference on Matter Sciences: NCSM2023 (Presential and_online) _December 20, 2023, djelfa _Algeria.

“Theoretical Calculations of structural and electronic properties of CdGeP_2 compound”

- ❖ 2nd National seminar of Physics, Chemistry and their Applications (NSPCA '25) _February 18th, 2025. BBA-Algeria.

“Investigation of structural, electronic and thermoelectric properties of ZnMAs_2 ($M = \text{Ge}$ and Si) chalcopyrites using the accurate mBJ approach”

- ❖ The 4th National Conference on Applied Physics and Chemistry (NCPAC'25) _February 17-18, 2025, ENS Laghouat _Algeria.

“Structural, electronic and optical properties of chalcopyrite ternary compounds ZnXAs_2 ($X = \text{Ge}$ and Si)”