



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

**UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN**

# THÈSE

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de :

**DOCTORAT EN PHYSIQUE**

Spécialité : Physique de la matière condensée  
et semiconducteur

Par : **Mme MEKIDECHE**

**AZZI Ouarda**

Sur le thème

---

## **Contribution à l'étude des propriétés globales et locales des semi-conducteurs en vue d'application photovoltaïque et oscillateur paramétrique optique**

---

Soutenue le 25 Septembre 2021 à Tlemcen :

Devant le jury composé de :

Mr Mostefa LEMERINI	Professeur à l'Université de Tlemcen	Président
Mr Abdel Karim FEROUANI	M.C.A à ESSA-Tlemcen	Directeur de Thèse
Mr Tarik OUAHRANI	Professeur à ESSA-Tlemcen	Co-directeur de Thèse
Mr Smaine BEKHECHI	Professeur à l'Université de Tlemcen	Examineur
Mr Boumédiène LASRI	Professeur à l'Université de Saïda	Examineur
Mr Mohammed MEBROUKI	M.C.A à ESSA-Tlemcen	Examineur

*Laboratoire de Physique Théorique (L.P.T)  
BP 119, 13000 Tlemcen – Algérie*

## Remerciements

*Je remercie ALLAH le Tout-puissant de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience de terminer ce travail. J'aimerais tout d'abord exprimer mes remerciements les plus vifs à mon Co-directeur de Thèse Monsieur OUAHRANI Tarik, Professeur à l'Ecole Supérieure en Sciences Appliquées de Tlemcen. Je lui exprime particulièrement toute ma reconnaissance pour m'avoir fait bénéficier de ses compétences scientifiques, de ses qualités humaines et de sa constante disponibilité.*

*Un grand merci à Monsieur Abdel Karim FEROUANI, le directeur de Thèse, maitre de Conférences classe A à l'Ecole Supérieure en Sciences Appliquées de Tlemcen, pour son aide, et pour m'avoir accueilli dans leur équipe, pour le temps et la confiance qu'il m'a accordée.*

*J'exprime ma profonde et respectueuse gratitude à Monsieur Mostefa LEMERINI, Professeur à l'université de Tlemcen, pour l'honneur qu'il me fait d'avoir accepté la présidence de mon jury de thèse.*

*J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur Smaine BEKHECHI, Professeur à l'université de Tlemcen, de m'avoir faire l'honneur et le plaisir d'examiner mon travail.*

*Je remercie Monsieur Boumédiène LASRI, Professeur à l'Université de Saïda de m'avoir faire l'honneur et le plaisir d'examiner mon travail.*

*Je remercie également Monsieur Mohamed MABROUKI, Maitre de conférences à l'Ecole supérieure en sciences appliquées de Tlemcen de m'avoir faire l'honneur et le plaisir d'examiner mon travail.*

*Enfin, j'exprime ma gratitude à toute personne qui m'a enseigné ou m'a appris.*

# DEDICACES

*A la mémoire de ma mère, Puisse Dieu lui avoir en sa  
sainte miséricorde et que ce travail soit une prière pour  
l'âme de Ma mère*

*A mon cher père, le moudjahid, Azzi Abd Elkader  
Dont le mérite, les sacrifices et les qualités humaines m'ont  
permis de vivre ce jour.*

*A mon cher mari l'Avocat Mekidiche Mohammed  
Pour ses encouragements continus et son soutien moral*

*A ma fille Safaa et A mon fils Adam*

*A mes frères et mes sœurs*

*A tous mes proches*

## **Résumé**

*Ce travail porte sur l'étude ab-initio des propriétés optiques des semi-conducteurs qui sont les matériaux intéressants du point de vue de leurs propriétés d'usage qui leur permettent d'être des candidats potentiels pour de nombreuses applications telles que le photovoltaïque et l'oscillateur paramétrique optique. Nous avons commencé par l'étude des propriétés structurales des composés :  $\text{LiGaGe}_2\text{Se}_6$ ,  $\text{LiGaGe}_2\text{S}_6$  et  $\text{LiGaGe}_2\text{Te}_6$ . Ensuite, nous nous sommes intéressés aux propriétés optiques de ces composés.*

*Afin de mieux comprendre la liaison et de caractériser les propriétés optiques linéaires et non linéaires de trois composés infrarouges  $\text{LiGaGe}_2\text{S}_6$ ,  $\text{LiGaGe}_2\text{Se}_6$  et  $\text{LiGaGe}_2\text{Te}_6$ , nous avons effectué un calcul ab initio basé sur la théorie fonctionnelle de la densité. Les calculs ont déterminé les paramètres de réseau, les bandes interdites, les moments dipolaires et les composants de la seconde harmonique qui concordent généralement bien avec les données expérimentales disponibles. Nous montrons dans cet article, à travers un grand nombre de calculs, les tendances dans la rangée d'anions participants, S–Se–Te, améliore l'effet de polarisation et les distorsions de structure de coordination dans les groupes polyédriques formant le motif de liaison de la cellule. Cette situation affecte également les propriétés électroniques et optiques, ce qui rend les composés plus propices aux applications optiques basées sur des dispositifs.*

**Mots-clés :** calcul ab-initio, DFT, OPO, absorption, susceptibilité, constant diélectrique, optique non linéaire,

## **Abstract**

*This work concerns the ab-initio study of the optical properties of semiconductors which are interesting materials and potential candidates for many applications such as photovoltaic and optical parametric oscillator. We started by studying the structural properties of compounds;  $\text{LiGaGe}_2\text{Se}_6$ ,  $\text{LiGaGe}_2\text{S}_6$  and  $\text{LiGaGe}_2\text{Te}_6$ . Then, we were interested in the optical properties of these compounds.*

*In order to gain an insight into the bonding and to characterize linear and nonlinear optical properties of three infrared  $\text{LiGaGe}_2\text{S}_6$ ,  $\text{LiGaGe}_2\text{Se}_6$  and  $\text{LiGaGe}_2\text{Te}_6$  compounds, we performed an ab initio calculation based on density functional theory. The calculations determined lattice parameters, band gaps, dipole moments, and second harmonic components that commonly agreed well with the available experimental data. We show in this article, through a large body of calculations, the trends in the row of participating anions, S–Se–Te, enhances the polarization effect and the coordination structure distortions in the polyhedral groups forming the bonding pattern of the cell. This situation also affects both electronic and optical properties, making the compounds more propitious for device-based optical applications.*

**Keywords:** ab-initio calculation, DFT, OPO, absorption, susceptibility, dielectric constant, nonlinear optics.

# Table des matières

<b>Introduction générale</b>	<b>7</b>
<b>Chapitre I : Optique Linéaire et Non Linéaire</b>	<b>10</b>
<b>I.1 Optique linéaire</b>	<b>10</b>
<b>I.1.1 Les équations de Maxwell</b>	<b>10</b>
<b>I.1.2 Champ local</b>	<b>11</b>
<b>I.1.3 La polarisabilité</b>	<b>12</b>
a) <b>Polarisabilité électronique</b>	<b>13</b>
b) <b>Polarisabilité ionique (atomique)</b>	<b>15</b>
c) <b>Polarisation dipolaire (d'orientation)</b>	<b>16</b>
<b>I.1.4 La Susceptibilité complexe</b>	<b>17</b>
<b>I.1.5 Indice de réfraction et coefficient d'absorption</b>	<b>18</b>
<b>I.1.6 Application de l'optique linéaire</b>	<b>19</b>
a) <b>Absorption fondamentale</b>	<b>19</b>
b) <b>La cellule solaire</b>	<b>19</b>
<b>I.2 Optique non linéaire</b>	<b>21</b>
<b>I.2.1 Tenseur de Susceptibilité non linéaire de deuxième ordre</b>	<b>22</b>
<b>I.2.2 Propriétés de symétrie</b>	<b>23</b>
a. <b>Réalité</b>	<b>23</b>
b. <b>Symétrie de permutation totale</b>	<b>23</b>
c. <b>Symétrie de Kleinman</b>	<b>24</b>
<b>I.2.3 GSH, SFG et DFG</b>	<b>25</b>
<b>I.3.3.1 Génération de seconde harmonique GSH</b>	<b>26</b>
<b>I.3.3.2 Génération de la fréquence somme SFG</b>	<b>27</b>
<b>I.3.3.3 Génération de la fréquence différence DFG</b>	<b>27</b>
<b>I.2.4 Principe de OPG, OPA et OPO</b>	<b>28</b>
<b>I.2.5 Accord de phase</b>	<b>29</b>
<b>I.2.6 Biréfringence</b>	<b>29</b>
<b>I.2.7 Accord de phase par biréfringence</b>	<b>30</b>
<b>I.2.8 Oscillateur paramétrique optique OPO</b>	<b>31</b>
<b>Bibliographies</b>	<b>33</b>
<b>Chapitre II : La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité DFT</b>	<b>35</b>
<b>II.1 Introduction</b>	<b>35</b>
<b>II.2 Fonction d'onde</b>	<b>35</b>
<b>II.3 L'HAMILTONIEN</b>	<b>37</b>
<b>II.4 Approximation de Born-Oppenheimer</b>	<b>38</b>
<b>II.5 L'approximation de Hartree</b>	<b>39</b>
<b>II.6 L'approximation de Hartree-Fock</b>	<b>40</b>
<b>II.7 Méthodes des fonctionnelles de la densité (DFT)</b>	<b>40</b>
<b>II.7.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn</b>	<b>41</b>

a) Premier théorème	41
b) Deuxième théorème	42
II.7.2 L'Approximation de Kohn-Sham	42
II.7.3 Échange et corrélation	44
II.8 Approximation de la densité locale (LDA)	45
II.9 Approximation du gradient généralisé (GGA)	46
II.10 Approximation de Muffi Tin	47
II.11 La méthode des ondes planes augmenté	48
II.12 LAPW	49
Bibliographies	52
<b>Chapitre III : Résultats expérimentaux</b>	<b>54</b>
III.1 Introduction	54
III.2 Méthode de calcul	55
III.3 Résultats et discussion	57
III.3.1 Propriétés structurelles	57
III.3.2 Propriétés de liaison électronique et chimique	59
III.3.3 Propriétés optiques	67
Bibliographie	72
<b>Conclusion générale</b>	<b>75</b>

## INTRODUCTION GENERALE

Dans l'ensemble des matériaux, les semi-conducteurs constituent une classe bien définie, avec des propriétés physiques particulières qui sont de sources d'intérêt au niveau du plan de la connaissance fondamentale et à celui des applications. Ces deux facteurs indissociables font l'importance de ces matériaux, malgré le nombre limité d'éléments et de composés semi-conducteurs.

Les applications du Photovoltaïque PV en tant que source d'énergie autonome sont aujourd'hui fortement diversifiées. Cela inclut des objets de petite dimension ayant une faible consommation, tels que les chargeurs d'appareils électroniques nomades, les alarmes et autres capteurs, ou encore l'éclairage. Mais le PV est aussi de plus en plus utilisé comme source d'énergie pour des objets plus grands, tels que les véhicules. Initialement utilisé comme énergie complémentaire, pour les équipements électriques d'automobiles, de bateaux ou d'avions, son utilisation comme source principale a aussi été démontrée sur ces mêmes types d'appareils équipés de moteurs électriques. Le Photovoltaïque a aussi pour avantage de pouvoir être intégré directement aux bâtiments (*Building Integrated PhotoVoltaics*, BIPV) afin de générer l'électricité directement sur place. Ainsi, il ne nécessite pas de surface supplémentaire. Enfin, l'utilisation du PV ne se limite pas au domaine terrestre. Son application initiale concernait l'alimentation de satellites et autres équipements du domaine spatial. Le photovoltaïque est particulièrement adapté à ce champ d'applications, grâce à l'encombrement et au poids limité et à la disponibilité de l'énergie solaire en dehors de l'atmosphère terrestre.

L'oscillation paramétrique, principalement utilisée pour produire des lumières avec des longueurs d'onde impossibles à obtenir avec les lasers habituels ou encore lorsque ce laser spécifique existe mais qu'il est difficile de le miniaturiser (par exemple les diodes lasers, ...). Ce type d'applications a peu d'intérêt pour le grand public. En revanche, elles sont très prisées dans le domaine militaire pour le brouillage de signaux, par exemple, elles permettent un accès à un plus large domaine spectral, en particulier aux bandes de transmission atmosphérique. Comme autre intérêt, nous pouvons citer les dispositifs de spectroscopie utilisée dans la recherche scientifique, où les oscillateurs paramétriques permettent l'accès à des longueurs d'ondes bien précises lorsque c'est nécessaire.

Comprendre des propriétés électroniques des cristaux non centrosymétriques est d'une importance primordiale pour améliorer la production de sources de rayonnement cohérentes comme l'Oscillation Paramétrique Optique (OPO).

L'effet de Génération de Seconde Harmonique (GSH) est l'une des propriétés les plus impliquées dans ces OPO. En fait, le principal intérêt de l'OPO est de produire dites signal et idler (complémentaire), qui sont déterminées par la condition d'accord de phase. Pour cette tâche, les matériaux possédant des caractéristiques optiques non linéaires sont essentiellement utilisés pour la conversion de fréquence non linéaire paramétrique. À ce jour, un grand nombre de matériaux se sont révélés actifs pour SHG, le cristal Optique Non Linéaire (NLO) dépend non seulement du coefficient  $\chi^{(2)}$  NLO du cristal, mais également de ses propriétés optiques linéaires, telles que la biréfringence, le bord d'absorption, l'homogénéité optique et le seuil d'endommagement, ainsi que les propriétés physico-chimiques du cristal. Pour cette raison, nous avons étudié trois composés SHG prometteurs, à savoir un  $\text{LiGaGe}_2\text{S}_6$ ,  $\text{LiGaGe}_2\text{Se}_6$  et  $\text{LiGaGe}_2\text{Te}_6$ .

Notre travail a pour but d'étude des propriétés optiques linéaire et non linéaire (coefficient d'absorption, l'indice de réfraction, constantes diélectriques, susceptibilité de deuxième ordre). Pour cela, nous utilisons une méthode « ab initio » qui est la méthode des ondes planes augmentées avec l'Approximation de la Densité Locale (LDA) et l'Approximation du Gradient Généralisé (GGA) pour les composés  $\text{LiGaGe}_2\text{Se}_6$ ,  $\text{LiGaGe}_2\text{S}_6$  et  $\text{LiGaGe}_2\text{Te}_6$ , dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). La théorie de la fonctionnelle de la densité (connue sous l'acronyme DFT pour Density Functional Theory) constitue la base d'un ensemble d'approches ab-initio utilisées actuellement pour expliquer et prédire les structures, propriétés des matériaux et les systèmes physico-chimiques de tout genre en utilisant uniquement les lois de base de la physique quantique et de l'électromagnétisme et connaissant quelques paramètres comme les numéros atomiques des atomes constitutifs. Les mises en pratique des méthodes ab-initio, comme celles basées sur la DFT, nécessitent en général des méthodes numériques avec des ressources informatiques adéquates. Ces méthodes peuvent donc être considérées comme étant dans le cadre de la physique numérique.

Notre travail est organisé comme suit : Le premier chapitre portera sur l'optique linéaire et non linéaire. L'absorption des photons qui est un phénomène très important pour les semiconducteur non centrosymétrique, cette étude permettre de connaitre les propriétés optiques d'un semi-conducteur tel que la susceptibilité complexe, Indice de réfraction et

coefficient d'absorption, d'autre part en étudiant la susceptibilité non linéaire. La Génération de Seconde Harmonique (GSH), Génération de la Fréquence Somme (SFG) et Génération de la Fréquence Différence (DFG) sont des processus non-linéaire du deuxième ordre, Nous allons également introduire un principe de fonctionnement de OPO (Oscillateur Paramétrique Optique).

Dans un deuxième chapitre nous présentons le modèle d'atome qui donne la fonction d'onde de Schrödinger et on peut calculer la probabilité d'existence d'un électron dans un volume autour du noyau. Ces idées suggèrent de créer des approximations de calcul de la densité de charge. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) est la base des méthodes modernes des calculs de la structure électronique. Les différentes approximations associées à cette théorie seront exposées.

Le troisième chapitre sera dédié à l'étude des propriétés structurales et optique des  $\text{LiGaGe}_2\text{Se}_6$ ,  $\text{LiGaGe}_2\text{S}_6$  et  $\text{LiGaGe}_2\text{Te}_6$ . Nous calculerons la constante diélectrique complexe de chaque composé. L'objectif de cette thèse est d'aboutir à une meilleure compréhension des propriétés optiques linéaires et non linéaires de ces composés  $\text{LiGaGe}_2\text{Se}_6$ ,  $\text{LiGaGe}_2\text{S}_6$  et  $\text{LiGaGe}_2\text{Te}_6$ . Enfin, nous terminerons par une conclusion générale.

# Chapitre I

## L'optique Linéaire et Non Linéaire

La fabrication et l'évaluation non-invasive des systèmes à semi-conducteurs représentent un intérêt majeur pour le développement de nouvelles technologies. L'enjeu ici, est de réaliser et de fabriquer des dispositifs types semi-conducteurs en trois dimensions de plus en plus petit et performant. Cela permettra de trouver un nouvel intérêt pour de nombreuses applications qui peuvent être innovantes dans les domaines de la microélectronique [1], du photovoltaïque [2] ou encore de la médecine [3]. Ceci dit, les procédés de fabrication mis en place sont aujourd'hui essentiellement basés sur des méthodes optiques [4,5], donc, il est primordial de comprendre ce mécanisme.

### I.1 L'optique linéaire

Il est bien connu que la propagation d'un faisceau lumineux dans un milieu matériel fait intervenir deux phénomènes [4,5] :

1. D'une part la réponse du milieu à l'onde dans le cas d'un matériau diélectrique. Ici, les charges liées du milieu se mettent en mouvement sous l'action du champ électrique oscillant associé au faisceau lumineux. Il s'agit donc d'un problème de mécanique, qui doit le plus souvent être traité dans le cadre de la mécanique quantique.
2. D'autre part, l'oscillation de ces charges rayonne un champ électromagnétique qui vient s'ajouter à l'onde incidente. C'est donc un problème de propagation d'onde électromagnétique, que l'on doit traiter à l'aide des équations de Maxwell.

#### I.1.1 Les équations de Maxwell

Dans le cas des milieux non magnétiques, diélectriques (matériaux utilisés en optique), les équations de Maxwell s'écrivent de la manière suivante [6] :

$$\left\{ \begin{array}{ll} \overrightarrow{\text{Rot}}(\vec{E}) + \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = \vec{0} & \text{Maxwell - Faraday} \\ \text{div}(\vec{B}) = 0 & \text{Maxwell - Flux} \\ \overrightarrow{\text{Rot}}(\vec{H}) + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} = \vec{J} & \text{Maxwell - Ampère} \\ \text{div}(\vec{E}) = \frac{\rho}{\epsilon_0} & \text{Maxwell - Gauss} \end{array} \right. \quad (\text{I.1})$$

La relation  $\vec{J} = \sigma \vec{E}$  traduit la loi d'Ohm, c'est-à-dire qu'elle caractérise les pertes du milieu par effet joule. Elle est introduite ici parce qu'elle est à l'origine de l'absorption des ondes dans un milieu.

- $\vec{E}(r, t)$  : le vecteur champ électrique.
- $\vec{B}(r, t) = \mu_0 \vec{H}(r, t)$  : le vecteur champ magnétique.
- $\vec{H}(r, t)$  : le vecteur excitation magnétique.
- $\vec{D}(r, t) = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$  : le vecteur déplacement électrique ou vecteur induction électrique.
- $\vec{\rho}(r, t)$  : la densité de la charge électrique.
- $\vec{J}(r, t)$  : le vecteur densité de courant électrique.

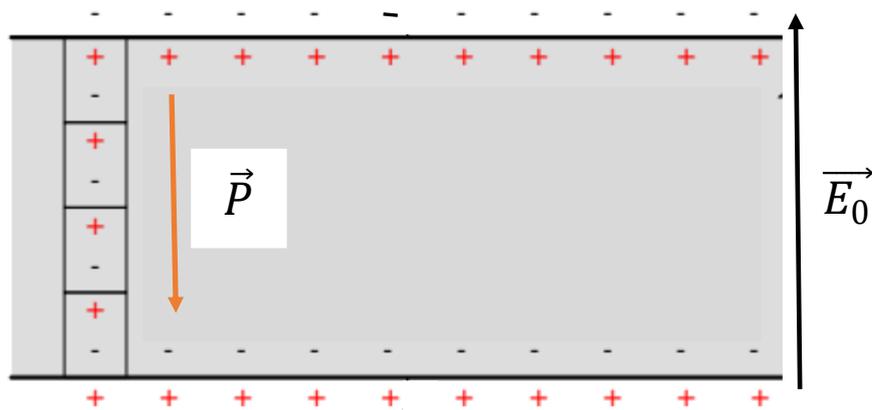
### I.1.2 Champ local

La polarisabilité relie le moment dipolaire au champ électrique local qui existe réellement à l'endroit où apparaît ce moment, Pour évaluer ce champ  $\vec{E}_{loc}$ , on imagine que la molécule (ou atome) qui est soumise à ce champ est au centre d'une cavité sphérique fictive dont le rayon est grand par rapport aux dimensions atomiques et petit par rapport aux dimensions de l'échantillon diélectrique.

Le champ local est alors la somme de quatre termes :

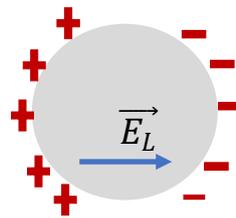
$$\vec{E}_{loc} = \vec{E}_0 + \vec{E}_p + \vec{E}_L + \vec{E}_{dip} \quad (\text{I.2})$$

- $\vec{E}_0$  : est le champ extérieur appliqué ; Ce champ induit dans le diélectrique une polarisation  $P$ . La polarisation est donc à l'origine d'un nouveau champ  $E_p$ .
- $\vec{E}_p = -\frac{\vec{P}}{\epsilon_0}$  : Champ de dépolérisation qui est produit par les charges de polarisation qui se trouvent sur la surface extérieure qui limite l'échantillon.



**Figure I.1 :** Champ de dépolarisation.

- $\vec{E}_L = \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0}$  : Champ de Lorentz qui est produit par les charges de polarisation qui se trouvent sur la surface interne de la cavité sphérique.



**Figure I.2 :** Champ de Lorentz.

- $\vec{E}_{dip}$  Champ produit à l'emplacement de la molécule (ou atome) par toutes les autres molécules qui se trouvent à l'intérieur de la cavité. A l'intérieur de la sphère on calcule le champ de proximité créé sur l'atome central par chaque dipôle atomique, C'est le seul champ qui dépend de la structure du cristal, la symétrie d'un réseau cristallin fait que ce champ est nul.

### I.1.3 La polarisabilité

La polarisabilité est l'aptitude (ou la facilité) d'un élément apolaire à se polariser en présence d'un champ (elle est symbolisée par la lettre  $\alpha$ ). La polarisabilité est l'effet de la déformation du nuage électronique lorsqu'il est soumis à l'influence d'un champ électrique extérieur [7].

Comme nous l'avons indiqué précédemment, la permittivité, est liée à l'apparition d'un moment dipolaire induit. Le moment dipolaire induit est lui-même lié au champ électrique par la polarisabilité :

$$\vec{P} = \alpha \vec{E} \quad (\text{I.3})$$

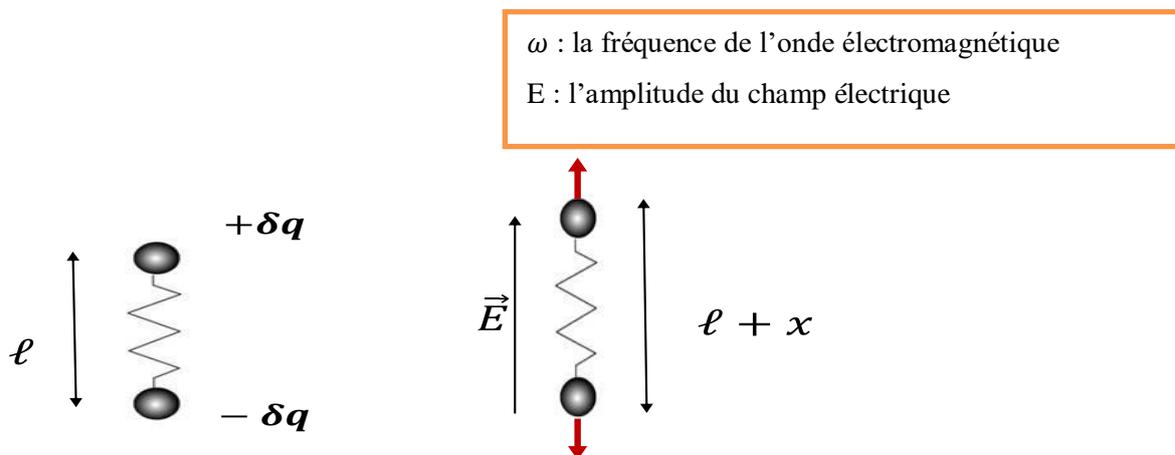
Dans notre cas, c'est-à-dire celui d'un solide diélectrique, la polarisabilité totale est en général décomposée en trois parties : électronique, ionique (ou atomique) et dipolaire (ou d'orientation).

### a. Polarisation électronique

*Qu'arrive-t-il lorsqu'une onde électromagnétique entre en contact avec la matière, qu'il soit un gaz, un liquide, ou un solide ?*

On sait que toute matière est composée de noyaux chargés positivement et d'électrons chargés négativement. En l'absence d'influence extérieure, ces électrons occupent des positions d'équilibre relativement bien déterminées. Si on les déplace légèrement de ces positions, elles subissent une force de rappel de forme  $\vec{F} = -K\vec{x}$ , de telle sorte que l'électron, une fois en mouvement, forme un oscillateur harmonique [8]. Sachant qu'en tout point de l'espace (dans le vide ou dans une substance quelconque) où il y a une onde électromagnétique, il y a un champ électrique  $E$ . Un électron qui se trouve en ce point est donc sous l'effet d'une force  $e\vec{E}$  de sens opposé de celui du champ. Ce champ varie de façon sinusoïdale et l'électron exécutera aussi un mouvement oscillant sinusoïdal.

$$\vec{F}_x = e \vec{E}_x = eE_0 e^{i\omega t} \vec{u}_x \quad (\text{I.4})$$



**Figure I.3 :** Analyse macroscopique de la polarisabilité.

La molécule existe dans un milieu fluide c.-à-d. il y a une force de frottement fluide qui dépend de  $\tau = \frac{1}{\gamma}$ .  $\tau$  : désigne le *temps de relaxation* ou le temps caractéristique d'amortissement, c'est à dire le temps moyen séparant deux collisions successives.

Donc on peut considérer un modèle de l'oscillateur harmonique amorti

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = -m\omega_0^2 x - \gamma \frac{dx}{dt} + eE \quad (\text{I.5})$$

$$K = m\omega_0^2$$

L'équation de mouvement de l'électron s'écrit :

$$x(t) = \frac{e/m}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i(\frac{\gamma}{m})\omega} E(t) \quad (\text{I.6})$$

Sous l'effet de l'onde électromagnétique, les électrons acquièrent un mouvement d'oscillation de même fréquence que l'onde et aussi en tenant compte des noyaux positifs supposés immobiles forment dans la matière des dipôles électriques oscillants dont le moment est :

$$P(t) = e \cdot x(t) \quad (\text{I.7})$$

Si  $\mathcal{N}$  représente le nombre d'oscillateurs microscopique par unité de volume. La polarisation  $P$  est définie comme étant le moment dipolaire induit par unité de volume:

$$P(t) = \mathcal{N}e \cdot x(t) = \frac{\mathcal{N}e^2/m}{(\omega_0^2 - \omega^2) + i(\frac{\gamma}{m})\omega} E(t) \quad (\text{I.8})$$

d'où la polarisabilité électronique :

$$\alpha_e = \frac{\mathcal{N}e^2/m}{(\omega_0^2 - \omega^2) + i(\frac{\gamma}{m})\omega} \quad (\text{I.9})$$

Dans le cas d'un diélectrique linéaire homogène et non magnétique.  $P$  sera relié au champ électrique  $E$  par l'équation :  $P = \epsilon_0 \chi E$ ,  $\epsilon_0$  étant la permittivité du vide et  $\chi$  la susceptibilité électrique. Ici,  $\chi$  représente donc la capacité du diélectrique à être polarisé par un champ électrique.

L'induction électrique dans le solide, est donnée par la relation suivante :

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \epsilon_0 (1 + \chi) \vec{E} = \epsilon_0 \epsilon_r \vec{E} \quad (\text{I.10})$$

$$\chi(\omega) = \frac{\mathcal{N}e^2/\epsilon_0 m}{(\omega_0^2 - \omega^2) + i(\frac{\gamma}{m})\omega} \quad (\text{I.11})$$

### b. Polarisabilité ionique (ou atomique)

La source de cette polarisation est, comme dans le cas de la polarisabilité électronique, le mouvement de charges sous l'effet du champ, mais cette fois les charges déplacées sont les ions. Plus lourds que les électrons, ils présentent donc une plus grande inertie [9].

L'application du champ électrique fait déplacer les ions  $A$  et  $B$  de leurs positions d'équilibre d'une quantité  $d_-$  pour  $A$  (Anion) et  $d_+$  pour  $C$  (cation). A l'équilibre, on a

$$F_{rappel} = F_{coulomb}$$

$$\text{Avec} \quad F_{rappel} = k(d_+ + d_-) \quad \text{et} \quad F_{coulomb} = eE_{loc}$$

$$k(d_+ + d_-) = eE_{loc}$$

⇒ il y a création d'un moment dipolaire d'expression :

$$P = e(d_+ + d_-) \quad \text{d'où} \quad P = \frac{e^2}{k} E_{loc}$$

$$\alpha_i = \frac{e^2}{k} \quad (\text{I.12})$$

La polarisabilité relie le moment dipolaire au champ électrique local qui existe réellement l'endroit où apparaît ce moment.

- $E_{loc}$  : est champ local
- Le champ local est alors la somme de quatre termes :

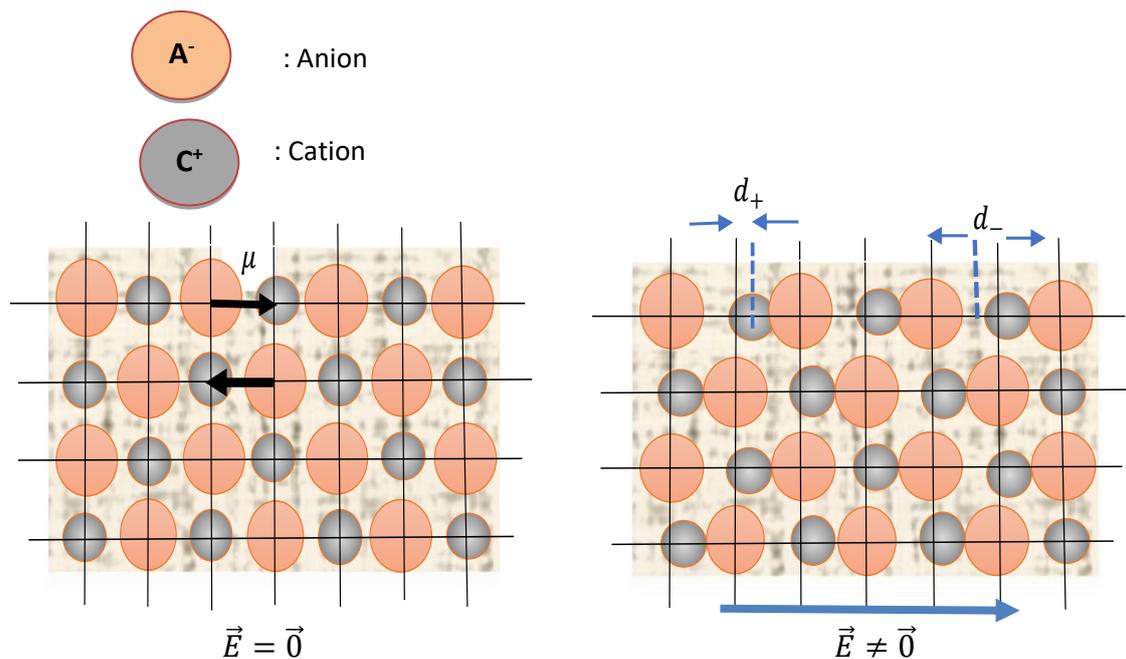


Figure I.4 : Polarisation ionique.

En conséquence, cette contribution à la polarisabilité ne sera effective que pour des fréquences inférieures à  $\sim 10^{13}$  Hz, soit des fréquences inférieures ou égales au domaine infrarouge.

### c. Polarisabilité dipolaire (ou d'orientation)

Cette composante a pour origine des phénomènes différents des précédents. Il s'agit cette fois de l'orientation de moments dipolaires préexistants, les moments dipolaires moléculaires, sous l'effet du champ électrique. Les dipôles permanents ont tendance à s'aligner dans la direction du champ appliqué. Mais cet alignement est contrecarré par l'agitation thermique. Il est donc nécessaire de calculer en fonction de la température absolue  $T$  la composante moyenne d'un dipôle permanent suivant la direction du champ [9,10].

$$\alpha_d = \frac{p^2}{3\varepsilon_0 KT} \quad (\text{I.13})$$

Cette composante n'interviendra qu'à des fréquences inférieures à  $10^8$  Hz, soit des fréquences inférieures ou égales au domaine des ondes radio.

La Figure I.5 donne la polarisabilité en fonction de la fréquence de l'onde électromagnétique traversant le diélectrique.

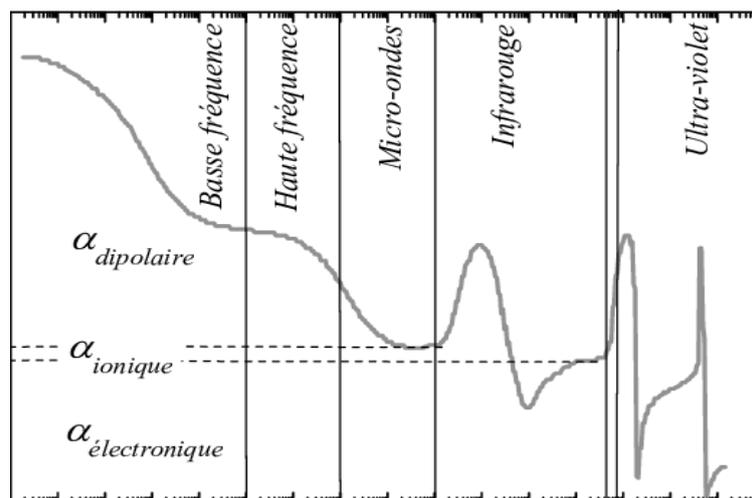


Figure I.5 : Evolution schématique de la polarisabilité totale.

### I.1.4 La Susceptibilité complexe

La Susceptibilité complexe est donnée par  $\chi = \chi' - i\chi''$

$$\chi'(\omega) = \text{Re}(\chi) = \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m} \times \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \left(\frac{\gamma}{m}\right)^2 \omega^2} \quad (\text{I.14})$$

$$\chi''(\omega) = \text{Im}(\chi) = \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m} \times \frac{i\frac{\gamma}{m}\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \left(\frac{\gamma}{m}\right)^2 \omega^2} \quad (\text{I.15})$$

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r = \varepsilon_0 (1 + \chi) = \varepsilon_0 (1 + \chi' - i\chi'') \quad (\text{I.16})$$

Il est alors possible de décomposer **la permittivité** sous forme de partie réelle et de partie imaginaire comme :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon' - i\varepsilon'' = \varepsilon_0 (1 + \chi') - i\varepsilon_0 \chi'' \quad (\text{I.17})$$

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_0 \left( 1 + \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m} \times \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \left(\frac{\gamma}{m}\right)^2 \omega^2} \right) \quad (\text{I.18})$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{Ne^2}{m} \times \frac{i\gamma\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \left(\frac{\gamma}{m}\right)^2 \omega^2} \quad (\text{I.19})$$

Les parties réelle et imaginaire de  $\chi$  sont représentées dans la figure (I-6). On constate que  $\chi'(\omega)$  et  $\chi''(\omega)$  varient fortement au voisinage de la pulsation  $\omega = \omega_0$ . La partie imaginaire  $\chi''(\omega)$  présente un maximum pour  $\omega = \omega_0$ . Nous verrons que ce maximum correspond à une forte absorption de l'onde incidente [11].

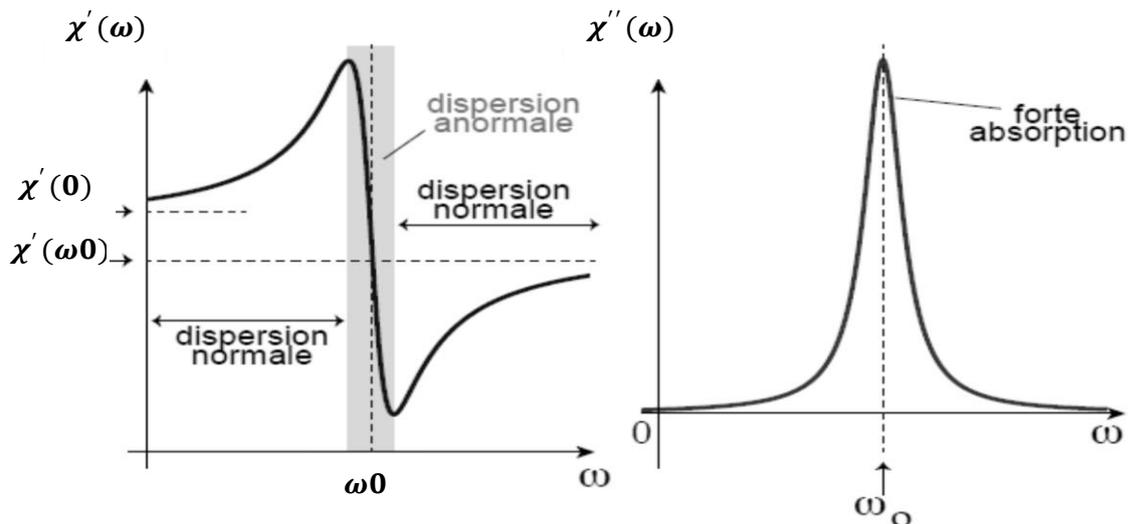


Figure I.6 : Les parties réelle et imaginaire de la susceptibilité.

Puisque l'indice de réfraction  $n$  est donné par la relation  $n^2(c/v)^2 = \mu_{rel}\epsilon_{rel}$ . Ces domaines de fortes variations correspondent à une forte dépendance de la vitesse de propagation des ondes  $v$  par rapport à la pulsation ; le milieu est donc dispersif. Au voisinage de  $\omega_0$  la partie réelle  $\chi'(\omega)$  décroît rapidement en fonction de  $\omega$ . La croissance de  $\chi'(\omega)$  correspond à une diminution de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde.

Ou  $\epsilon_r = 1 + \chi$  est la permittivité électrique (ou constante diélectrique) relative,  $\epsilon_r$  relie le champ total au sein du solide, au champ extérieur appliqué et à la polarisation. De même que  $\chi$ , il dépend de la facilité du solide à être polarisé. Même si rigoureusement,  $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$ , nous utiliserons la notation habituelle en omettant par la suite l'indice  $r$ , et le terme constante diélectrique sera employé pour signifier une constante diélectrique relative.

### I.1.5 Indice de réfraction et coefficient d'absorption

Une autre grandeur complexe liée à  $\epsilon$  est utilisée pour décrire le milieu, c'est l'indice complexe qui est défini comme  $n = n' - in''$ . Ces deux grandeurs sont liées par la relation :  $\epsilon_{r\acute{e}el} = n^2$ . Il est aussi possible de relier les parties réelle et imaginaire entre elles selon les formules

$$n = \sqrt{1 + \chi} \quad (I.20)$$

On suppose que la susceptibilité atomique soit très petite devant un  $\chi \ll 1$ , alors on peut faire un développement limite au premier ordre [12] :

$$n \approx 1 + \frac{\chi}{2} = 1 + \frac{\chi' - i\chi''}{2} \quad (I.21)$$

$$\text{Donc } n' = 1 + \frac{\chi'}{2} \text{ et } n'' = \frac{\chi''}{2}$$

Maintenant, considérons une onde EM plane qui se propage dans la direction positive de l'axe des  $z$ . On aura :

$$\vec{E} = E_0 \exp i(\omega t - kz) \quad (I.21)$$

$$\vec{E} = E_0 \exp i\left(\omega t - n \frac{\omega}{c} z\right) \quad (I.22)$$

$$\vec{E} = E_0 \cdot \exp i\left(\omega t - n' \frac{\omega}{c} z\right) \cdot \exp\left(n'' \frac{\omega}{c} z\right) \quad (I.23)$$

L'intensité de l'onde est proportionnelle au carré du champ électrique selon l'expression (**loi de Beer-Lambert**) :

$$I = I_0 \exp\left(\frac{4\pi n'' z}{\lambda}\right) = I_0 \exp(-\alpha z) \quad (I.24)$$

$$\text{Où } \alpha = \frac{2\pi n''}{\lambda} : \text{Coefficient d'absorption.}$$

## I.1.6 Application de l'optique linéaire

### a) absorption fondamentale

Lorsqu'un photon est absorbé, celui-ci provoque un saut d'électron d'un état occupé de la bande de valence vers un état vide de la bande conduction. Si cette énergie est au moins égale à celle de la largeur de la bande interdite, on dit qu'il y a absorption. Cette émission d'électrons et des trous correspondants due à l'action de la lumière est appelée effet photoélectrique interne [13]. Les semiconducteurs parfaits, intrinsèques et sans impuretés ou défauts sont transparents pour des radiations d'énergie inférieure à leurs gaps et ils absorbent quasiment toute la lumière sur une épaisseur d'environ un micromètre près du seuil ce qui définit la longueur d'onde de coupure  $\lambda_c$ . Les impuretés modifient le spectre d'absorption optique et augmentent la longueur d'onde de coupure.

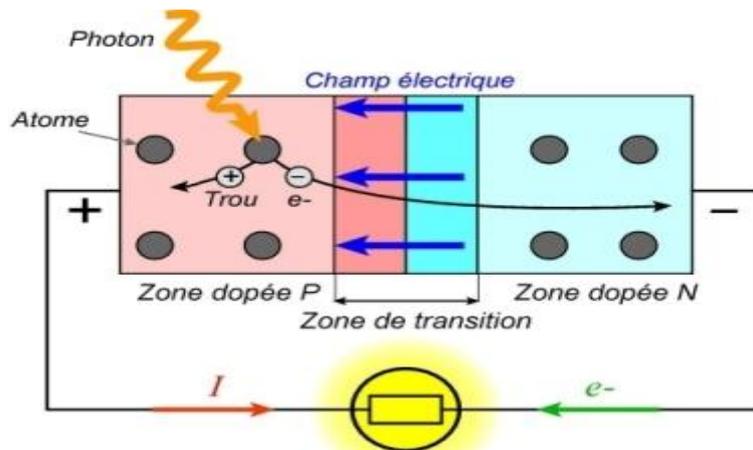
### b) La cellule solaire

Si un semi-conducteur est exposé à la lumière, le photon ayant une énergie suffisante pourra arracher un électron, créant ainsi au passage un « trou ». Normalement, l'électron trouve rapidement un trou pour se replacer, et l'énergie apportée par le photon est ainsi dissipée. Le principe d'une cellule photovoltaïque [14,20] est de forcer les électrons et les trous à se diriger chacun vers une face opposée du matériau au lieu de se recombiner simplement en son sein : Ainsi, il apparaîtra une différence de potentiel et donc une tension entre les deux faces, comme dans une pile.

L'une des solutions, couramment utilisée, pour extraire sélectivement les électrons et les trous utilise un champ électrique au moyen d'une jonction PN, entre deux couches dopées respectivement P et N :

- La couche supérieure de la cellule est composée d'un semi-conducteur dopé N. Dans cette couche, il existe une quantité d'électrons libres supérieure à celle du matériau intrinsèque (i.e. non dope), d'où l'appellation de dopage N, comme négatif (charge de l'électron). Le matériau reste électriquement neutre : c'est le réseau cristallin qui supporte globalement une charge négative.
- La couche inférieure de la cellule est composée d'un semi-conducteur dope P. Cette couche possédera donc en moyenne, une quantité d'électrons libres inférieure à celle du matériau intrinsèque (i.e. non dopé). Ici, les électrons sont liés au réseau cristallin qui, donc en conséquence, ils sont chargés positivement.
- La conduction électrique est assurée par des trous, positifs (P). Au moment de la création de la jonction P-N, les électrons libres de la région N rentrent dans la couche

P et vont se recombiner avec les trous de la région P. Il existera ainsi, pendant toute la vie de la jonction, une charge positive de la région N au bord de la jonction (parce que les électrons en sont partis) et une charge négative dans la région P au bord de la jonction (parce que les trous ont disparu). L'ensemble forme une zone de déplétion (ZCE) créant ainsi un champ électrique entre les deux, de N vers P. Ce champ électrique fait de la ZCE une diode.



**Figure I.7 :** Principe de fonctionnement d'une cellule solaire.

Cela permet le passage du courant dans un sens : les électrons peuvent passer de la région P vers la région N, mais pas en sens inverse, et inversement les trous ne passent que de N vers P.

Pendant le fonctionnement, un photon arrache un électron à la matrice, créant un électron libre et un trou, sous l'effet de ce champ électrique et partent chacun à l'opposé. Ainsi, les électrons s'accumulent dans la région N (qui devient le pôle négatif), tandis que les trous s'accumulent dans la couche dopée P (qui devient le pôle positif). Ce phénomène est plus efficace dans la ZCE, où il n'y a pratiquement plus de porteurs de charges (électrons ou trous) puisqu'ils se sont annihilés, ou à proximité immédiate de la ZCE. Lorsque photon y crée une paire électron-trou, ils se séparent et ont peu de chance de rencontrer leur opposé, alors que si la création a lieu plus loin de la jonction (Figure I.7), l'électron (respectivement le trou) nouveau conserve une grande chance de se recombiner avant d'atteindre la zone N (respectivement la zone P). Mais la ZCE est très mince, aussi n'est-il pas utile de donner une grande épaisseur à la cellule.

## I.2 L'optique non linéaire

L'optique non linéaire est l'étude des phénomènes induits par la réponse non linéaire du milieu matériel aux champs électromagnétiques modifiant les propriétés électroniques du matériau. Ce n'est qu'à partir de 1960, quelques mois après la première conception du laser à rubis par Maiman, que ces phénomènes ont pu être observés grâce aux propriétés de cohérence, de directionnalité et aux fortes puissances optiques de l'émission laser. La première expérience non linéaire fut menée par Franken, il réalisa la première démonstration de la génération de seconde harmonique [15].

Toutefois, la dépendance *linéaire* de la polarisation avec le champ électrique est une approximation comme la plupart des systèmes physiques réels, lorsque l'on ne considère qu'une dépendance linéaire entre deux grandeurs physiques quelconques. Ainsi, la dépendance n'est linéaire que lorsque le déplacement des charges est petit. En toute rigueur, l'oscillateur est anharmonique et cette *anharmonicité* devient flagrante dès que l'amplitude du champ est grande ou que l'élasticité est forte. On est alors, en toute rigueur, contraint d'effectuer un développement de la polarisation totale en série de puissances du champ et d'inclure des termes de polarisation d'ordres supérieurs, dit *non-linéaires* [17] :

$$P_i^{(p)}(\omega_m) = \varepsilon_0 \sum_{n_1}^{n_p} \sum_{i_1}^{i_p} \chi_{ii_1 \dots i_p}^{(p)}(\omega_m: \omega_{n_1} \dots \omega_{n_p}) E_{i_1}(\omega_{n_1}) \dots E_{i_p}(\omega_{n_p}) \quad (I.25)$$

La polarisation  $P_i^{(p)}(\omega_m)$  d'ordre p induite suivant l'axe i dépend de la pulsation générée  $\omega_m$  est la réponse suivant l'axe i), susceptibilité  $\chi_i^{(p)}$  créée par les champs électriques (ensemble des ondes électromagnétiques propagent suivant les axes  $(i_1, i_2, i_3, \dots, i_p)$ ).

$$P = P_L + P_{NL} = \varepsilon_0 [\chi^{(1)}E + \chi^{(2)}E^2 + \chi^{(3)}E^3 + \dots \chi^{(n)}E^n] \quad (I.26)$$

Avec  $P_L = \varepsilon_0 \chi^{(1)}E$  la polarisation linéaire

$$\left[ \begin{array}{l} \text{polarisation} \\ \text{linéaire d'ordre 1} \end{array} \right. : \begin{cases} P_x = \varepsilon_0 (\chi_{xx}E_x + \chi_{xy}E_y + \chi_{xz}E_z) \\ P_y = \varepsilon_0 (\chi_{yx}E_x + \chi_{yy}E_y + \chi_{yz}E_z) \\ P_z = \varepsilon_0 (\chi_{zx}E_x + \chi_{zy}E_y + \chi_{zz}E_z) \end{cases} \quad (I.27)$$

Et  $P_{NL}$  la polarisation non linéaire faisant intervenir les susceptibilités non linéaires (n) d'ordre n (tenseurs de rang (n+1)) dont les magnitudes décroissent avec l'ordre n du mélange.

Les phénomènes non linéaires les plus courants sont par conséquent ceux du second ordre, nous nous intéresserons donc à la polarisation et la susceptibilité non linéaire du second ordre (2).

Dans ce document, nous nous limiterons généralement aux contributions d'ordres inférieurs ou égaux à 2. Les autres contributions sont, dans la vaste majorité des cas, non-significatives pour les matériaux utilisés dans cette thèse.

### I.2.1 Tenseur de Susceptibilité non linéaire de deuxième ordre

Les phénomènes non linéaires les plus courants sont par conséquent ceux du second ordre, nous nous intéresserons donc à la polarisation et la susceptibilité non linéaire du second ordre  $\mathcal{X}^{(2)}$  [17,18]. La susceptibilité non linéaire du second ordre est un tenseur de rang 3 (à  $3^3 = 27$  composantes) que l'on note  $\mathcal{X}_{ijk}^{(2)}$  avec  $i, j, k = X, Y, Z$  les coordonnées cartésiennes dans le repère orthogonal des axes diélectriques principaux (X, Y, Z) du matériau non linéaire et dont les composantes sont indépendantes de la fréquence dans la zone de transparence du milieu. La composante  $i$  ( $i = X, Y$  ou  $Z$ ) de la polarisation non linéaire du second ordre a pour expression scalaire :

$$P_i^{(2)} = \varepsilon_0 \sum_{j,k} \mathcal{X}_{ijk}^{(2)} E_j E_k \quad (I.28)$$

$$P_x = \varepsilon_0 [\mathcal{X}_{xxx} E_x E_x + \mathcal{X}_{xxy} E_x E_y + \mathcal{X}_{xxz} E_x E_z + \mathcal{X}_{xyx} E_y E_x + \mathcal{X}_{xyy} E_y E_y + \mathcal{X}_{xyz} E_y E_z + \mathcal{X}_{zxx} E_z E_x + \mathcal{X}_{xzy} E_z E_y + \mathcal{X}_{xzz} E_z E_z] \quad (I.29)$$

$$P_y = \varepsilon [\mathcal{X}_{yxx} E_x E_x + \mathcal{X}_{yxy} E_x E_y + \mathcal{X}_{yxz} E_x E_z + \mathcal{X}_{yyx} E_y E_x + \mathcal{X}_{yyy} E_y E_y + \mathcal{X}_{yyz} E_y E_z + \mathcal{X}_{yzx} E_z E_x + \mathcal{X}_{yzy} E_z E_y + \mathcal{X}_{yzz} E_z E_z] \quad (I.30)$$

$$P_z = \varepsilon [\mathcal{X}_{zxx} E_x E_x + \mathcal{X}_{zxy} E_x E_y + \mathcal{X}_{zxz} E_x E_z + \mathcal{X}_{zyx} E_y E_x + \mathcal{X}_{zyy} E_y E_y + \mathcal{X}_{zyz} E_y E_z + \mathcal{X}_{zzx} E_z E_x + \mathcal{X}_{zzy} E_z E_y + \mathcal{X}_{zzz} E_z E_z] \quad (I.31)$$

$$\begin{pmatrix} P_x(\omega_3) \\ P_y(\omega_3) \\ P_z(\omega_3) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathcal{X}_{xxx} & \mathcal{X}_{xyy} & \mathcal{X}_{xzz} & \mathcal{X}_{xyz} & \mathcal{X}_{zxx} & \mathcal{X}_{xxy} \\ \mathcal{X}_{yxx} & \mathcal{X}_{yyy} & \mathcal{X}_{yzz} & \mathcal{X}_{yyz} & \mathcal{X}_{yzx} & \mathcal{X}_{yxy} \\ \mathcal{X}_{zxx} & \mathcal{X}_{zyy} & \mathcal{X}_{zzz} & \mathcal{X}_{zzy} & \mathcal{X}_{zzx} & \mathcal{X}_{zxy} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} E_x(\omega_1)E_x(\omega_2) \\ E_y(\omega_1)E_y(\omega_2) \\ E_z(\omega_1)E_z(\omega_2) \\ E_y(\omega_1)E_z(\omega_2) + E_y(\omega_2)E_z(\omega_1) \\ E_x(\omega_1)E_z(\omega_2) + E_x(\omega_2)E_z(\omega_1) \\ E_x(\omega_1)E_y(\omega_2) + E_x(\omega_2)E_y(\omega_1) \end{pmatrix} \quad (I.32)$$

Les processus non-linéaires du second ordre résultent de la polarisation d'ordre deux induite dans le matériau :

$$P_i^{(2)}(\omega_m + \omega_n) = \varepsilon_0 \sum_{j,k} \sum_{m,n} \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_m + \omega_n; \omega_m, \omega_n) E_j(\omega_m) \cdot E_k(\omega_n) \quad (\text{I.33})$$

Exemple  $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$

$$\begin{aligned} P_i^{(2)}(\omega_3) &= \varepsilon_0 \sum_{j,k} \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_3; \omega_1 + \omega_2) E_j(\omega_1) \cdot E_k(\omega_2) \\ &+ \varepsilon_0 \sum_{j,k} \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_3; \omega_2 + \omega_1) E_j(\omega_2) \cdot E_k(\omega_1) \end{aligned} \quad (\text{I.34})$$

Cette équation montre que le mélange de fréquences entre les composantes spectrales  $\omega_1$  et  $\omega_2$  du champ électrique donne naissance à un terme de la polarisation non-linéaire oscillant à la fréquence  $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$ . Comme  $\omega_1$  et  $\omega_2$  prennent des valeurs positives et négatives.

$$\pm\omega_1, \pm\omega_2 \text{ et } \pm\omega_3 = \pm(\omega_1 + \omega_2) \quad (\text{I.35})$$

## I.2.2 Propriétés de symétrie

### a. Réalité

La polarisation non linéaire et les champs électriques étant des quantités réelles

$$E(-\omega_m) = E^*(\omega_m) \quad P(-\omega_m) = P^*(\omega_m)$$

Alors on a :

$$\begin{aligned} \chi^{(p)}(-\omega_m; -\omega_{n_1}, \dots, \dots, -\omega_{n_p}) &= \overline{\chi^{(p)}(\omega_m; \omega_{n_1}, \dots, \dots, \omega_{n_p})} \\ \chi_{ijk}^{(2)}(-\omega_3; -\omega_1, -\omega_2) &= \overline{\chi_{ijk}^{(2)}(\omega_3; \omega_1, \omega_2)} \end{aligned} \quad (\text{I.36})$$

### b. Symétrie de permutation totale

Toutes les fréquences peuvent être échangées si les indices cartésiens le sont de la même façon

$$\begin{aligned} \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_m + \omega_n; \omega_m, \omega_n) &= \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_n + \omega_m; \omega_m, \omega_n) \\ &= \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_n; \omega_n + \omega_m, -\omega_m) \\ &= \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_n; -\omega_m, \omega_n + \omega_m) \\ &= \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_m; \omega_n + \omega_m, -\omega_n) \\ &= \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_m; -\omega_n, \omega_n + \omega_m) \end{aligned} \quad (\text{I.37})$$

### c. Symétrie de Kleinman

La fréquence de la radiation doit être supérieure à la fréquence de résonance des ions. Ainsi, à haute fréquence, les processus non-linéaires du deuxième ordre deviennent indépendants de la fréquence.

Les susceptibilités non linéaires sont indépendantes de la fréquence. Ainsi les susceptibilités non linéaires sont invariantes par permutation quelconque des indices de coordonnées cartésiennes, sans changer les fréquences.

$$\begin{aligned}
 \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_m + \omega_n; \omega_m, \omega_n) &= \chi_{ikj}^{(2)}(\omega_m + \omega_n; \omega_m, \omega_n) \\
 &= \chi_{jik}^{(2)}(\omega_m + \omega_n; \omega_m, \omega_n) \\
 &= \chi_{jki}^{(2)}(\omega_m + \omega_n; \omega_m, \omega_n) \\
 &= \chi_{kij}^{(2)}(\omega_m + \omega_n; \omega_m, \omega_n) \\
 &= \chi_{jki}^{(2)}(\omega_m + \omega_n; \omega_m, \omega_n)
 \end{aligned} \tag{I.38}$$

En combinant ce résultat connu sous le nom “Les conditions de symétries de Kleinman” avec les propriétés de symétrie du cristal, le tenseur de susceptibilité optique peut être extrêmement simplifié.

$$\begin{aligned}
 P_i^{(2)}(\omega_3) &= \varepsilon_0 \sum_{j,k} \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_3; \omega_1, \omega_2) E_j(\omega_1) \cdot E_k(\omega_2) + \\
 &+ \varepsilon_0 \sum_{j,k} \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_3; \omega_2, \omega_1) E_j(\omega_2) \cdot E_k(\omega_1)
 \end{aligned} \tag{I.39}$$

$$P_i^{(2)}(\omega_3) = 2\varepsilon_0 \sum_{j,k} \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_3; \omega_2, \omega_1) E_j(\omega_1) \cdot E_k(\omega_2) \tag{I.40}$$

$$P_i^{(2)}(\omega_3) = \varepsilon_0 \sum_{j,k} 2d_{ijk}^{(2)}(\omega_3; \omega_2, \omega_1) E_j(\omega_1) \cdot E_k(\omega_2) \tag{I.41}$$

$$d_{ijk}^{(2)} = \frac{\chi_{ijk}^{(2)}}{2} \tag{I.42}$$

En les transposant en coefficients à 2 indices  $d_{il}^{(2)}$

jk	xx	yy	zz	yz=zy	zx=xz	xy=yx
1	1	2	3	4	5	6

Le tenseur de susceptibilité optique non-linéaire peut alors être représenté par seulement une matrice 3x6

$$d_{il}^{(2)} = \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{pmatrix} \quad (\text{I.43})$$

On a aussi :

$$\begin{aligned} d_{12} &= d_{xyy} = d_{yyx} = d_{26} \\ d_{13} &= d_{xzz} = d_{zxx} = d_{35} \\ d_{14} &= d_{xyz} = d_{yxz} = d_{25} = d_{zxy} = d_{36} \\ d_{15} &= d_{xzx} = d_{zxx} = d_{31} \\ d_{16} &= d_{xxy} = d_{yxx} = d_{21} \\ d_{23} &= d_{yzz} = d_{zyz} = d_{34} \\ d_{24} &= d_{yyz} = d_{zyy} = d_{32} \end{aligned}$$

On n'obtient finalement que 10 éléments  $d_{il}$  indépendants

$$d_{il}^{(2)} = \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{16} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{14} & d_{12} \\ d_{15} & d_{24} & d_{33} & d_{23} & d_{13} & d_{14} \end{pmatrix} \quad (\text{I.44})$$

Pour un cristal de groupe Fdd2 on a :

$$d_{il}^{(2)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & 0 & 0 \\ d_{15} & d_{24} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{I.45})$$

### I.2.3 GSH, SFG et DFG

Donc si on fait la somme de deux ondes comme il est schématisé sur la figure (I.8), on obtient [19]:

$$E(z, t) = A_1 \cos(\omega_1 t + k_1 z) + A_2 \cos(\omega_2 t + k_2 z) \quad (\text{I.46})$$

Si le tenseur  $\chi^{(2)} \neq 0$  alors  $P^{(2)} = \chi^{(2)} E \cdot E$

$$E(0, t) \cdot E(0, t) = A_1^2 \cos^2(\omega_1 t) + A_2^2 \cos^2(\omega_2 t) + 2A_1 A_2 \cos(\omega_1 t) \cos(\omega_2 t) \quad (\text{I.47})$$

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{2} (A_1^2 + A_2^2) \\ &+ \frac{1}{2} A_1^2 \cos(2\omega_1 t) + \frac{1}{2} A_2^2 \cos(2\omega_2 t) \\ &+ A_1 A_2 \cos(\omega_1 t + \omega_2 t) \\ &+ A_1 A_2 \cos(\omega_1 t - \omega_2 t) \end{aligned} \quad (\text{I.48})$$

Où :

- Le terme  $(A_1^2 + A_2^2)$  représente la polarisation à fréquence  $\approx 0$ , dit redressement optique,
- La somme  $\frac{1}{2}A_1^2 \cos(2\omega_1 t) + \frac{1}{2}A_2^2 \cos(2\omega_2 t)$  représente la polarisation à fréquence double ( $2\omega_1, 2\omega_2$ ) : Génération du Second Harmonique (GSH).
- Le terme  $\cos(\omega_1 t + \omega_2 t)$  représente la polarisation à fréquence somme ( $\omega_1 + \omega_2$ ) : génération de la fréquence somme SFG (Sum Frequency Generation).
- Enfin le terme  $\cos(\omega_1 t - \omega_2 t)$  représente la polarisation à fréquence différence ( $|\omega_1 - \omega_2|$ ) : génération de la fréquence différence DFG (Difference Frequency Generation).

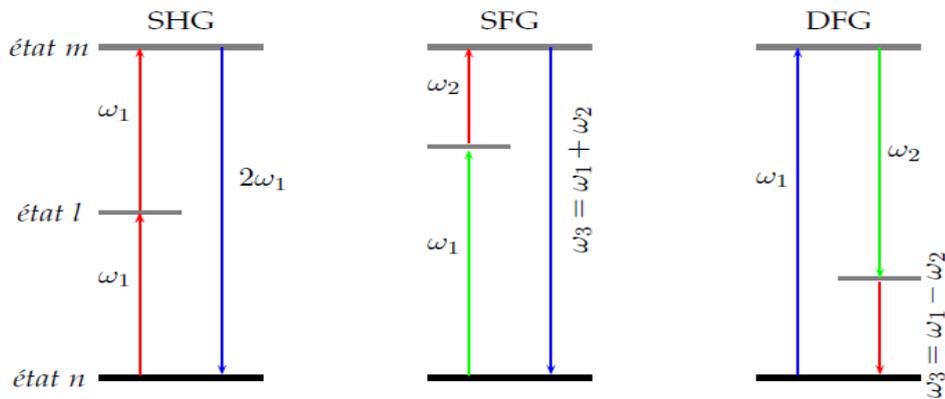


Figure I.8: Schématisation de la polarisation à fréquence SHG, SFG et DFG.

### I.2.3.1 La génération de Seconde Harmonique (GSH)

La génération de seconde harmonique est un processus non-linéaire du deuxième ordre dans lequel des photons de même énergie interagissant avec un matériau non-linéaire sont combinés pour former de nouveaux photons [20].

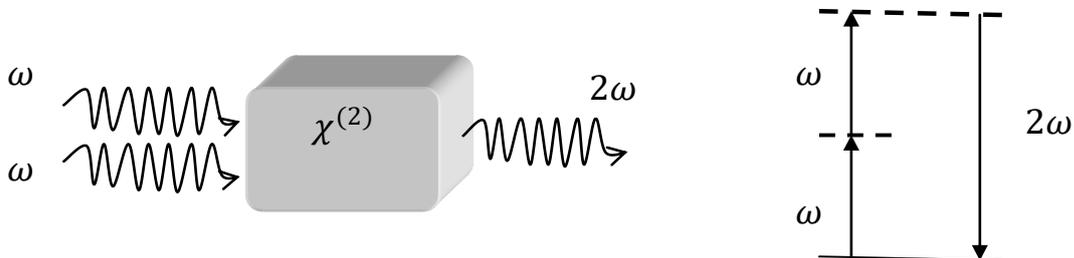


Figure I.9 : Génération de second harmonique.

L'énergie du photon résultant sera égale à la somme des énergies des deux photons de départ. Ceci se traduit dans la description ondulatoire par une onde possédant une fréquence double des ondes initiales, et la moitié de la longueur d'onde initiale.

### I.2.3.2 Génération de la fréquence somme SFG

La SFG est un processus paramétrique de second ordre qui consiste en l'interaction d'un faisceau pompe de fréquence  $\omega_p$  de haute intensité avec un faisceau signal de fréquence  $\omega_s$  dans un cristal à haut coefficient non-linéaire  $\chi^{(2)}$  afin de générer un troisième faisceau de fréquence  $\omega_{SFG}$  égale à la somme des fréquences de pompe et de signal. Un schéma de l'interaction des trois faisceaux dans le cristal non-linéaire est présenté sur la figure I.10. Les sous-sections suivantes détaillent les concepts théoriques et paramètres clés gouvernant l'interaction de génération de somme de fréquences.

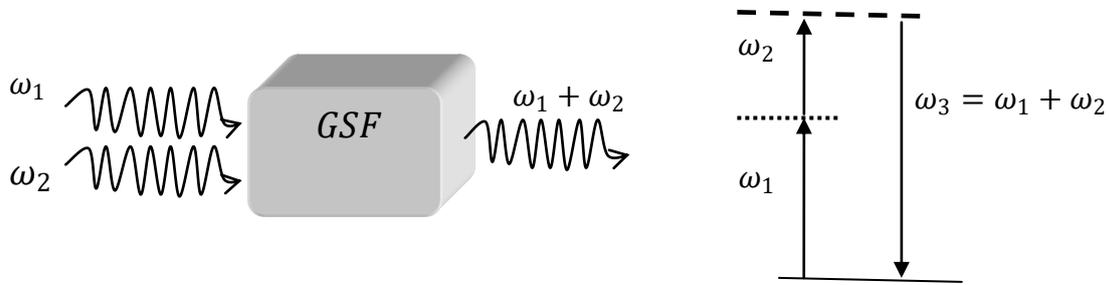


Figure I.10 : Génération de somme de fréquence

### I.2.3.3 Génération de la Fréquence Différence (DFG)

La DFG consiste à mélanger deux photons dans un milieu non linéaire. La figure I.11 illustre le principe de la génération d'une onde à la fréquence  $\omega_i$  (idler) par la différence des fréquences de deux ondes  $\omega_p$  (pompe) et  $\omega_s$  (signal) mélangées dans un cristal non linéaire.

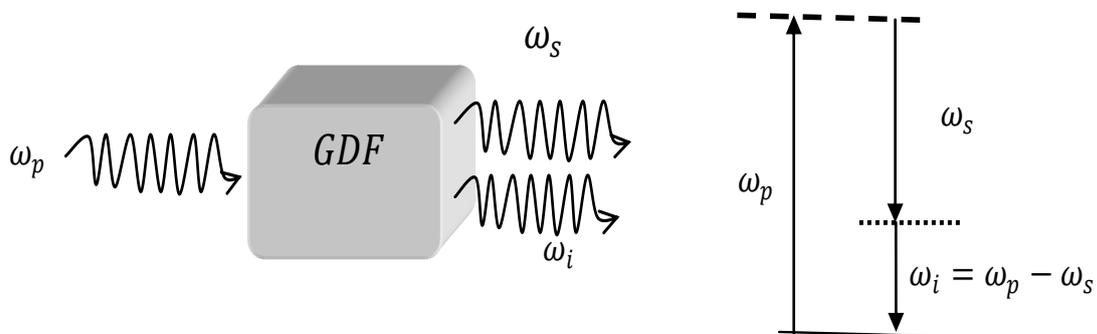


Figure I.11 : Génération de différence de fréquence.

$$\omega_i = \omega_p - \omega_s \quad \text{et} \quad \vec{k}_i = \vec{k}_p - \vec{k}_s \quad (\text{I.49})$$

$$\text{Où } |\vec{k}_{p,s,i}| = \frac{n_{p,s,i} \times \omega_{p,s,i}}{c}$$

Un photon signal à la fréquence  $\omega_s$  stimule la division d'un photon pompe à la fréquence  $\omega_p$  en un photon signal et un photon idler à la fréquence  $\omega_i$  en satisfaisant les lois de la conservation de l'énergie et de l'impulsion

#### I.2.4 Principe de OPG, OPA et OPO

Comme est dit précédemment, un cristal non linéaire soumis à un champ électromagnétique intense de pulsation  $\omega_3$  (onde dite de pompe) est susceptible d'émettre de façon spontanée deux ondes dites signal et idler (complémentaire en français) de pulsations  $\omega_1$  et  $\omega_2$  telles que  $\omega_1 + \omega_2 = \omega_3$  avec  $\omega_3 > \omega_2 > \omega_1$ . Ce processus est nommé fluorescence paramétrique ou génération paramétrique (OPG, Optical Parametric Generation), au cours duquel un photon de pulsation  $\omega_3$  se scinde en un photon de pulsation  $\omega_1$  et un photon de pulsation  $\omega_2$ . Cette fluorescence paramétrique est d'autant plus exaltée que la condition d'accord de phase est satisfaite, auquel cas la fluorescence est émise dans un cône centré sur le vecteur d'onde  $k_3$  (accord de phase vectoriel) [21]. Si on envoie dans le cristal, en plus de l'onde pompe intense, une onde de pulsation  $\omega_1$  ou  $\omega_2$ , le cristal devient alors un amplificateur pour ces deux ondes, c'est le phénomène d'amplification paramétrique optique (OPA ou Optical parametric Amplification). Si le cristal est placé dans un résonateur optique résonant pour l'onde signal et/ou l'onde idler, la fluorescence paramétrique est amplifiée le long de l'axe du résonateur jusqu'à ce que le gain paramétrique excède les pertes par aller-retour dans le résonateur. L'amplificateur paramétrique optique (OPA) atteint alors le seuil de l'oscillation paramétrique et le dispositif devient un oscillateur (OPO).

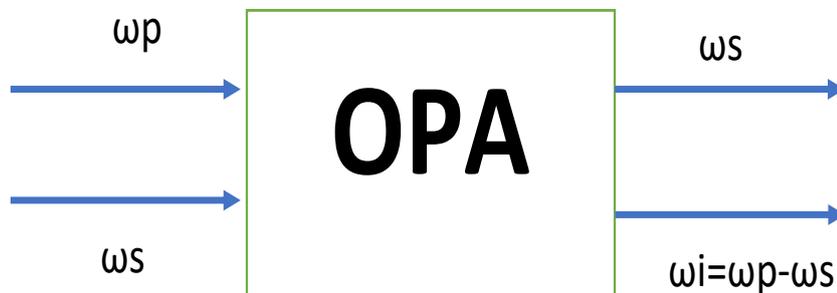


Figure I.12 : Amplificateur paramétrique optique.



Figure I.13 : Oxillateur parpetrique optique.

### I.2.5 Accord de phase

Dans un cristal non linéaire, chaque longueur d'onde incidente se propage à une vitesse propre  $v = c/n(\omega)$  liée à la dispersion chromatique du milieu. Ces vitesses dépendent de l'indice de réfraction du cristal qui est fonction des longueurs d'ondes : elles sont appelées « les vitesses de phase ». En se propageant tout au long du cristal, les différentes vitesses de phase des deux ondes produisent un déphasage qui s'accumule. Ceci détermine la direction du flux de puissance générée. D'un point de vue corpusculaire à la conservation de la quantité de mouvement des photons en interaction,  $\hbar k_1 + \hbar k_2 = \hbar k_3$ , la conservation de l'énergie,  $\hbar\omega_1 + \hbar\omega_2 = \hbar\omega_3$ , étant toujours assurée. Dans le cas de la somme de fréquence, un photon de fréquence  $\omega_1$  combiné à un deuxième photon de fréquence  $\omega_2$  génère un troisième photon à la fréquence  $\omega_3$  où les trois ondes associées se propagent avec des vecteurs d'onde colinéaires entre eux, la relation d'accord de phase devient :

$$\omega_1 n_1 + \omega_2 n_2 = \omega_3 n_3 \quad (\text{I.50})$$

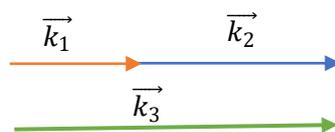
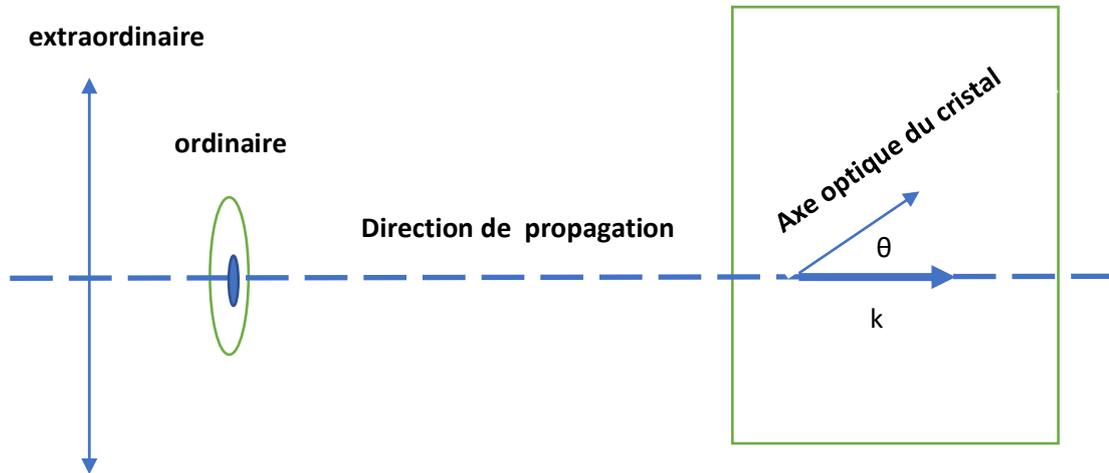


Figure I.14 : accord de phase colinéaires

### I.2.6 La Biréfringence

Un cristal biréfringent uniaxial négatif ayant un grand coefficient non-linéaire de deuxième ordre ( $\chi^{(2)}$ ). Un matériau biréfringent se caractérise par une propagation anisotrope de la lumière, plus précisément par une variation de l'indice de réfraction selon la polarisation de la lumière qui s'y propage. Le cas de biréfringence le plus commun est le type uniaxial pour lequel l'anisotropie du matériau est selon une seule direction appelée axe

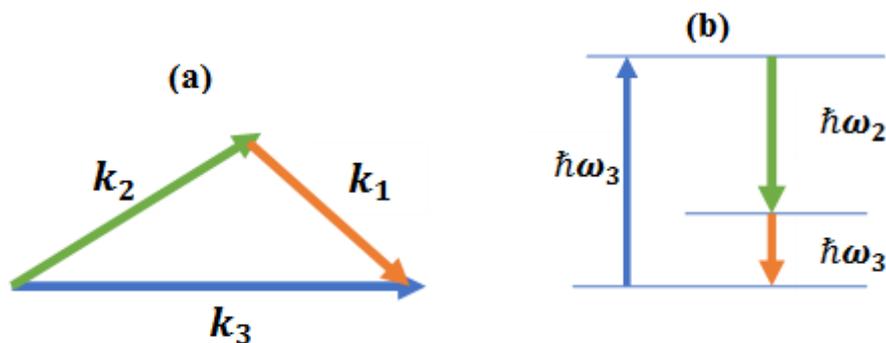
optique. De la lumière ayant une polarisation perpendiculaire à cet axe verra un indice de réfraction ordinaire, alors que toute polarisation ayant une composante parallèle à l'axe optique aura un indice de réfraction extraordinaire. Un cristal uniaxe est dit négatif lorsque l'indice extraordinaire est inférieur à l'indice ordinaire, et est dit positif dans le cas contraire.



**Figure I.15 :** Représentation de polarisation ordinaire et extraordinaire pour une onde dont la direction de propagation a un angle  $\theta$  avec l'axe optique du cristal.

### I.2.7 Accord de phase par biréfringence

Il consiste à adapter les vitesses de phases en utilisant la biréfringence des cristaux non linéaires anisotropes combinée à des ondes pompe et signal ayant deux polarisations différentes de telle sorte que le désaccord de phase  $\Delta\vec{k}$  soit nul. L'accord de phase par biréfringence des trois ondes colinéaires s'exprime de la façon suivante : Il consiste à adapter les vitesses de phases en utilisant la biréfringence des cristaux non linéaires anisotropes combinée à des ondes pompe et signal ayant deux polarisations différentes de telle sorte que le désaccord de phase  $\Delta k$  soit nul.



**Figure I.16 :** (a) conservation de l'impulsion  $k_3 - k_2 - k_1 = 0$

(b) conservation de l'énergie  $\omega_1 + \omega_2 = \omega_3$

L'accord de phase par biréfringence [22] des trois ondes colinéaires s'exprime de la façon suivante :

Figure à gauche, conservation de l'impulsion : schéma général d'un accord de phase non colinéaire. A droite, conservation de l'énergie : un photon pompe à  $\omega_3$  est annihilé pour créer deux photons à  $\omega_1$  et  $\omega_2$ .

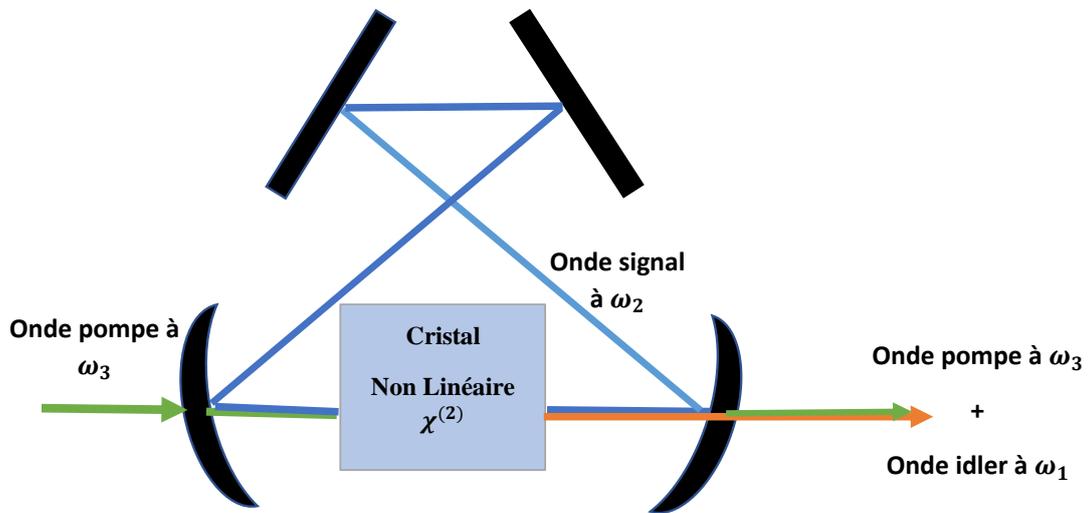
La Figure I.16 montre le cas général d'un accord de phase non colinéaire. L'accord de phase signifie que la vitesse de phase  $c = n_3$  de l'onde générée et celle de la polarisation qui lui a donné naissance doivent être identiques au cours de la propagation dans milieu.

$$\frac{n_o(T, \lambda_i)}{\lambda_i} = \frac{n_e(\theta, T, \lambda_p)}{\lambda_p} - \frac{n_o(\theta, T, \lambda_s)}{\lambda_s} \quad (\text{I.51})$$

$$\frac{1}{n_e^2(\theta, \lambda)} = \frac{\cos^2 \theta}{n_o^2(\lambda)} + \frac{\sin^2 \theta}{n_e^2(\lambda)} \quad (\text{I.52})$$

### I.2.8 Oscillateur paramétrique optique (OPO)

Grâce à l'émission stimulée, il est possible par pompage de réaliser une inversion de population, de sorte que les atomes amplifient la lumière. Un cristal non linéaire soumis à un champ électromagnétique intense de pulsation  $\omega_3$  (onde dite de pompe) est susceptible d'émettre de façon spontanée deux ondes dites signal et idler (complémentaire en français) de pulsations  $\omega_1$  et  $\omega_2$  telles que  $\omega_1 + \omega_2 = \omega_3$  et  $\omega_3 > \omega_2 > \omega_1$ . Ce processus est nommé "fluorescence paramétrique" ou "génération paramétrique (OPG, Optical Parametric Generation), au cours duquel un photon de pulsation  $\omega_3$  se scinde en un photon de pulsation  $\omega_1$  et un photon de pulsation  $\omega_2$ .



**Figure I.17** : Principe de l'oscillateur paramétrique [18] simplement résonant

En traversant le cristal non linéaire, l'onde pompe à  $\omega_3$  crée les ondes à  $\omega_1$  et  $\omega_2$  par génération paramétrique. En plaçant le cristal dans une cavité résonnante pour l'onde signal à  $\omega_2$ , celle-ci est amplifiée jusqu'à l'oscillation du système.

**Bibliographie**

[1] Stéphanie Sanchez, Etude des processus optiques non-linéaires cohérents des semiconducteurs nanostructures en microcavité, Thèse de doctorat 2003, Université Paul Sabatier Toulouse.

[2] Théodulf Rousseau, Elaboration et caractérisation de cellules solaires organiques à base de nouvelles classes de matériaux actifs, Thèse de doctorat 2011, Université d'Angers.

[3] Alexandre Eichelberger, Détermination des coefficients d'absorption de la lumière des couleurs dentines par une résine composite -Signum ceramis - et une céramique dentaire HeraCeram Press : comparaison de deux méthodes d'évaluation, Thèse (Diplôme d'état en chirurgie dentaire) 2010, Université de Lorraine- France.

[4] Dominique Corbin, Etude de l'oxydation et de la tenue d'élastomères irradiés conséquences sur l'intégrité des câbles électriques lors d'une situation accidentelle d'un réacteur à eau pressurisée, Thèse de doctorat 2001, Université de CEAN/ basse Normandie.

[5] Manuel Joffre, Optique non-linéaire en régimes continu et femtoseconde, 2009 Laboratoire d'Optique et Biosciences Ecole Polytechnique, CNRS, INSERM 91128 Palaiseau Cedex.

[6] J-M Courty, Les équations de Maxwell, UPMC - L3 - Physique - PGA Notes de cours version 0.2.

[7] Mebkhout Omar, Prédiction des propriétés chimico-physiques par une analyse de la fonction de localisation électronique des composés cristallins : étude du premier principe, Thèse de doctorat, Université Saïda.

[8] A.Siegman (1986) "LASERS", chapitre 2 : Stimulated transitions : The classical oscillator model.

[9] Florent Calvayrac - Electromagnétisme dans les milieux matériels, dipôles - Université du Maine, USA .

[10] Fabrice Goubin, Relation entre fonction diélectrique et propriétés optique : Application à la recherche d'absorbeurs UV inorganiques de deuxième génération, Thèse de doctorat 2003- Université de Nantes, France.

[11] M. Joffrin, Cours d'électromagnétisme - Université de Pierre et Marie Curie -Paris France

[12] M. S. Dresselhaus, SOLID STATE PHYSICS PART II Optical Properties of Solids.

- [13] Yacine Sayad, Détermination de la longueur de diffusion des porteurs minoritaires dans le silicium cristallin par interaction lumière matière, Thèse de doctorat 2009, Institut National des Sciences Appliquées Lyon.
- [14] Thibaut Desrues, Développement de cellules photovoltaïques à hétérojonctions silicium et contacts en face arrière, 2009 Institut National des Sciences Appliquées Lyon.
- [15] Alexandre Baron, Optique non-linéaire dans les structures semi-conductrices à fort confinement du champ, Thèse de doctorat 2010, Université Paris Sud - Paris XI.
- [16] Jerphagnon Jean, Propriétés optiques non linéaires des cristaux moléculaires, In: Bulletin de la Société française de Minéralogie et de Cristallographie, **95**(2), 1972. pp. 262-267.
- [17] Nabil Berkaine, Propriétés optiques non-linéaires de composés métastables du système  $T\text{eO}_2 - \text{Bi}_2\text{O}_3$  : Rapports de la chimie quantique 2009, Université de Limoges, France.
- [18] Emeline Andrieux, Réalisation d'un Oscillateur Paramétrique Optique stabilisé en fréquence et accordable continument sur 500 GHz pour la spectroscopie infrarouge, Thèse de doctorat 2011, École Doctorale Cnam.
- [19] Ouahrani Tarik, Calcul des Propriétés structurales Thermiques et Optiques des Composées Chalcopyrites par la Méthode FP-(L)APW, Thèse de doctorat 2011, Université Abou Bakr Belkaid Tlemcen.
- [20] Ezgui Dogmus, Characterisation and fabrication of InGaN Solar Cells, Thèse de doctorat 2015, Université de Lille -France.

# Chapitre II

## La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

### DFT

#### II.1. Introduction :

La résolution des problèmes quantiques constitués par les systèmes physiques de différentes natures (atomes, molécules ou solides) et traités dans la branche de la matière condensée est réalisée sur la base d'une application des concepts de la mécanique quantique et d'un certain nombre d'approximations simplificatrices de manière à permettre une description microscopique des propriétés et des phénomènes de l'état fondamental des systèmes en question, à travers leurs mouvements électroniques. En fait, le traitement exact des systèmes quantiques réels est le plus souvent confronté au problème du nombre important de variables (électroniques et nucléaires) les caractérisant et rendant leur résolution exacte une tâche quasiment impossible à réaliser.

La théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory, DFT) est utilisée comme un outil mathématique pour la résolution des problèmes à plusieurs corps.

#### II.2. Fonction d'onde

« En réalité, l'atome est simplement la diffraction d'une onde électronique capturée par le noyau de l'atome » dit Schrödinger, expliquant ainsi pourquoi la taille d'un atome est automatiquement comparable à la longueur d'onde de l'électron  $\lambda = 1/v$ .

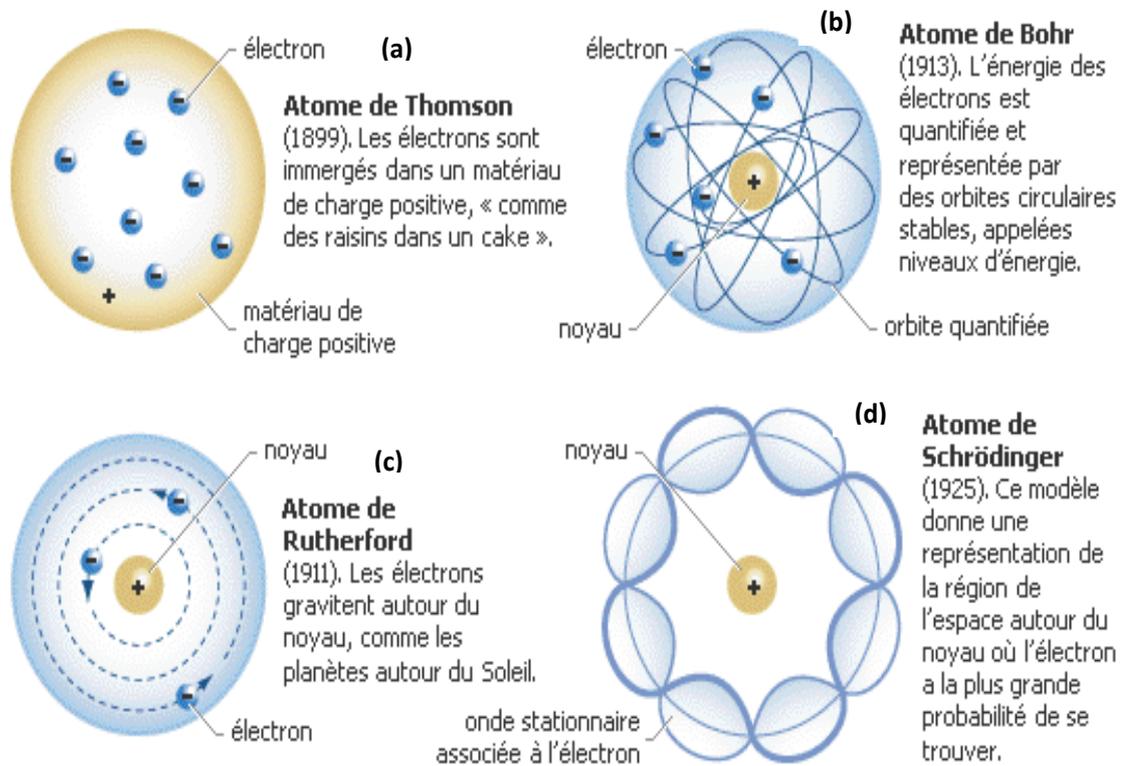
Selon Schrödinger, un électron n'était pas un objet quasi-ponctuel mais il remplissait tout l'espace avec une densité locale [1,2] donnée par :

$$|\psi|^2 = \psi * \psi \quad (\text{II.1})$$

Dans l'approche de Schrödinger, la fonction d'onde  $\psi(x, t)$  d'une particule est une quantité qui dépend de la position  $x$  de la particule et du temps  $t$ . Schrödinger y voyait dans la fonction d'onde un étalement spatial de la particule décrite, qui était donc matériellement plutôt une onde qu'une particule  $\psi$  donne la densité locale d'une particule. Mais Born ne

partageait pas cet avis car les détecteurs enregistraient bien le passage, ou l'impact, de quelque chose de localisé, donc une particule.

Born traduisit la fonction d'onde comme une amplitude de probabilité [2], permettant de calculer la probabilité de trouver la particule à la position  $x$  au temps  $t$ .



**Figure II.1** : Modèles d'atome (a) : Atome de Thomson, (b) : Atome de Bohr, (c) : Atome de Rutherford. (d) : Atome de Schrodinger.

On sait que l'état et toutes les propriétés observables d'un système quantique, atome, molécule, ensembles de molécules, macromolécule ou solide sont en principe déterminés par sa fonction d'onde  $\Psi$ . Celle-ci dépend des variables d'espace (position) et de spin de chaque particule soit 4 paramètres par particule, et doit satisfaire à l'équation de Schrödinger

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (\text{II.2})$$

Cette équation ne pouvant être résolue que dans le cas de l'atome d'hydrogène et de l'ion moléculaire  $\text{H}_2^+$ .

On écrit la fonction d'onde sous la forme d'un produit d'une fonction d'onde nucléaire et d'une fonction d'onde électronique [3] :

$$\psi(\vec{R}, \vec{r}) = \psi_N(\vec{R})\psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{II.3})$$

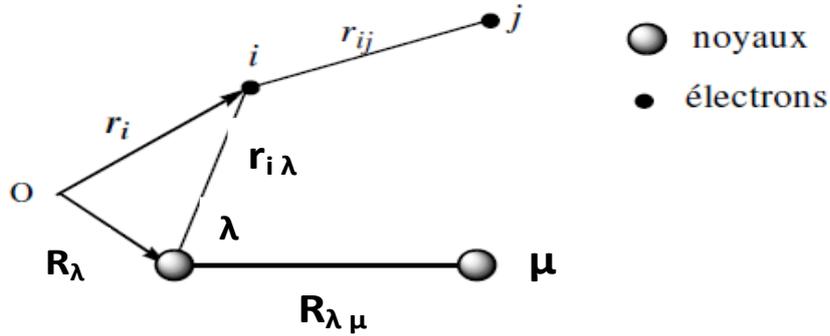
Ou  $\vec{R}$  et  $\vec{r}$  désignent respectivement les coordonnées  $(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_{N_n})$  des noyaux et  $(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e})$  ceux des électrons. La fonction électronique  $\psi_e(\vec{r}, \vec{R})$

Dépend explicitement de coordonnées  $\vec{r}$  et paramétriquement des coordonnées  $\vec{R}$ .

### II.3. L'HAMILTONIEN

En général, le traitement quantique d'un solide cristallin constitué d'un nombre  $N_n$  de noyaux relativement lourds (de masses  $M$  et de charges  $+Ze$ ) et d'un nombre  $N_e$  d'électrons (de masses  $m \approx M/1800$  et de charges  $-e$ ) gravitant autour de ces derniers est basée sur une résolution d'un problème conséquent à  $N_n + N_e$  particules (i.e. à  $3N_n + N_e$  variables) en interaction mutuelle. L'hamiltonien total [4] correspondant à un tel système et décrivant l'ensemble des interactions s'y produisant est exprimé sous sa forme exacte suivante :

$$\hat{H} = \hat{T}_{elec} + \hat{T}_{nucl} + \hat{U}_{elec-elec} + \hat{U}_{elec-nucl} + \hat{U}_{nucl-nucl} \quad (\text{II.4})$$



$T_{elec} = \sum_i \frac{\hbar^2 \Delta_i}{m_i 2}$  : Est l'énergie cinétique totale des électrons et  $m_i$  la masse de l'électron.

$T_{nucl} = -\sum_i \frac{\hbar^2 \Delta_\lambda}{M_\lambda 2}$  : Est l'énergie cinétique totale des noyaux et  $M_\lambda$  la masse noyau.

$U_{elec-elec} = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{-1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$  : Est l'énergie potentielle de l'interaction entre les électrons

$U_{nucl-nucl} = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\lambda \neq \mu} \frac{Z_\lambda + Z_\mu}{|\vec{R}_\lambda - \vec{R}_\mu|}$  : Est l'énergie potentielle de l'interaction entre les noyaux,  $Z_\lambda$

et  $Z_\mu$  sont les charges des noyaux  $\lambda$  et  $\mu$ , respectivement.

$U_{elec-nucl} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\lambda, i} \frac{-Z_\lambda}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\lambda|}$  : Est l'énergie potentielle de l'interaction entre les électrons et les noyaux.

## II.4 Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer (Born-Oppenheimer Approximation, BOA) est adoptée comme un premier niveau d'approche des problèmes à plusieurs corps en mettant en évidence le grand écart entre la masse des électrons du système (plus légers, donc de plus grande mobilité) et celle des noyaux (relativement plus lourds  $M \approx 1800 \times m$ , donc mobilité plus réduite). Autrement dit, cette approximation [2-4] est basée sur l'idée considérant les noyaux comme animés de mouvements suffisamment longs, relativement à ceux des électrons, de manière à les négliger sans grande erreur, en figeant leurs positions.

Par conséquent, si le mouvement des atomes est négligeable par rapport aux mouvements des électrons, la distance entre chaque noyau est considérée constante. Dans cette approximation, les électrons se déplacent dans un potentiel externe des noyaux et l'énergie cinétique entre les noyaux devient nulle sachant qu'elle est indépendante des électrons :

$$\vec{R}_\lambda = \vec{R}_{o\lambda} = \text{constant} \quad (\text{II.5})$$

$$T_{nucl} = -\sum_i \frac{\hbar^2 \Delta_\lambda}{M_\lambda} = 0 \quad \text{et} \quad U_{nucl-nucl} = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\lambda \neq \mu} \frac{Z_\lambda Z_\mu}{|\vec{R}_\lambda - \vec{R}_\mu|} = U_{ext}$$

La corrélation dans l'énergie potentielle attractive électron-noyau est éliminée, nous pouvons ainsi découpler les mouvements de sorte que l'on peut séparer les variables électroniques et nucléaires :

$$H\psi(\vec{R}) = (T_e + U_{e-e})\psi(\vec{r}_i) + U_{ext}\psi(\vec{R}_i) \quad (\text{II.6})$$

$$H\psi(\vec{R}) = E_e\psi(\vec{r}_i) + E_n\psi(\vec{R}_i) \quad (\text{II.7})$$

L'énergie totale est communément appelée l'énergie de Born-Oppenheimer du système, elle est égale à la somme de l'énergie électronique et de l'énergie potentielle externe. Le nombre de degrés de liberté correspond aux trois coordonnées d'espace multipliées par le nombre d'électrons, i.e.  $3 \times N_e$ . Des approximations supplémentaires sont nécessaires.

## II.5. L'approximation de Hartree

L'approximation orbitale, introduite par Hartree en 1928, consiste à substituer le système à  $N_e$  électrons en interaction à  $N_e$  électrons indépendants, ou chaque électron évolue dans le potentiel effectif généré par les noyaux et les autres électrons (champ moyen) [5,10].

La fonction d'onde électronique de système est alors le produit direct des fonctions d'ondes mono-électronique.

$$\psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}) = \prod_{i=1}^{N_e} \phi_i(\vec{r}_i)$$

$$\psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}) = \phi_1(\vec{r}_1) \times \phi_2(\vec{r}_2) \times \dots \times \phi_{N_e}(\vec{r}_{N_e}) \quad (\text{II.10})$$

Le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger d'un système à  $N_e$  électrons est réduit à celui de la résolution de cette équation à un seul électron :

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + U_i(\vec{r}) + V_i^H(\vec{r}) \right\} \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.11})$$

où l'indice  $i$  désigne l'orbitale  $i$ .

Cette équation est appelée *équation de Hartree* ;

$U_i(\vec{r})$  Représente à la fois le potentiel dû aux interactions noyaux-noyaux et celles des autres électrons-noyaux :

$$U_i(\vec{r}) = \sum_{\lambda=1}^{N_\lambda} \frac{Z_\lambda}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\lambda|} \quad (\text{II.12})$$

$U_i^H(\vec{r})$  est le potentiel de Hartree associé à l'interaction coulombienne avec les autres électrons (le potentiel moyen ressenti par un électron de l'orbitale  $i$  et qui tient compte des autres électrons) :

$$U_i^H(\vec{r}) = \int \frac{\rho_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (\text{II.13})$$

La densité d'électrons  $\rho_i(\vec{r}')$  dans l'expression du potentiel de Hartree est donnée par :

$$\rho_i(\vec{r}') = \sum_{j=1}^{N_e} |\phi_j(\vec{r}')|^2 \quad (\text{II.14})$$

Le fait d'écrire une relation telle que (III.14) va à l'encontre du principe d'exclusion de Pauli, c'est-à-dire on introduit une interaction de chaque électron avec lui-même, ce qui incorrect.

## II.6. L'approximation de Hartree-Fock :

La fonction d'onde donnée par l'équation (II.10) est incomplète car elle ne prend en compte ni l'indiscernabilité des électrons ni le principe d'exclusion de Pauli. Celui-ci a montré que pour les fermions, un spin-orbitale doit être antisymétrique par rapport à une permutation impaire des coordonnées d'espace et de spin [6,7].

En 1930, Fock a montré, que les équations de Haetree négligent un terme très important c'est le terme d'échange dû a la forme antisymétrique de la fonction d'onde totale.

Pour décrire complètement la distribution des électrons, la coordonnée de spin  $s$  doit donc être introduite, et celle-ci prendra les valeurs  $+1/2$  ou  $-1/2$ .

Cette fonction est développée dans l'approximation de la HFA, sous la forme d'un déterminant de Slater [7] des orbitales atomiques et des fonctions de spin,

$$\psi_i^{\uparrow(\downarrow)}(\vec{r}_j) = \varphi_i(\vec{r}_j) \times \sigma_j^{\uparrow(\downarrow)} \quad (\text{II.15})$$

$$\psi^{HFA}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{Ne}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1^{\uparrow}(\vec{r}_1) & \psi_1^{\downarrow}(\vec{r}_1) & \psi_2^{\uparrow}(\vec{r}_1) & \psi_2^{\downarrow}(\vec{r}_1) & \dots & \psi_N^{\uparrow}(\vec{r}_1) & \psi_N^{\downarrow}(\vec{r}_1) \\ \psi_1^{\uparrow}(\vec{r}_2) & \psi_1^{\downarrow}(\vec{r}_2) & \psi_2^{\uparrow}(\vec{r}_2) & \psi_2^{\downarrow}(\vec{r}_2) & \dots & \psi_N^{\uparrow}(\vec{r}_2) & \psi_N^{\downarrow}(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \dots & \dots & \dots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \dots & \dots & \dots & \ddots & \vdots \\ \psi_1^{\uparrow}(\vec{r}_N) & \psi_1^{\downarrow}(\vec{r}_N) & \psi_2^{\uparrow}(\vec{r}_N) & \psi_2^{\downarrow}(\vec{r}_N) & \dots & \psi_N^{\uparrow}(\vec{r}_N) & \psi_N^{\downarrow}(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II.16})$$

## II.7. Méthodes des fonctionnelles de la densité (DFT) :

En considérant la théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory, DFT) comme un outil mathématique pour la résolution des problèmes à plusieurs corps, du type de ceux rencontrés dans les études des systèmes polyélectroniques corrélés, en général, et des solides cristallins, en particulier.

Le formalisme de la DFT [8] est une théorie développée sur la base des deux théorèmes de Hohenberg-Kohn et allant au-delà de la HFA, à travers une prise en compte des effets de

corrélation dans ses études des propriétés physiques de l'état fondamental des systèmes polyélectroniques corrélés. Les corrections ainsi introduites en termes de contributions d'échange-corrélation (XC) ont révélé une meilleure précision de calculs des énergies des systèmes polyélectroniques.

### II.7.1. Théorèmes de Hohenberg-Kohn

#### a) Premier théorème

Le premier théorème démontre que pour un système électronique décrit par un hamiltonien  $H$ , le potentiel externe  $U_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  est déterminé, par la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  du système. Comme  $\rho(\mathbf{r})$  détermine le nombre d'électrons, la densité nous permet donc d'accéder à toutes les propriétés électroniques relatives à l'état fondamental du système.

*« Dans un premier temps, le théorème de P. Hohenberg et W. Kohn démontre par l'absurde que la densité électronique associée au niveau fondamental d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur = Cste détermine de façon unique ce potentiel »*[9].

Pour la résolution de l'équation de Schrödinger électronique, on peut alors utiliser la densité électronique comme variable de base. Etant donné que  $n(\mathbf{r})$  est liée au nombre d'électrons du système, elle peut en effet également déterminer les fonctions propres  $Y$  de l'état fondamental ainsi que toutes les autres propriétés électroniques du système ; si  $N_e$  est le nombre d'électrons du système, on a que :

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N_e \quad (\text{II.17})$$

Le potentiel extérieur qui est une fonctionnelle de la densité électronique qui elle-même dépend de la position des électrons. Elle est notée :

$$U_{\text{ext}}(\rho(\mathbf{r})) = \int \rho(\mathbf{r}) U_{\text{ext}}(\mathbf{r}) d^3r \quad (\text{II.18})$$

Connaissant la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  d'un système, on a donc accès au nombre d'électrons, au potentiel externe, ainsi qu'à l'énergie totale  $E_v[\rho]$ . Celle-ci peut s'écrire sous la forme :

$$\begin{aligned} E_v[\rho] &= T_{ee}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r}) U_{\text{ext}}(\mathbf{r}) d^3r + U_{ee}[\rho] \\ &= \int \rho(\mathbf{r}) U_{\text{ext}}(\mathbf{r}) d^3r + F_{HK}[\rho] \end{aligned} \quad (\text{II.19})$$

Où  $F_{HK}[\rho] = T[\rho] + U_{ee}[\rho]$  est la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn.

$F_{HK}[\rho]$  est une fonctionnelle prenant en compte tous les effets inter-électroniques ; elle est indépendante du potentiel externe, et elle est donc valable quel que soit le système étudié. La connaissance de  $F_{HK}[\rho]$  permet l'étude de tous les systèmes moléculaires, malheureusement la forme exacte de cette fonctionnelle est à l'heure actuelle loin d'être connue, et il faut avoir recours à des approximations.

### b) Deuxième théorème

*Le deuxième théorème dit que pour un potentiel extérieur donné et un nombre d'électrons fixé, l'état fondamental du système est le minimum global de la fonctionnelle. La densité qui minimise cette fonctionnelle est la densité du fondamental [9].*

La condition pour qu'une fonctionnelle telle que  $E_v[\mathbf{r}]$  admette un extremum est que sa dérivée fonctionnelle s'annule. D'après la définition :

$$\frac{\partial E(\rho(\mathbf{r}))}{\partial \rho(\mathbf{r})} = 0$$

$$U_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{\partial E_{HK}(\rho(\mathbf{r}))}{\partial \rho(\mathbf{r})} = 0 \quad (\text{II.20})$$

La relation  $dE_v = 0$  est donc vérifiée si :

$$\frac{\delta E_v}{\delta \rho} = 0 \quad (\text{II.21})$$

L'énergie de l'état fondamental est une fonctionnelle unique de la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$ ,

◊ Pour un potentiel  $V$  et un nombre d'électrons  $N_e$  donnés, le minimum de l'énergie totale du système correspond à la densité exacte de l'état fondamental (principe variationnel).

## II.7.2 L'Approximation de Kohn-Sham

La première approximation fait en sorte que nous étudions un système où les électrons sont fictifs sans interaction et de même densité que le système réel. Un nouveau terme d'interaction inter-électronique va apparaître pour réajuster cette première approximation. Ce

sont celle d'un système fictif d'électrons sans interaction, mais possédant la même densité que le système réel.

La fonctionnelle  $F_{HK}[\rho]$  est composée de l'énergie cinétique  $T_{ee}[\rho]$  des électrons et  $U_{ee}[\rho]$  de l'interaction Coulombienne mutuelle entre les électrons. L'approche de Kohn-Sham va développer ces composantes dans un système non interactif où la densité électronique et l'énergie du système réel sont conservées. Ainsi un terme d'énergie cinétique  $T_e^0$  des électrons non interactifs apparaît, elle reste tout de même une fonctionnelle de la densité électronique  $\rho(\vec{r})$  du système réel. Le terme d'interaction Coulombienne nommé terme d'Hartree  $U_i^H(\rho(\vec{r}))$  est une fonctionnelle d'ajustement décrivant l'interaction inter-électronique qui n'est pas fournie dans notre système fictif :

$$E_{HF}(\rho(r)) = T_e^0(\rho(r)) + U_i^H(\rho(\vec{r})) + E_{xc}(\rho(\vec{r})) \quad (\text{II.22})$$

La fonctionnelle d'échange-corrélation  $E_{xc}(\rho(\vec{r}))$  contient des corrections pour l'énergie cinétique et pour l'interaction Coulombienne.

$$E_{xc}(\rho(\vec{r})) = E_x(\rho(\vec{r})) + E_c(\rho(\vec{r})) \quad (\text{II.23})$$

$$= [U_{ee}[\rho] - U_i^H(\rho(\vec{r}))] + [T_{ee}[\rho] - T_e^0(\rho(r))] \quad (\text{II.24})$$

L'énergie totale est développée comme celle d'un gaz d'électrons sans-interaction ( $S$ ) et soumis à l'action des potentiels externes (des noyaux) et d'échange-corrélation :

$$E_{tot}^{KS} = \sum_i \left\langle \psi_i \left| \frac{\nabla_i^2}{2} \right| \psi_i \right\rangle + \frac{1}{2} \int dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} - \int dr \rho(r) \sum_{\lambda}^{N_n} \frac{Z_{\lambda}}{|r-R_{\lambda}|} - \sum_{\lambda \neq \mu} \frac{Z_{\lambda}Z_{\mu}}{|R_{\lambda}-R_{\mu}|} + E_{xc}[\rho] \quad (\text{II.25})$$

$T_e^0 = \sum_i \left\langle \psi_i \left| \frac{\nabla_i^2}{2} \right| \psi_i \right\rangle$  est l'énergie cinétique du système d'électrons sans interaction

$U_i^H = \frac{1}{2} \int dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|}$  Désigne le terme de Hartree

$U_{ext} = \int dr \rho(r) \sum_{\lambda}^{N_n} \frac{Z_{\lambda}}{|r-R_{\lambda}|} - \sum_{\lambda \neq \mu} \frac{Z_{\lambda}Z_{\mu}}{|R_{\lambda}-R_{\mu}|} + E_{xc}[\rho]$  : inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux.

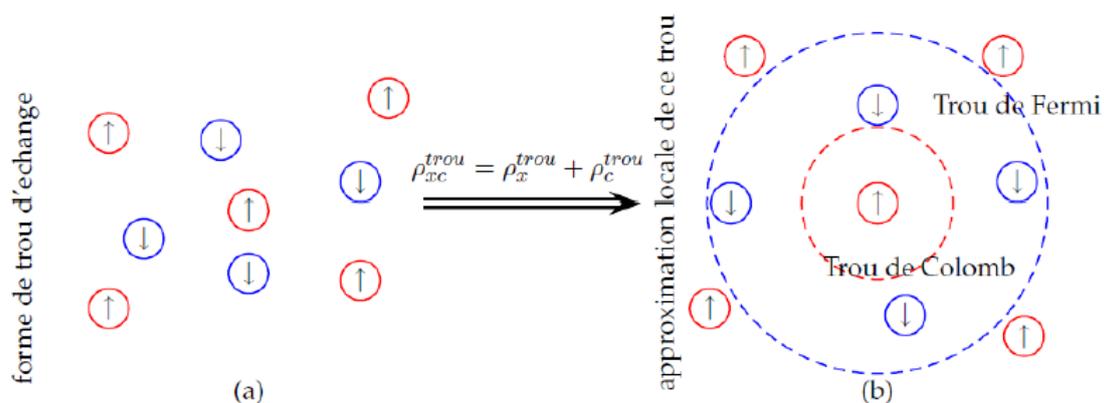
Le terme d'échange-corrélation  $E_{xc}[\rho]$  comprend la déviation de l'énergie cinétique et les corrections au terme de Hartree.

On constate que le terme  $U_{ee}[\rho]$  est composé de deux parties ; la première correspond à l'interaction coulombienne classique  $U^H[\rho]$ , (E Hartree), et la seconde partie dite non-classique (quantique) est appelée « énergie d'échange  $E_x$  ».

### II.7.3 Échange et corrélation

Le principe de Pauli est illustré par un espace (dont la forme reste à définir, mais qu'on peut considérer comme sphérique) entourant l'électron dans la distribution des spins parallèles qualifié de trou de Fermi, c'est une sphère de densité électronique constante équivalente à la charge d'un électron. De cet espace vide autour de l'électron, une charge équivalente à  $(\pm 1/2)$  est exclue. Ce trou accompagne l'électron lors de son déplacement et rend compte de l'échange (c-à-d que deux électrons de même spin ne peuvent pas se rapprocher indéfiniment), ceci influe sur l'énergie par une petite quantité appelée énergie d'échange  $E_x$ . Un trou de corrélation doit être imaginé pour les électrons de spin opposé car les mouvements des électrons sont corrélés par des interactions coulombiennes [10-12].

Une manière d'illustrer notre propos est de considérer qu'un électron en interaction avec le reste du système peut être représenté comme accompagné d'un trou d'échange et de corrélation. Ce trou, de par sa forme, a pour particularité d'exclure la présence d'électrons de même spin dans la région définie par l'électron et également de définir la position la plus probable d'un électron de spin différent au voisinage de l'électron. Le trou d'échange et de corrélation peut être subdivisé en trou de Fermi, pour l'échange et trou de Coulomb, pour la corrélation.



**Figure II.2 :** Échange et corrélation.

## II.8 Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale LDA (Local Density Approximation) est l'approximation sur laquelle repose pratiquement toutes les approches actuellement employées. Elle a été proposée pour la première fois par Kohn et Sham, mais la philosophie de cette approximation était déjà présente dans les travaux de Thomas et Fermi. Pour comprendre le concept de LDA rappelons d'abord comment l'énergie cinétique d'un système de particules indépendantes  $T_s[n]$  est traité dans l'approximation de Thomas et Fermi [11].

Dans un système homogène, il est bien connu que :

$$T_s^{hom}(n) = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{2/3} n^{5/3} \quad (\text{II.26})$$

Où  $n$  constante

Dans un système inhomogène, avec  $n = n(r)$ , on peut approximer localement son énergie cinétique par unité de volume comme suit :

$$T_s(r) = T_s^{hom}(n) = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{2/3} n^{5/3} \quad (\text{II.27})$$

L'énergie cinétique totale du système est trouvée par intégration sur tout l'espace :

$$T_s^{LDA}(r) = \int d^3r T_s^{hom}[n] = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{2/3} \int d^3r [n(r)]^{5/3} \quad (\text{II.28})$$

Avec l'approximation  $T_s[n] = T_s^{LDA}[n]$ , la valeur trouvée pour l'énergie cinétique était très inférieure à celle trouvée par traitement de  $T_s$  en termes d'orbitales donné par les équations de Kohn-Sham, mais à partir d'ici le concept de LDA s'est tourné vers une autre composante de l'énergie totale pour être très utile et efficace : c'est le terme d'échange qui va être maintenant traité par LDA.

L'approximation LDA consiste alors à utiliser directement le résultat d'énergie exacte pour le terme d'échange par particule d'un gaz d'électrons homogène, pour la détermination de l'énergie d'échange d'un gaz d'électrons inhomogène en remplaçant la densité  $n = \text{constante}$  par  $n(r)$  dans l'expression de l'énergie d'échange du gaz d'électrons homogène. On considère le gaz d'électrons inhomogène comme localement homogène, ce qui revient à négliger les effets des variations de la densité. En d'autres termes, elle repose sur l'hypothèse que les termes

d'échange ne dépendent que de la valeur locale de  $n(r)$ . L'énergie d'échange s'exprime alors de la manière suivante :

La DFT s'est donné pour but de déterminer, à l'aide de la seule connaissance de la densité électronique, les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre fixé d'électrons, en interaction coulombienne avec des noyaux ponctuels.

$$E_{xc}^{LDA} = \int \epsilon_{xc} [n(r)] n(r) dr \quad (\text{II.29})$$

Où  $\epsilon_{xc}[n(r)]$  est l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz d'électrons uniforme, qui a été paramétré pour différentes valeurs de la densité électronique.

On pourrait s'attendre à ce qu'une telle approximation, qui ne repose pas sur des critères physiques, ne donne des résultats corrects que dans des cas assez particuliers, où la densité varie peu. L'expérience a montré qu'au contraire, elle permet d'obtenir dans de très nombreux cas une précision équivalente, voire meilleure, que l'approximation de Hartree-Fock.

## II.9 Approximation du gradient généralisé (GGA)

Dans la LDA, on emploie la connaissance de la densité au point  $r$ , alors que dans un système réel la densité est spatialement inhomogène, et par conséquent, il sera plus convenable d'introduire une correction à cette fonctionnelle qui tiendrait compte du taux de variation de  $n(r)$ . La plupart des corrections à la LDA [12] utilisées aujourd'hui sont nées de l'idée qui consiste à tenir compte des variations locales de la densité  $n(r)$ , à travers son gradient  $\vec{\nabla}n(r)$ . C'est l'approximation du gradient généralisé GGA (Generalised Gradient Approximation). De telles fonctionnelles ont la forme générale donné par l'équation :

$$E_{xc}^{GGA}[n(r)] = \int d^3r \epsilon \left( n(r), \vec{\nabla}n(r) \right) \quad (\text{II.30})$$

Les différentes GGA qui existent, diffèrent l'une de l'autre par le choix de la fonctionnelle  $\epsilon(n(r), \vec{\nabla}n(r))$ . La forme de GGA la plus souvent employée est celle proposée par Perdew-Burke et Enzerhoft en 1996.

En conclusion de cette partie, on peut dire que la théorie de la fonctionnelle de la densité est un outil très efficace pour l'étude des systèmes d'électrons en interaction. En effet, elle ramène le problème à  $N$  corps en interaction à celui de  $N$  corps indépendants qui se déplacent dans un potentiel effectif. L'introduction de ce système de particules indépendantes a permis de prendre en compte la plus grande partie de l'énergie cinétique. La partie négligée

de cette énergie provient du fait que la fonction d'onde totale du système n'est pas égale au déterminant de Slater (autrement la théorie Hartree-Fock serait exacte). L'effort qui doit être fait pour avoir la bonne description de l'énergie cinétique est qu'au lieu de résoudre une seule équation pour la densité, on doit en résoudre  $N$ .

Un système à l'état fondamental, avec toutes ses propriétés observables, est entièrement déterminé par la donnée de sa densité électronique totale  $\rho(x, y, z)$  en tout point. L'énergie, en particulier, est donc une fonctionnelle de la densité  $E = F[\rho]$

Cet état fondamental est tel que  $\rho(x, y, z)$  minimise l'énergie.

## II.10 Approximation muffin-tin

L'approximation Muffin-Tin consiste à découpler le cristal en deux régions :

- Des sphères appelées sphère Muffin-Tin [13], englobent chaque atome où le potentiel est supposé asymétrie sphérique.
- Des zones interstitielles (ZI) où le potentiel est lisse où variant très lentement (constant).

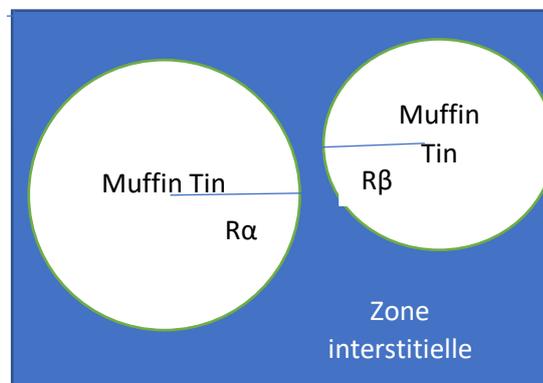


Figure II.3 : Muffin Tin.

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} V(\vec{r}) & r < R \\ V_I & r > R \end{cases} \quad (\text{II. 31})$$

De même la densité  $\rho(\vec{r})$  :

$$\rho(\vec{r}) = \begin{cases} \rho(\vec{r}) & r < R \\ \rho_I & r > R \end{cases} \quad (\text{II.32})$$

Dans le cas où le réseau est composé de plusieurs atomes différents, les cellules MT seront repérées par l'indice  $\lambda$ . Le potentiel est donné à l'intérieur d'une cellule de rayon  $S\lambda$  par la relation suivante :

$$V_{\lambda}(\vec{r}) = -2 \frac{Z_{\lambda}}{r} + 2 \int_{\Omega_{\lambda}} \frac{\rho_{\lambda}(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + V^{xc}(\rho, \vec{r}) - 2 \sum_{\lambda' \neq \lambda} \frac{Z_{\lambda'}}{|\vec{r}-\vec{R}_{\lambda'}|} - 2 \sum_{\lambda' \neq \lambda} \int_{\Omega_{\lambda' \neq \lambda}} \frac{\rho_{\lambda'}(\vec{r}'-\vec{R}_{\lambda'})}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (\text{II.33})$$

Les trois premiers termes représentent le potentiel d'interaction pour une sphère isolée. Les deux derniers termes tiennent compte de l'interaction avec les autres atomes du réseau. Comme le potentiel est sphérique dans toutes les cellules, alors le potentiel créé par une sphère quelconque  $S\lambda'$  du réseau au niveau de la sphère  $S\lambda$  est le même que celui d'une charge ponctuelle (Théorème de Gauss). En d'autres termes, l'électron de l'atome  $S\lambda$  voit l'ensemble des autres sphères comme des charges ponctuelles placées sur les nœuds du réseau. Cela implique une simplification dans la relation (2.3) qui s'écrira comme

$$V_{\lambda}(\vec{r}) = -2 \frac{Z_{\lambda}}{r} + 2 \int_{\Omega_{\lambda}} \frac{\rho_{\lambda}(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + V^{xc}(\rho, \vec{r}) - 2 \sum_{\lambda' \neq \lambda} \frac{Q_{\lambda'}}{|\vec{r}-\vec{R}_{\lambda'}|} \quad (\text{II.34})$$

où  $Q_{\lambda'}$  est l'écart à la neutralité défini comme la différence entre la charge du noyau et celle des électrons présents dans l'atome considéré. Le terme :

$$-2 \sum_{\lambda' \neq \lambda} \frac{Q_{\lambda'}}{|\vec{r}-\vec{R}_{\lambda'}|} \quad \text{est le potentiel de Madlung [14] et } \vec{R}_{\lambda'} \text{ est le vecteur position du site } \lambda'.$$

### II.11 La méthode des ondes planes augmentées (APW)

En 1937, Slater proposa une procédure radiale par l'introduction de l'approximation muffin tin dans la description du potentiel cristallin [14,15].

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

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_{\alpha} \\ \sum_{l,m} A_{l,m} U_l(r) Y_{l,m}(r) & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{II.35})$$

Où,  $R_{\alpha}$  représente le rayon de la sphère MT,  $\Omega$  le volume de la cellule,  $C$ ,  $G$  et  $A_{l,m}$  les coefficients du développement en harmoniques sphériques  $Y_{l,m}$ ,  $K$  est le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin irréductible (IBZ),  $G$  vecteur de l'espace réciproque, La fonction  $U_l$  est

une solution régulière de l'équation de Schrodinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left[ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r u_l(r) = 0 \quad (\text{II.36})$$

les  $A_{lm}$  sont été définis en termes des coefficients C G des ondes planes, et après quelques calculs algébriques on obtient :

$$A_{lm} = \frac{4\pi \cdot i^l}{\Omega^{\frac{1}{2}} U_l(R)} \sum_G C_G j_l(\|\vec{k} + \vec{G}\|R) Y_{lm}^*(\vec{k} + \vec{G}) \quad (\text{II.37})$$

En utilisant les hypothèses simplificatrices ci-dessus, nous pouvons essayer de créer de meilleures fonctions de base pour la solution. L'idée est d'utiliser les solutions de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère et des ondes planes à l'extérieur des sphères. Puisque nous avons supposé une symétrie sphérique, nous pouvons résoudre à l'intérieur de la sphère l'équation radiale de Schrödinger uniquement (1D, donc c'est relativement facile à résoudre) comme dans le cas du projet DFT Atom et avec les harmoniques sphériques, nous avons les solutions complètes. Pour obtenir une fonction de base, nous joignons simplement une combinaison linéaire de solutions de l'équation de Schrödinger avec une onde plane. Pour cela, l'onde plane est dilatée en harmoniques sphériques et en exigeant l'égalité sur le bord de la sphère on fixe les coefficients d'expansion et on obtient ainsi l'onde plane augmentée. Dans le processus, nous limitons le nombre quantique azimutal maximal à une valeur maximale (actuellement 8 dans le projet). Ensuite, il suffit de résoudre l'équation générale des valeurs propres pour obtenir les coefficients permettant d'exprimer la fonction d'onde réelle en termes d'ondes planes augmentées. Cela semble assez simple, mais il y a un problème, les solutions de l'équation de Schrödinger dépendent de l'énergie. Cela rend l'équation des valeurs propres généralisée assez difficile à résoudre, car elle n'est pas linéaire. Le programme scanne simplement tout l'intervalle d'énergie en utilisant un petit pas, localisant les changements de signe du déterminant ou les valeurs proches de zéro (un changement de signe peut ne pas exister s'il y a une dégénérescence, par exemple, ou si les énergies sont très proches et le code passe par-dessus un couple). En détail, dans cette description, beaucoup de choses ne sont pas apparentes, par exemple la discontinuité dérivée à la limite de la sphère dans l'onde plane augmentée n'est pas exactement agréable, pour voir comment cela est géré [8,10-14].

## II.12 LAPW

La méthode LAPW. Comme la plupart des méthodes de calcul des structures de bandes, la méthode LAPW [15] est une procédure destinée à résoudre les équations de Kohn et Sham pour trouver la densité de l'état fondamental, l'énergie totale et les valeurs propres d'un

système à plusieurs électrons, un cristal, et cela en introduisant des bases qui sont spécialement adaptées au problème. Cette adaptation est réalisée en divisant la cellule unité figure (II.3) en :

- Sphères atomiques non chevauchées centrées (I) autour des sites atomiques.
- Une région interstitielle (II), comme dans la méthode APW

Pour la construction des fonctions de base, l'approximation muffin-tin figure (II.3) est utilisée aussi ; son potentiel est supposé avoir une symétrie sphérique à l'intérieur des sphères I mais constant à l'extérieur II.

$$\varphi(r) = \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l)] Y_{lm}(\vec{r}) \quad (\text{II.38})$$

Dans les sphères atomiques, les solutions pour un potentiel ayant une symétrie sphérique sont des fonctions de base atomiques qui consistent en une combinaison linéaire des fonctions radiales  $U_l(r, E)$  et de leurs dérivées multipliées par les harmoniques sphériques.

- $U_l(r, E_l)$  : est la solution régulière de l'équation radiale de Schrödinger pour l'énergie  $E_l$  choisie normalement auprès du centre de la bande correspondante avec  $l$  comme caractère
- $\dot{U}_l(r, E_l)$  : est la dérivée de  $U_l$  par rapport à l'énergie prise à la même valeur  $E_l$
- Les  $B_{lm}$  sont les coefficients de la dérivée, similaires aux  $A_{lm}$ .

Ces fonctions sont égalées aux valeurs et dérivées des ondes planes aux limites de la sphère. Les ondes planes augmentées de cette façon sont les fonctions de base de la méthode LAPW.

Dans la région interstitielle un développement en ondes planes est utilisé :

$$\varphi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} \quad (\text{II.39})$$

Les solutions des équations de Kohn – Sham sont développées dans ces bases de la LAPW selon :

$$\Psi_i(\vec{r}) = \sum_n C_n \varphi_{i_n}(\vec{r}) \quad (\text{II.40})$$

Si  $E_l$  diffère légèrement de l'énergie de bande,  $\varepsilon$  une combinaison linéaire peut reproduire la fonction radiale de la méthode APW construite à l'énergie de bande.

$$U_l(\varepsilon, r) = U_l(E_l, r) + (\varepsilon - E_l) \dot{U}_l(r) + O((\varepsilon - E_l)^2) \quad (\text{II.41})$$

La méthode APW reproduit correctement les fonctions d'ondes. Le passage vers la méthode LAPW introduit des erreurs de l'ordre de  $(\varepsilon - E_l)^2$  sur la fonction d'onde et des erreurs de

l'ordre de  $(\varepsilon - El)^4$  sur l'énergie de bande. Les ondes planes augmentées linéairement (LAPW) forment une bonne base et toutes les bandes de valence peuvent être traitées dans une seule fenêtre d'énergie.

## Bibliographie

- [1] C. Kittel, Physique de l'état solide, Dunod, 1998
- [2] Del F. Al Alam, Modélisation au sein de la DFT des propriétés des structures électronique et magnétique et de liaison chimique des Hydrures d'Intermétalliques, Thèse de doctorat 2009, Université Sciences et Technologies, Bordeaux, France.
- [3] Peter T. Gallagher, Atomic and Molecular Spectroscopy, Université de Dublin.
- [4] P. Chaquin, (LCT-UPMC) Pratique de la Chimie Théorique, Université Pierre et Marie Curie.
- [5] Merad Boudia Ismet, Analyse topologique de la densité électronique pour le calcul des propriétés locales : une étude ab- initio, Thèse de doctorat 2011, Université Abou Bakr Belkaid, Tlemcen.
- [6] Mohamed Amaouch, Applications des approches topologiques ELF et QTAIM dans un contexte quasirelativiste à 2 composantes, Thèse de doctorat 2016, Université Pierre et Marie Curie-Paris.
- [7] Thierry Leininger et Julien Toulouse , Relever le défi de la résolution de l'équation de Schrödinger, Actualité chimique 2014, N° 382-383.
- [8] Yamina Chaballah, Etude ab initio des propriétés optiques et magnétiques des surfaces des Nitrures Xn des métaux de transition X=(Fe, Co, Ni, Cu), Thèse de doctorat 2014, Université de Tizi-Ouzou.
- [9] P. Hohenberg, W. Kohn 1964 Inhomogeneous Electron Gas Phys. Rev. B, **136**, 864
- [10] Ouahrani Tarik, Calcul des Propriétés structurales Thermiques et Optiques des Composées Chalcopyrites par la Méthode FP-(L) APW, Thèse de doctorat 2011, Université Abou Bakr Belkaid, Tlemcen.
- [11] L. Dagens, L'approximation de Thomas-Fermi associée a une formule des niveaux d'énergie arbitraire. Journal de Physique, 1970, **31** (10), pp.837-846.
- [12] Matthias Meier, Influence de la liaison chimique sur la structure des surfaces d'alliages métalliques complexes. Autre. Université de Lorraine, 2015. Français.
- [13] Benmessabih Tounsi , Contribution à l'étude des propriétés électroniques et thermodynamiques des alliages ternaires à base des composés I-VII, Thèse de doctorat 2010, USTO-Oran.

[14] Mohammed Benali Kanoun, First-Principles study of Structural, Elastic and Electronic Properties of AlN and GaN Semiconductors under Pressure Effect and Magnetism in AlN:Mn and GaN : Mn systems. Material chemistr,. Université de Tlemcen, 2004.

[15] Frank Freimuth, An Efficient Full-Potential Linearized Augmented-Plane-Wave Electronic Structure Method for Charge and Spin Transport through realistic Nanoferronic Junctions, Thèse de doctorat 2011, Faculté de mathématiques, d'informatique et de sciences naturelles de la Rheinisch-Westfalischen.

# Chapitre III : Résultats Et Discussions

## III.1 Introduction

Comprendre les propriétés électroniques des cristaux non centrosymétriques est d'une importance primordiale pour améliorer la production de sources de rayonnement cohérentes comme l'oscillation paramétrique optique (OPO) [1]. L'effet de génération de seconde harmonique (GSH) est l'une des propriétés les plus impliquées dans ces OPO. En fait, le principal intérêt de l'OPO est de produire deux ondes signal et idler (complémentaire), qui sont déterminées par la condition d'accord de phase.

Pour remédier ces inconvénients, certaines études [2,6], proposent l'utilisation de matériaux à large bande interdite. Pour cette raison, nous avons étudié trois composés SHG prometteurs, à savoir un  $\text{LiGaGe}_2\text{S}_6$ ,  $\text{LiGaGe}_2\text{Se}_6$  et  $\text{LiGaGe}_2\text{Te}_6$ , dont deux ont été récemment synthétisés dans [3,7]. Ces cristaux présentent un seuil élevé d'endommagement laser et peuvent être synthétisés à basse température 710 C [4,8]. Le calcul du premier principe [3] effectué sur le composé  $\text{LiGaGe}_2\text{Se}_6$  donne une bande interdite de 2,64 eV, une biréfringence  $n$  égale à 0,04 pour 1 m et un élément tenseur de deuxième génération d'harmonique  $d_{15}$  et  $d_{33}$  égal respectivement à 18,6 et 12,8 pm/V. De même, des calculs théoriques récents [4] sur le composé  $\text{LiGaGe}_2\text{S}_6$  ont également été effectués, le résultat optique donne un indice de réfraction statique de  $n_{xx}(0) = 2,29$ ,  $n_{yy}(0) = 2,36$  et  $n_{zz}(0) = 2,39$  qui confirment également la perspective de ce matériau dans des dispositifs optiques ou optoélectroniques non linéaires.

Notre étude utilise une approche de topologie chimique ainsi qu'une méthode ab initio. Globalement, le but de cette méthodologie est de répondre à des questions générales sur la nature des liaisons chimiques ou la réactivité des composés chimiques [9,10], nous nous concentrons davantage sur la contribution orbitale des liaisons et leurs moments dipolaires. En outre, cette étude inclut une analyse précise des propriétés structurales, électroniques et optiques linéaires et non linéaires des composés  $\text{LiGaGe}_2\text{S}_6$ ,  $\text{LiGaGe}_2\text{Se}_6$  et  $\text{LiGaGe}_2\text{Te}_6$ .

Nous donnons dans la section suivante, une brève description de la méthode théorique utilisée dans notre étude. Nous rassemblons ensuite nos principaux résultats sur la base de calculs de la fonctionnelle de la densité. Cette section traite de la structure, des liaisons chimiques (analyse de population orbitale [11]) et étude topologique des liaisons au moyen de

l'indice de fonction de localisation d'électrons [12,13] et des propriétés optiques. Notre principale conclusion est tirée dans la dernière section.

### III.2 Méthode de calcul

Dans cette étude, nous avons effectué des calculs des premiers principes basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant le code Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) [14]. Dans ce but, nous avons utilisé la version Perdew-Burke Ernzerhof (PBE) de l'approximation du gradient généralisé (GGA) [15] pour décrire la fonctionnelle d'échange-corrélation concernant la méthode des ondes planes augmentées (PAW) [14]. La convergence de la relaxation atomique a été atteinte lorsque les forces agissant sur les atomes étaient inférieures à 0,001 eV/Å. Pour exécuter des intégrations dans l'espace réciproque, nous avons utilisé un échantillonnage spécial dense de k-points (1000 k-points) pour la zone de Brillouin [16]. Une énergie de coupure (*cutoff*) de 600 eV a été utilisée pour assurer la convergence de l'énergie totale à moins de  $10^{-3}$  eV. Certains calculs ont été effectués par le code elk à ondes planes augmentées linéaires à plein potentiel (fp-lapw)[17]. Dans ce code, le potentiel modifié d'échange-corrélation de Becke-Johnson a été utilisé [18]. Dans de nombreuses références, les valeurs de bande interdite s'accordent bien avec l'expérience.

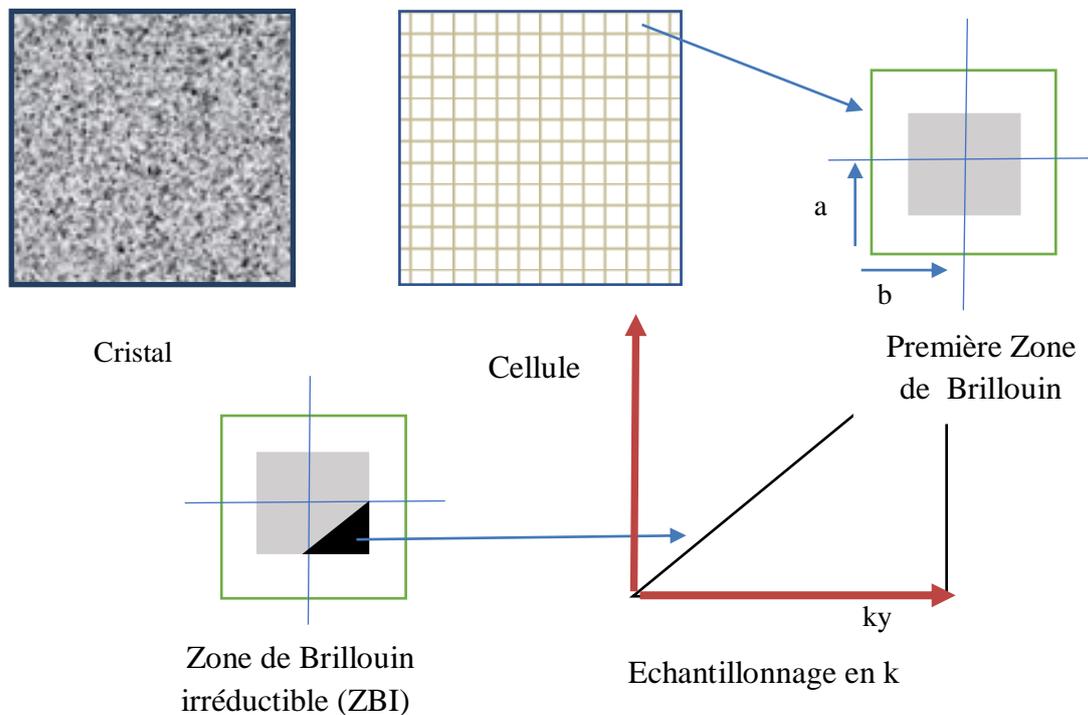
Afin d'analyser la topologie de la densité électronique, nous utilisons l'indice de la fonction de localisation électronique (ELF) [12] implémenté dans le code TopChem [19], comme un technique d'interprétation quantique. Nous avons utilisé ce code pour calculer la charge des liaisons et ses moments dipolaires associés à la structure étudiée. Cet indice décrit la disposition des électrons partagés dans les couches de valence, et constitue ainsi la structure électronique chimique [12]. D'un autre côté, ELF mesure le taux des paires d'électrons et fournit une distribution en domaines électroniques localisés, appelés bassins. Chaque bassin de valence est présenté avec une signification chimique en lien avec la théorie de Lewis. Ces bassins peuvent être partagés entre deux atomes A et B, défini par V (A, B) (bassin disynaptique) ou décrits par une région à paire isolée défini par V (A) (bassin monosynaptique). L'amplitude du moment électrostatique dipolaire (noté  $\mu$ ) sont calculés à partir des bassins ELF [9] comme suit :

$$\begin{aligned} \mu_x(\Omega) &= \int_{\Omega} (x - X_c)\rho(r)d\vec{r}^3 & , & & \mu_y(\Omega) &= \int_{\Omega} (y - Y_c)\rho(r)d\vec{r}^3 \\ \text{et} & & & & \mu_z(\Omega) &= \int_{\Omega} (z - Z_c)\rho(r)d\vec{r}^3 \end{aligned} \quad (\text{III.1})$$

où  $X_c$ ,  $Y_c$ ,  $Z_c$  sont les coordonnées cartésiennes des centres nucléaires.  $\mu$  est alors calculé comme la racine carrée de la somme des composantes au carré.

Le programme WIEN2k est basé sur la méthode des ondes planes augmentées et des orbitales locales (APW+lo) pour résoudre les équations de Kohn-Sham de la théorie fonctionnelle de la densité. La méthode APW+lo, qui considère tous les électrons (noyau et valence) de manière auto-cohérente dans un traitement à potentiel complet, est implémentée très efficacement dans WIEN2k. De nombreuses propriétés peuvent être calculées, allant des plus basiques, telles que la structure de bande électronique ou la structure atomique optimisée, à des plus spécialisées telles que le tenseur de blindage de résonance magnétique nucléaire ou la polarisation électrique.

➤ **Zone de Brillouin irréductible (ZBI)**



**Figure III.1 :** Echantillonnage de la ZB.

Afin de réduire le coût numérique du calcul de la densité et comme les solides sont caractérisés par des structures périodiques, dans le calcul ab initio des matériaux, on essaye toujours de réduire le système le maximum possible. Un solide doit être réduit en une supercellule. Cette dernière sera transformée dans le réseau réciproque contenant la première Zone de Brillouin (ZB) caractérisée par le vecteur d'onde  $k_r$ . Par opérations de symétrie, la

première zone de Brillouin sera réduite en une Zone de Brillouin irréductible (ZBI). Et finalement, cette (ZBI) sera échantillonnée en un certain nombre de points  $k$ .

- Une approche semi-classique de l'interaction entre une onde électromagnétique externe, traitée d'une manière classique, et les électrons de Bloch, traités par la mécanique quantique, permet d'exprimer la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction des moments dipolaires inter-bande, comme suit :

$$\varepsilon_i(\omega) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \left(\frac{2\pi e}{m\omega}\right)^2 \sum_{c,v,\vec{k}} |P_{cv}|^2 \delta(E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k}) - \hbar\omega) \quad (\text{III.2})$$

Où  $\omega$  est la pulsation de l'onde électromagnétique et  $P_{cv}$  est le moment dipolaire entre la bande de conduction d'énergie  $E_c(\vec{k})$  et la bande de valence d'énergie  $E_v(\vec{k})$ .

En utilisant les relations de Kramers-Kronig, on retrouve l'expression de la partie réelle de la fonction diélectrique :

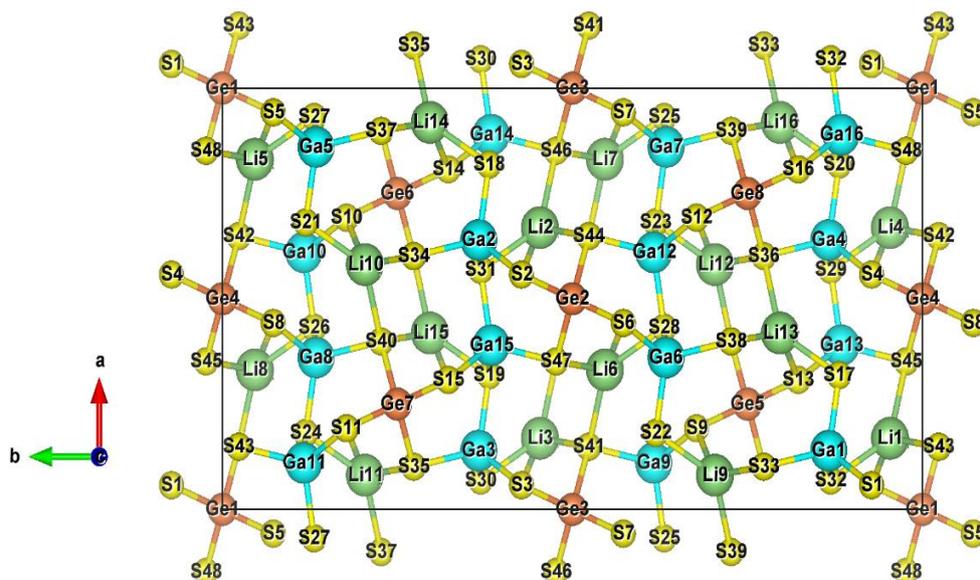
$$\varepsilon_r(\omega) = 1 + \frac{4\pi e^2}{4\pi\varepsilon_0 m} \left[ \sum_{c,v,\vec{k}} \left(\frac{2}{m\hbar\omega_{cv}}\right) \frac{|P_{cv}|^2}{\omega_{cv}^2 - \omega^2} \right] \quad (\text{III.3})$$

Le calcul des différents moments dipolaires pour un grand nombre de vecteurs d'onde  $\sim k$  à l'intérieur de la première zone de Brillouin permet de tracer les différentes parties de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie de l'onde électromagnétique incidente.

### III.3 Résultats et discussion

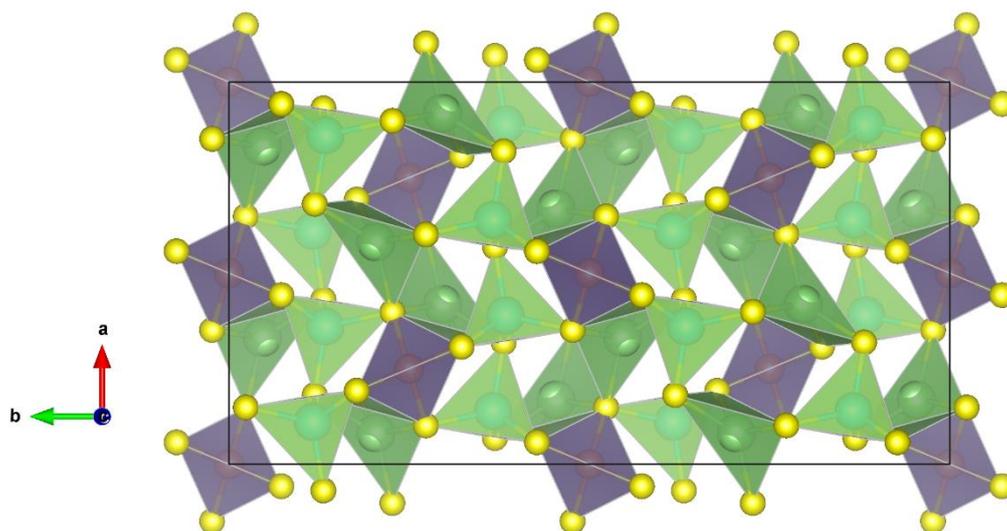
#### III.3.1 Propriétés structurales

Afin d'assurer la fiabilité de notre étude, nous avons commencé par optimiser les structures de nos composés. Ici, les monocristaux étudiés ont une structure orthorhombique appartenant au groupe spatial Fdd2 de symétrie  $C_{2v}^{19}$ . Les cations de type germanium et gallium sont alignés dans des polyèdres quadruples avec les anions ( $X = S, Se$  et  $Te$ ). La structure cristallographique principale est construite à partir d'un tétraèdre  $GeX_4$  et  $GaX_4$  non isolé et interconnectés via un partage de coin ou de bord. Une chaîne alternative infinie des unités  $GeX_4$  connectant à des unités  $LiX_4$  déformées.



**Figure III.2 :** Structure cristallographique principale.

Cette dernière forme des couches parallèles à la direction (010), tandis que les unités polyédriques  $\text{GaX}_4$  joignent ces couches entre elles. Situés aux interstices des structures, les groupes  $\text{LiX}_4$  et  $\text{LiX}_5$  forment des chaînes courbes le long de l'axe  $c$ . En plus de ces groupes structuraux, l'asymétrie des polyèdres et les interstices tétraédriques vides construisent la structure non centrosymétrique de nos composés.



**Figure III.3 :** Unités polyédriques du cristal.

Nous avons commencé par chercher la structure en équilibre de nos composés. Pour cela, Les paramètres du réseau ont été soumis à une relaxation sans contrainte ; les résultats sont donnés dans le tableau III.1. Dans ce Tableau, nous avons juxtaposé nos valeurs optimisées avec les données expérimentales disponibles. Les paramètres de la cellule unitaire

optimisés et les positions atomiques se sont avérés proches de ceux obtenus à partir de l'expérience des travaux cités en [5-7].

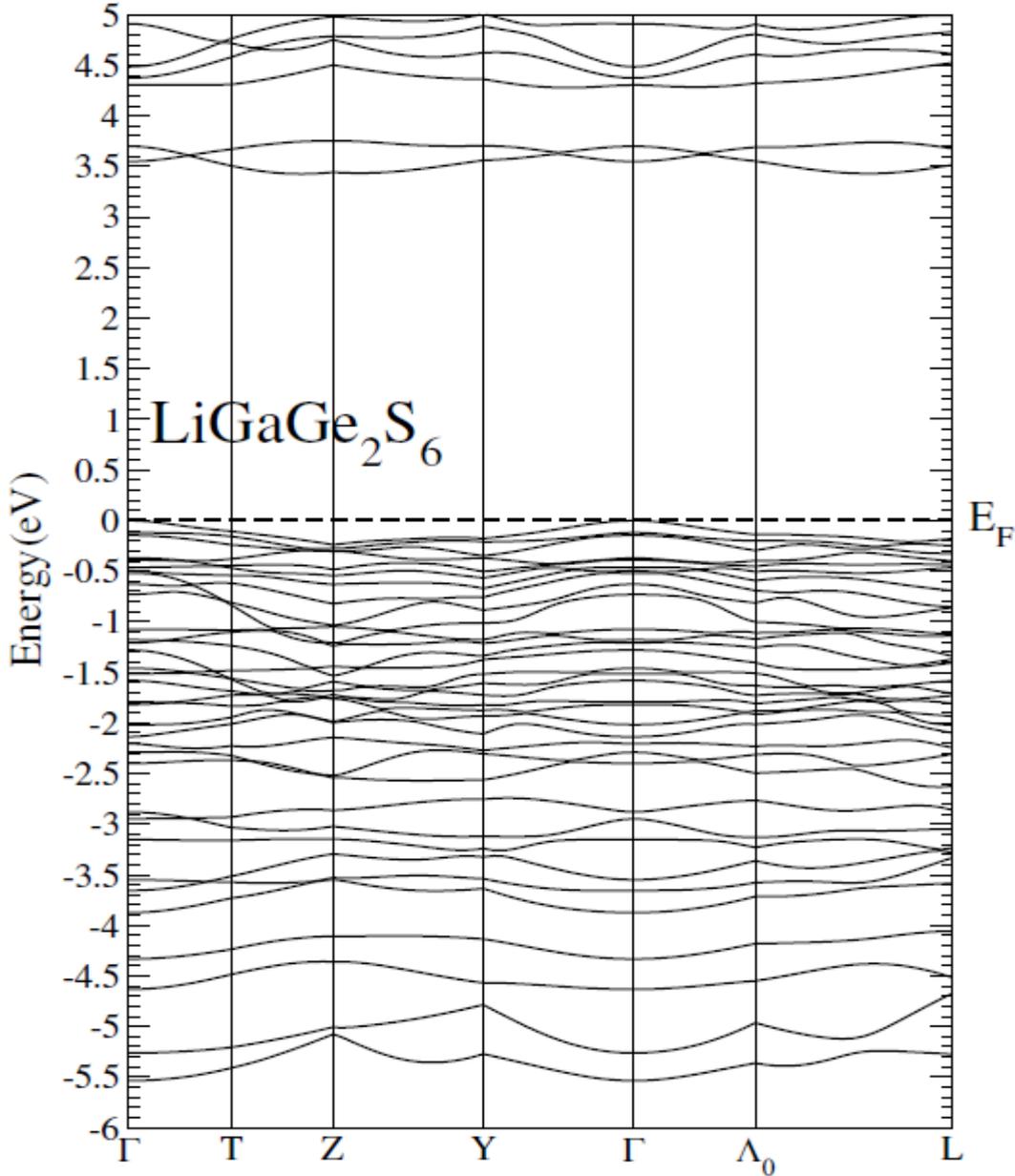
**Tableau III.1** : Valeurs calculées et expérimentales des paramètres de réseau, du module de compressibilité  $B$  et du volume des composés  $\text{LiGaGe}_2\text{S}_6$ ,  $\text{LiGaGe}_2\text{Se}_6$  et  $\text{LiGaGe}_2\text{Te}_6$

<b>LiGaGe<sub>2</sub>S<sub>6</sub></b>				<b>LiGaGe<sub>2</sub>Se<sub>6</sub></b>		<b>LiGaGe<sub>2</sub>Te<sub>6</sub></b>	
Paramètre	ce travail	expérimentale		Ce travail	expérimental	Ce travail	expérimental
$a(\text{Å})$	12.35	11.93 <sup>a</sup>	12.08 <sup>b</sup>	12.97	12.50 <sup>c</sup>	14.01	-
$b(\text{Å})$	23.11	22.65 <sup>a</sup>	22.73 <sup>b</sup>	24.33	23.68 <sup>c</sup>	26.41	-
$c(\text{Å})$	6.92	6.83 <sup>a</sup>	6.84 <sup>b</sup>	7.75	7.12 <sup>c</sup>	7.75	-
<b>Volume</b> ( $\text{Å}^3$ )	1975.91	1844.8 <sup>a</sup>	1878.19 <sup>b</sup>	2288.12	2107.84 <sup>c</sup>	2867.99	-
<b><math>B</math> (GPa)</b>	26.89			22.39		19.09	-
				-			

<sup>a</sup> Cité de Ref[4] ,    <sup>b</sup> Cité de Ref[6]    <sup>c</sup> Cité de Ref[8]

### III.3.2 Propriétés électroniques et de liaison chimique

Isaenko [6] et Yelisseyev [7] ont estimé les bandes interdites de  $\text{LiGaGe}_2\text{S}_6$  et  $\text{LiGaGe}_2\text{Se}_6$  aux conditions ambiantes (300 K) à 3.51 et 2.38 eV, respectivement. Nos calculs faits avec le potentiel d'échange-corrélation mBJ donnent un gap de  $E_g = 3.48, 2.39$  et 1.41 eV pour  $\text{LiGaGe}_2\text{S}_6$ ,  $\text{LiGaGe}_2\text{Se}_6$  et  $\text{LiGaGe}_2\text{Te}_6$  respectivement. Cela signifie que nos résultats sont en bon accord avec les expériences (3.51 eV [6] pour  $\text{LiGaGe}_2\text{S}_6$  et 2.38 eV [7] pour le  $\text{LiGaGe}_2\text{Se}_6$ ) et très proche du calcul mBJ,  $E_g (= 2.233 \text{ eV})$  relevé de la Réf. [20].



**Figure III.4 :** Structures de bande mbj-GGA calculées du composé LiGaGe<sub>2</sub>S<sub>6</sub>.

Du fait de la ressemblance des topologies de nos structures de bandes, nous ne présentons sur la figure III.4 que celle liée à la structure LiGaGe<sub>2</sub>S<sub>6</sub>. Les structures de bandes tracées de la figure ci-dessus montrent une bande interdite indirecte le long de la direction  $\Gamma$ -Z. Les masses effectives des électrons calculées au sommet de la bande de valence sont respectivement :  $m_e^* = -1.027m_0, -1.171m_0$  et  $-0.058m_0$  Pour les trois composés LiGaGe<sub>2</sub>S<sub>6</sub>, LiGaGe<sub>2</sub>Se<sub>6</sub> et le LiGaGe<sub>2</sub>Te<sub>6</sub>. De manière analogue, les masses effectives des trous en bas de la bande de conduction sont :  $m_h^* = +1.327m_0, +0.938m_0$  et  $+1.352m_0$ . Ces valeurs ont été calculées à partir de la courbure des niveaux énergétiques de valence et de

conduction. On peut voir que le rapport  $m_e^*/m_h^*$  est plus au moins proche de 1, le signe d'une recombinaison favorable des porteurs de charge trous électrons. Cela rend nos composés convenables pour des applications optiques.

Une fois que nous avons la structure optimisée, nous pouvons regarder non seulement la position des noyaux (c'est-à-dire les distances et les angles des liaisons), mais aussi la population électronique. Avec cette règle, les interactions spécifiques entre les atomes peuvent être quantifiées et comparées. L'allocation des électrons de plusieurs manières fractionnaires entre les différentes parties de la population orbitale de nos composés étudiés peut être expliquée par l'analyse de population de Mulliken [21] réunie dans le tableau III.2.

**Tableau III.2** : populations des orbitales des composés LiGaGe<sub>2</sub>S<sub>6</sub>, LiGaGe<sub>2</sub>Se<sub>6</sub> et LiGaGe<sub>2</sub>Te<sub>6</sub>, toutes les quantités sont effectués dans l'unité (charge / e)

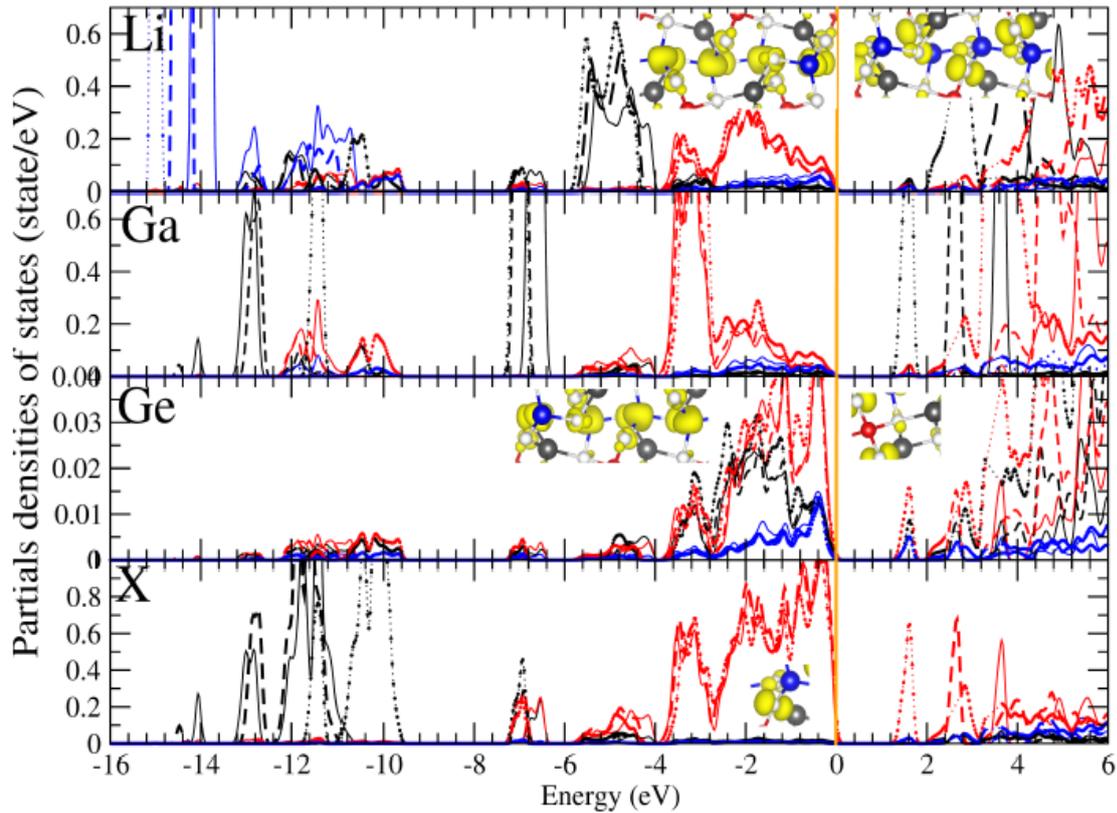
LiGaGe <sub>2</sub> S <sub>6</sub>	Li	2s			
		0.287			
	Ga	4s	4p <sub>y</sub>	4p <sub>z</sub>	4p <sub>x</sub>
		0.562	0.474	0.497	0.445
	Ge	4s	4p <sub>y</sub>	4p <sub>z</sub>	4p <sub>x</sub>
		0.661	0.464	0.544	0.528
	S	3s	3p <sub>y</sub>	3p <sub>z</sub>	3p <sub>x</sub>
		1.246	1.053	1.160	1.390

LiGaGe <sub>2</sub> Te <sub>6</sub>					
Li	2s				
	0.477				
Ga	4s	4p <sub>y</sub>	4p <sub>z</sub>	4p <sub>x</sub>	
	0.722	0.566	0.578	0.568	
Ge	4s	4p <sub>y</sub>	4p <sub>z</sub>	4p <sub>x</sub>	
	0.962	0.643	0.651	0.614	
Te	5s	5p <sub>y</sub>	5p <sub>z</sub>	5p <sub>x</sub>	
	1.323	1.019	1.018	1.376	

LiGaGe <sub>2</sub> Se <sub>6</sub>					
Li	2s				
	0.413				
Ga	4s	4p <sub>y</sub>	4p <sub>z</sub>	4p <sub>x</sub>	
	0.734	0.523	0.547	0.518	
Ge	4s	4p <sub>y</sub>	4p <sub>z</sub>	4p <sub>x</sub>	
	0.921	0.509	0.578	0.558	
Se	4s	4p <sub>y</sub>	4p <sub>z</sub>	4p <sub>x</sub>	
	1.314	0.974	1.044	1.342	

Ainsi, le tableau III.2 montre que les orbitales de type  $s - p_x$  sont les plus impliqués dans la liaison des trois composés étudiés (seuls les électrons de valence sont représentés).

Au vu de l'intérêt de la contribution énergétique de chaque orbitale, exploitons les résultats du tableau III.2 pour commenter les densités d'états partielles de la figure III.5.



**Figure III.5:** Densités partielles au niveau mBJ pour les composés  $\text{LiGaGe}_2\text{S}_6$  (en ligne continue),  $\text{LiGaGe}_2\text{Se}_6$  (en pointillé) et  $\text{LiGaGe}_2\text{Te}_6$  (en cercle). Quelques illustrations de l'isosurface HOMO et LUMO (en couleur jaune) sont également données dans l'insertion. Le X désigne la substitution d'anion par S, Se et Te. Les orbitales s, p et d sont respectivement colorées en noir, rouge et bleu.

La substitution de l'anion X par S, Se et Te, entraîne une augmentation des états  $\text{Li} - 2s$  dans la bande de valence qui se situe dans la gamme énergétique de  $-7$  à  $-4$  eV. De manière analogue, le même comportement pour les états  $\text{Ga} - 4p_x$  est signalé. Ces derniers interagissent fortement avec ceux de X-p dans les niveaux liants et anti-liants, donnant lieu à une bande inoccupée proche du niveau de Fermi ( $E_F$ ). Les principaux contributeurs à la bande de valence sont les états X-p, qui constituent les orbitales de valence supérieure, médiane et inférieure

décalés de 2eV lorsque les ions X sont remplacés par S, Se, puis par Te. Après substitution, les orbitales moléculaires occupent les états les plus élevées et les plus basses (HOMO et LUMO, respectivement), et montrent un changement majeur par rapport aux états Ga-4p, Ga-4s et X-p. Ici, l'orbite de la population px augmente et les Ga-4py et Ga-4pz diminuent, alors que X-p diminue sa population (ici l'orbite px n'est pas directionnelle le long des liaisons contrairement aux py et pz). Les états p des cations Ge et des anions X sont distribués énergétiquement dans la même plage (-4 à 0 eV) et peuvent ainsi se chevaucher efficacement et former des liaisons covalentes très fortes. Il est à noter qu'une minorité d'états Ge-d bien localisés forment une hybridation avec le X-4p. La diminution de la bande interdite est probablement due aux unités GaX<sub>4</sub> où l'anion se permute de S à Se et enfin à Te. Cette diminution est principalement due aux états Ga (s) et X (p) inoccupés qui s'orientent vers le niveau de Fermi.

De l'analyse Mulliken, nous pouvons extraire la population de chevauchement OP [11] des liaisons Ge-X, Ga-X et Li-X (X étant substitué par un atome S, Se ou Te). De cette analyse, nous pouvons également obtenir OP des liaisons Ge-X, Ga X et Li-X (X étant substitué par un atome S, Se ou Te). Les résultats sont présentés dans le tableau 3.

**Tableau III.3 :** la population chevauchante (Overlap Population OP) calculées en unité électronique.

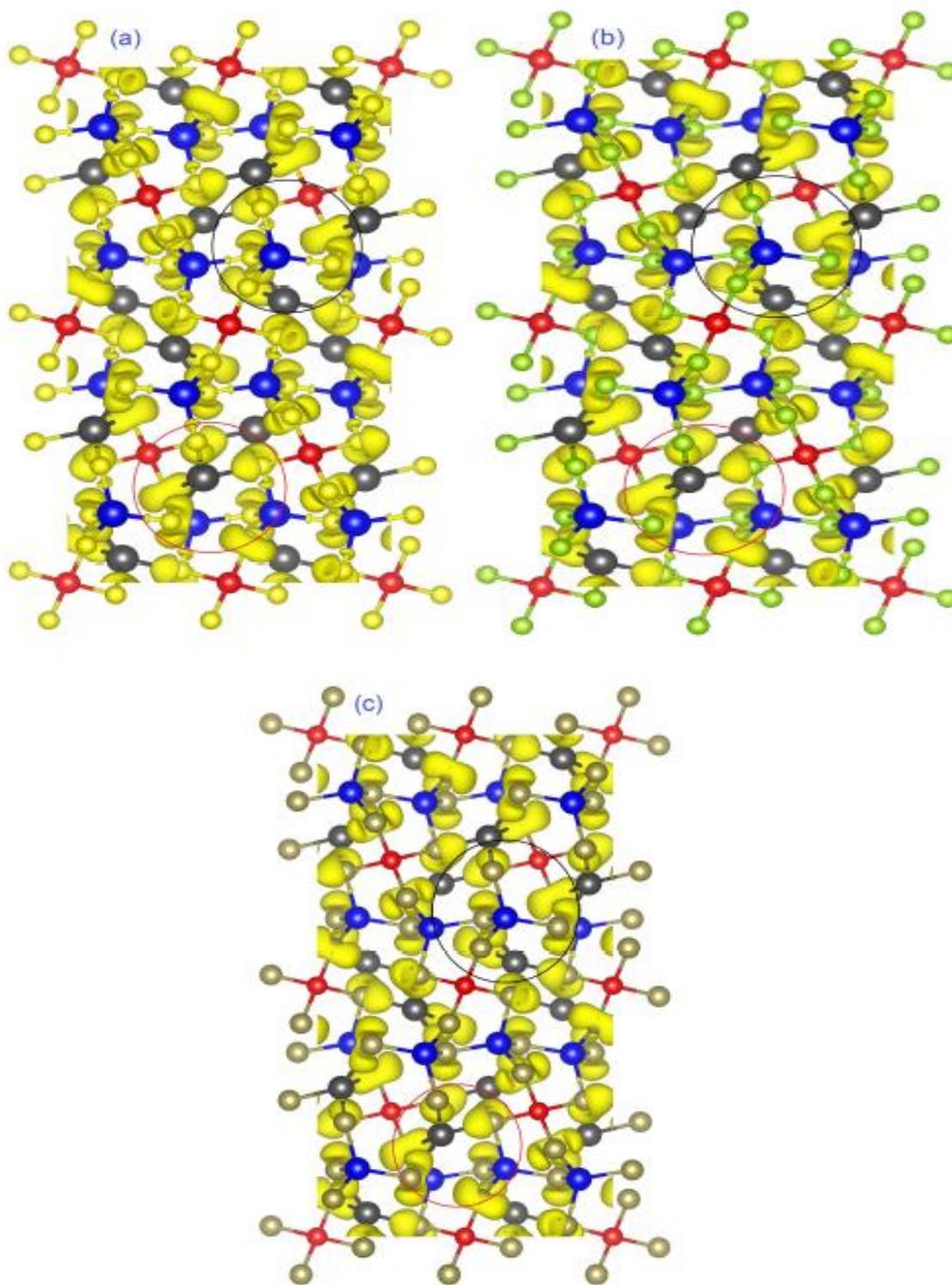
Liaison	Li-S	Li-Se	Li-Te	Ga-S	Ga-Se	Ga-Te	Ge-S	Ge-Se	Ge-Te
OP	0.410	0.402	0.361	0.184	0.198	0.213	0.004	0.013	0.025

On constate clairement que le remplacement de l'anion S par Se ou Te, a été la population de chevauchement. En effet, il existe un accord général [11] sur le fait qu'une valeur de population élevée indique un électron de partage entre les atomes formant la liaison (liaisons covalentes), tandis qu'une valeur faible implique une liaison ionique, selon la différence d'électronégativité de Pauling ( $\chi$ ) entre chaque ion, où,  $\chi$  (Ge) = 2.4,  $\chi$  (Ga) = 1.6,  $\chi$  (Li) = 1.0,  $\chi$  (S) = 2.5,  $\chi$  (Se) = 2,4 et  $\chi$  (Te) = 2.1. Nous pouvons conclure que l'accord entre OP et  $\Delta\chi$  n'est pas efficace (ici, les liaisons Ga-X deviennent plus fortes avec l'augmentation de la covalence ; cependant, les résultats de L'indice OP des liaisons Ge-X reste ambigu). Cela peut être dû à l'électronégativité de Pauling dérivant de l'énergie des

molécules diatomiques, et ne peut pas être efficace à appliquer aux matériaux vrac [11]. Nous nous attendons intuitivement à ce que l'analyse des propriétés de corrélation puisse être plus efficace en utilisant des méthodes plus compliquées, comme nous le présenterons dans la sous-section suivante. Cependant, dans notre situation, les résultats du tableau III.3 indiquent que la force de la liaison augmente avec la population de chevauchement dans les liaisons Ge/Ga – X et diminue dans celles Li–X.

Nous pouvons mieux comprendre le comportement chimique des matériaux étudiés en faisant une partition topologique de leur densité électronique ( $\rho$ ). Cette tâche peut être effectuée via l'indice de fonction de localisation d'électrons (ELF) [12,13]. Ici, il est possible d'extraire la distribution de la charge et les moments dipolaires le long de chaque liaison [22]. Les domaines électroniques désignés par ELF fournissent un moyen d'obtenir des informations sur la distribution des paires d'électrons le long de notre cellule, voir figure III.6. Deux ensembles de domaines sont représentés : (i) non partagés (bassins monosynaptiques notés LP, appelés aussi paire solitaire), localisée dans l'atome, et (ii) partagée entre deux atomes (bassins bisynaptiques notés B). On peut distinguer un type de bassin bisynaptique dans chaque liaison directionnelle des unités  $\text{GaX}_4$  avec un attracteur B (Ga–X) situé au milieu de la liaison. De plus, deux monosynaptiques le long des directions Ga–X–Li et Ga–X–Ga, donnent naissance à un type de liaisons LP polarisantes. La distribution polyédrique de chaque attracteur, indique que le caractère polarisé covalent est le comportement dominant de nos composés.

Cependant, en raison du fait que le nombre d'électrons est partagé de manière inégale, les liaisons sont classées comme une liaison covalente polaire. Ce partage inégal est à la base de la polarité des liaisons et des moments dipolaires dans nos composés. Ainsi, afin de parvenir à une description précise des caractères de la liaison, nous donnons dans le tableau III.4, les populations intégrées de chaque type de bassin. Ici, l'ELF fournit une mesure de l'influence locale de la répulsion de Pauli sur le comportement des électrons.



**Figure III.6** : Domaines de localisation ELF (ELF=0,84) pour : (a)  $\text{LiGaGe}_2\text{S}_6$ , (b)  $\text{LiGaGe}_2\text{Se}_6$  et (c) les composés  $\text{LiGaGe}_2\text{Te}_6$ . Les boules correspondent aux atomes (Ge: rouge; Ga: bleu; Li: gris; S: jaune; Se: vert; Te: marron). Les unités  $\text{GaX}_4$  et  $\text{LiX}_4$  sont encerclées respectivement en rouge et en noir pour mettre en évidence le changement de volume du bassin.

Un aspect important qui est révélé de l'examen du tableau III.4 est l'existence de quatre types d'attracteurs bisynaptique le long de chaque unité  $\text{GaX}_4$ ,  $\text{GeX}_4$  et  $\text{LiX}_4$ , et de deux LP (X), probablement en raison des interactions des orbitales liantes et d'anti-liantes de X-p et des cations-s. La séquence des anions participants S à Se à Te entraîne une augmentation de la population dans les bassins bisynaptiques et une diminution dans les bassins monosynaptiques. Le changement de la population électronique des liaisons LP augmente la distorsion des polyèdres  $\text{LiX}_4$ . Le polyèdre déformé est dû au décalage de la densité Li (2p) loin de l'anion X. Ce décalage affecte des autres polyèdres ( $\text{GaX}_4$ ,  $\text{GeX}_4$ ), effectuant des densités d'électrons plus asymétriques dans les structures déformées.

**Tableau III.4 :** Population électronique calculée des bassins monosynaptique (LP) et bisynaptique (B). Le tableau montre quatre attracteurs distincts pour chaque liaison et deux pour les domaines LP, toutes les populations sont données en unité électronique.

$\text{LiGaGe}_2\text{S}_6$		$\text{LiGaGe}_2\text{Se}_6$		$\text{LiGaGe}_2\text{Te}_6$	
Attracteur	Q $\Omega$	Attracteur	Q $\Omega$	Attracteur	Q $\Omega$
LP(S)	3.62 ; 2.76	LP(Se)	2.76 ; 2.72	LP(Te)	0.92 ; 1.40
B(Ga-S)	1.64 ; 2.55 ; 2.98 ; 2.43	B(Ga-Se)	2.60 ; 2.75 ; 3.61 ; 1.50	B(Ga-Te)	2.03 ; 2.68 ; 2.42 ; 2.37
B(Ge-S)	2.41 ; 1.49 ; 1.57 ; 2.52	B(Ge-Se)	2.53 ; 2.06 ; 1.89 ; 1.49	B(Ge-Te)	2.74 ; 2.61 ; 1.49 ; 2.02
B(Li-S)	2.41 ; 1.53 ; 1.33 ; 2.39	B(Li-Se)	3.43 ; 2.44 ; 2.62 ; 2.44	B(Li-Te)	2.36 ; 3.67 ; 1.81 ; 1.45

Afin de mieux interpréter ces notions, nous calculons les moments dipolaires qui peuvent exister dans nos trois composés. Bien que nous n'ayons pas pu voir d'une paire stéréochimique active isolée sur [23,24] les cations lithium, la polarisation du moment dipolaire augmente dans l'attracteur lié au cation Li, où  $|\mu_1(\text{Li})| = 1,32, 2,83$  et  $3,64$  (électron, Bohr) respectivement, pour les composés  $\text{LiGaGe}_2\text{S}_6$ ,  $\text{LiGaGe}_2\text{Se}_6$  et  $\text{LiGaGe}_2\text{Te}_6$ .

Cependant  $|\mu_1(\text{Ga})|$  diminue de 2.83, 1.39, 1.18 (électron de Bohr). De même, les anions sulfure, sélénite et tellurite possèdent un moment dipolaire trois fois plus élevé, car ces anions sont capables de former une diversité des structures inhabituelles en raison de la

présence d'une paire d'électrons stéréochimique active isolée dans leur couche de valence, qui peuvent agir comme un facteur de guidage de la structure.

Selon nos calculs, les effets coopératifs des unités tétraédriques  $\text{LiX}_4$  et  $\text{GaX}_4$  sont importants pour améliorer la polarisabilité dipolaire dans nos structures. De plus, la coordination polyédrique asymétrique de l'atome S, Se ou Te a généré une distorsion structurelle dans ces unités, essentiellement due à l'effet électrostatique d'une paire d'électrons isolée ; cela peut également entraîner des structures non Centro symétriques avec des propriétés physiques intéressantes, telles que le SHG. En fait, selon [3], la grande réponse SHG dans  $\text{LiGaGe}_2\text{S}_6$  est due à la forte déformation des unités structurelles à cause des cations  $\text{Ge}_4$  et à l'élargissement de l'espace interstitiel autour des cations Li.

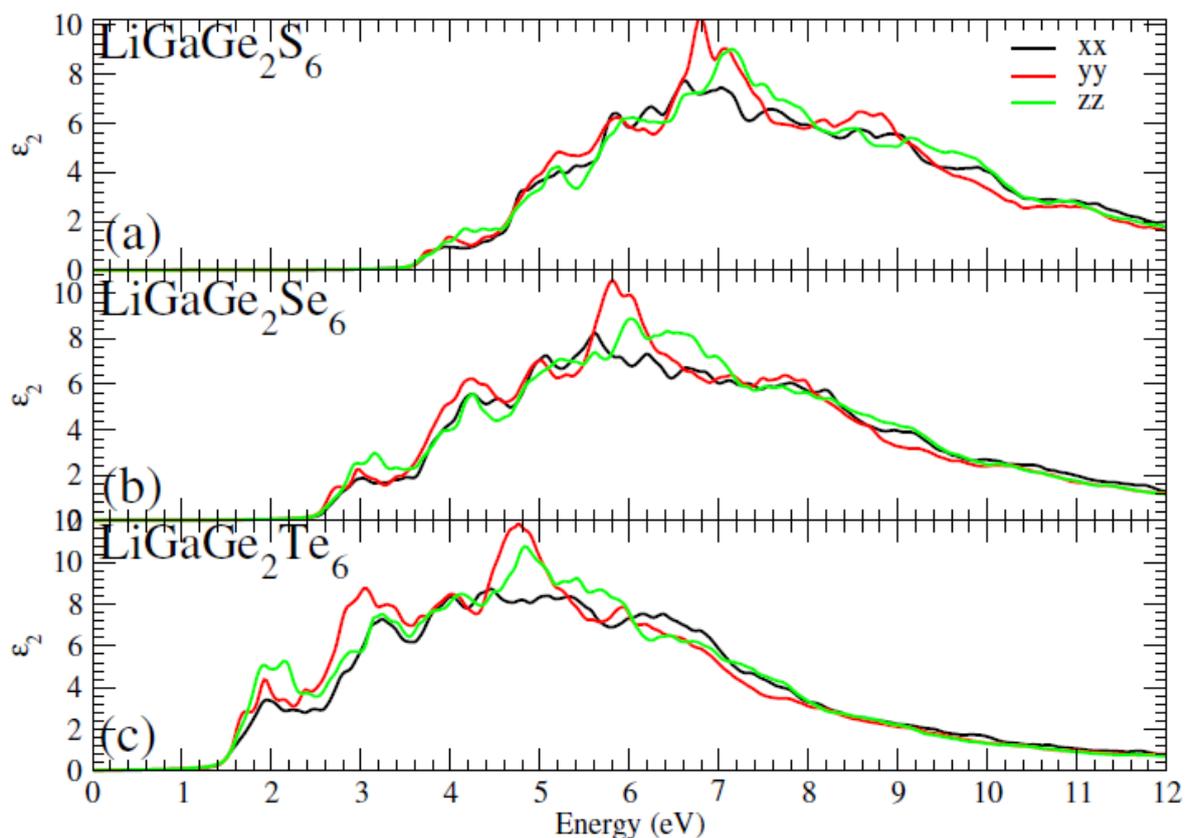
### III.3.3 Propriétés optiques

Les résultats importants des moments dipolaires trouvés ci-dessus nous ont conduits à calculer le constant diélectrique macroscopique, qui est directement liée à la polarisation ainsi qu'à l'orientation microscopique des électrons. Dans cette mesure, la polarisation peut être exprimée en termes à la fois de la susceptibilité électrique (macroscopique) et de la polarisabilité (microscopique) (voir Réf. [25]). Nous exploitons les structures de bandes d'énergie présentées dans la section III.3.2 pour les transitions interbandes et intra-bande de la bande de valence à la bande de conduction. Ici, les transitions directes contribuent principalement à la fonction diélectrique car elles conservent la quantité de mouvement. Les grandeurs dont nous discutons dans cette section sont la fonction diélectrique  $\varepsilon(\omega)$  Et la susceptibilité de deuxième ordre  $\chi_{ijk}^{(2)}(-2\omega, \omega, \omega)$ . Ces mesures dépendent des éléments de la matrice de la quantité de mouvement [25]. Pour cela, nous utilisons les transitions permises, c'est-à-dire les contributions intra et inter-bandes, pour construire la partie imaginaire de la fonction diélectrique complexe  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ , et les spectres d'indice de réfraction :

$$n(\omega) = \sqrt{(1/2) \times [(\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega))^{1/2} + \varepsilon_1(\omega)]} \quad (\text{III.4})$$

La partie imaginaire de la fonction diélectrique est représentée sur la figure III.7. Les spectres des trois composés  $\text{LiGaGe}_2\text{S}_6$ ,  $\text{LiGaGe}_2\text{Se}_6$  et  $\text{LiGaGe}_2\text{Te}_6$  ne diffèrent que légèrement. Ceci est probablement dû à la ressemblance de leurs structures de bande ainsi qu'aux transitions optiques autorisées entre les bandes occupées et inoccupées selon les règles de sélection.

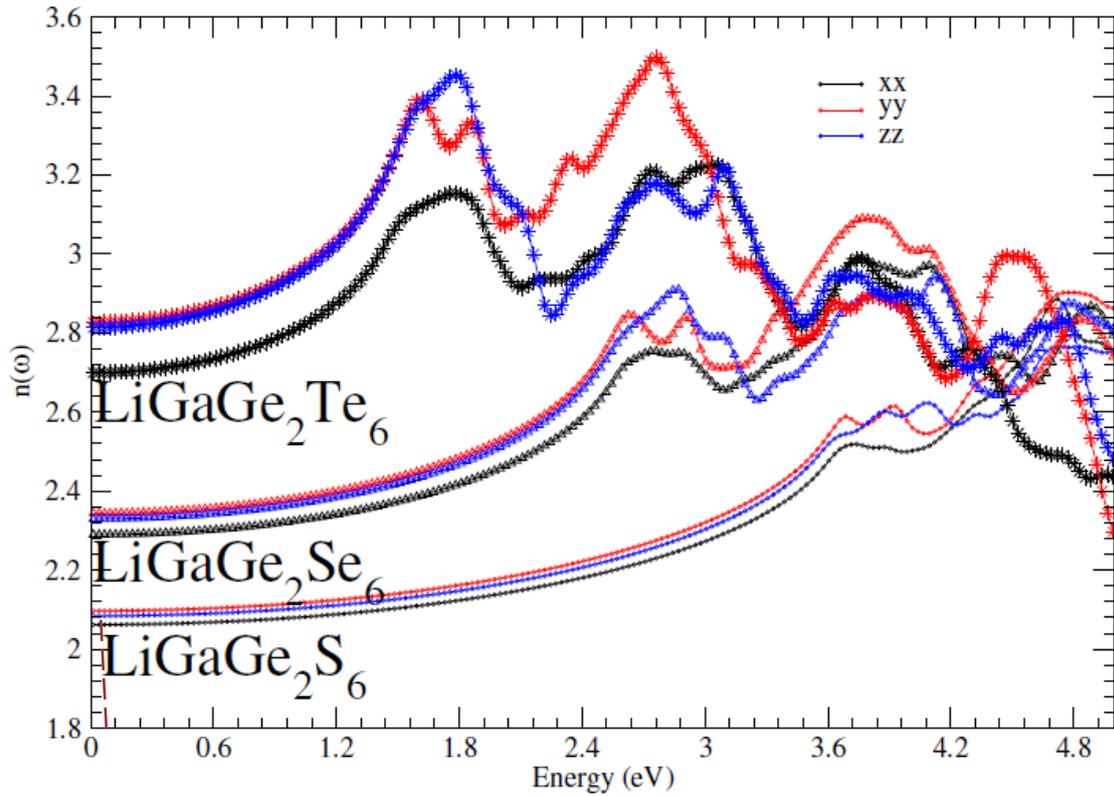
Les trois structures de  $\epsilon_2(\omega)$  présentent une grande anisotropie entre ses composantes xx et yy, et elles diffèrent par la bande interdite fondamentale en accord avec les calculs de la structure électronique décrits ci-dessus. Afin d'explorer la biréfringence des composés, nous présentons également les indices de réfraction sur la figure III.8.



**Figure III.7** : Partie imaginaire de la fonction diélectrique  $\epsilon_2$  (a) :  $\text{LiGaGe}_2\text{S}_6$ , (b) :  $\text{LiGaGe}_2\text{Se}_6$  et (c) :  $\text{LiGaGe}_2\text{Te}_6$  composés. Les xx, yy zz désignent les composantes calculées le long de l'axe cristallographique x, y et z.

L'indice de réfraction calculé des composés étudiés à fréquence nulle est rassemblé dans le tableau III.5. Dans l'ensemble, nos résultats sont en accord avec les données expérimentales [6]. La similitude entre nos résultats d'indice de réfraction et ceux donnés par [7] nous a permis de confirmer le bon accord entre les valeurs (wien2k-mBJ) et nos calculs (elk-mBJ). Il est clair que le remplacement de l'anion S par Se ou Te modifie l'amplitude de la biréfringence  $\Delta n = 0.034$  pour le composé  $\text{LiGaGe}_2\text{S}_6$ ,  $\Delta n = 0.054$  pour  $\text{LiGaGe}_2\text{Se}_6$  et  $\Delta n = 0.13$  pour  $\text{LiGaGe}_2\text{Te}_6$ ). Cependant, parce que la biréfringence détermine en partie si un matériau NLO a une valeur d'étude. Nous soulignons à nouveau l'importance de l'anion X dans les unités  $\text{GaX}_4$  et  $\text{LiX}_4$  déformées. L'anisotropie optique et la forte polarisation améliorent la SHG dans

nos composés étudiés. De plus, la biréfringence modérée de nos composés,  $\Delta n = 0.03$  et  $0.20$  (très proche de celle prédite ( $\Delta n = 0.04$  dans [3]) semble être prometteuse pour des applications pratiques NLO d'infrarouge moyen.



**Figure III.8 :** Indice de réfraction  $n(\omega)$  des composés (a) :  $\text{LiGaGe}_2\text{S}_6$ , (b) :  $\text{LiGaGe}_2\text{Se}_6$  et (c) :  $\text{LiGaGe}_2\text{Te}_6$ . Les xx, yy et zz désignent les composantes calculées le long de l'axe cristallographique x, y et z.

**Tableau III.5 :** Indice de réfraction (n) calculé, valeur de la bande interdite ( $E_g$ ) et biréfringence  $\Delta n$ .

	$\text{LiGaGe}_2\text{S}_6$	$\text{LiGaGe}_2\text{Se}_6$	$\text{LiGaGe}_2\text{Te}_6$
$n^{xx}(0)$	2.062	2.289, 2.293 <sup>b</sup>	2.699
$n^{yy}(0)$	2.097	2.344, 2.357 <sup>b</sup>	2.826
$n^{zz}(0)$	2.084	2.329, 2.389 <sup>b</sup>	2.814
$E_g$ (eV)	3.480, 3.510 <sup>a</sup>	2.390, 2.380 <sup>d</sup>	1.410
$\Delta n(n^{xx} - n^{yy})$	0.034	0.054, 0.040 <sup>c</sup>	0.130

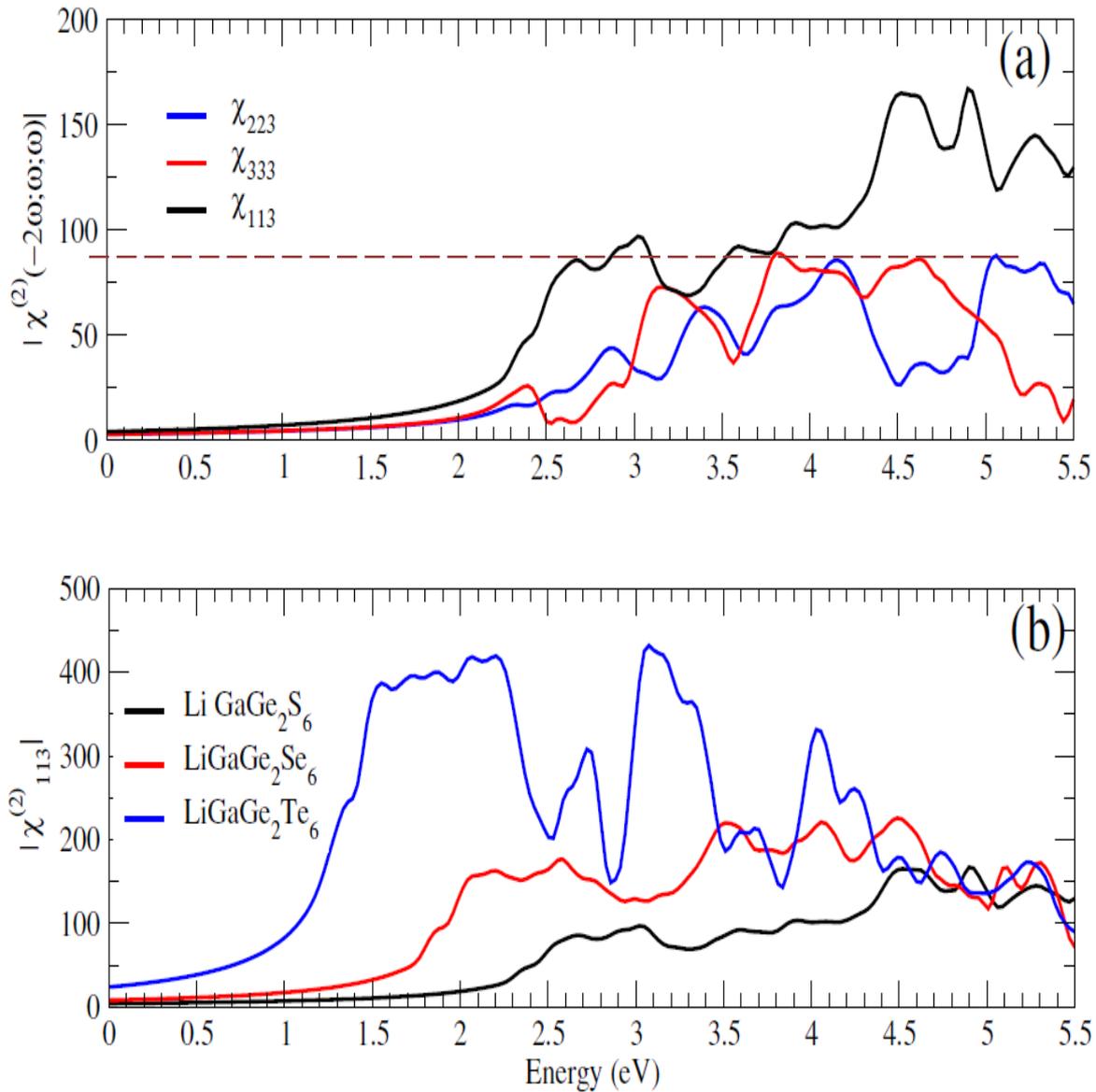
<sup>a</sup> une expérience de la Réf. [6]; <sup>b</sup> calculé dans la référence [20] ; <sup>c</sup> cité de la référence [3];

<sup>d</sup> expérience à partir de la référence [7].

Selon la symétrie cristalline de nos composés (orthorhombique Fdd2 de classe mm2), il existe cinq composantes non nulles des coefficients  $\chi_{ijk}^{(2)}$ , à savoir,  $\chi_{311}$ ,  $\chi_{322}$ ,  $\chi_{333}$ ,  $\chi_{223}$  et  $\chi_{113}$ . Cependant, selon la condition de la symétrie de Kleinman [26], le tenseur est réduit à seulement trois coefficients, à savoir  $\chi_{333} / 2$  ( $d_{33}$ ),  $\chi_{113} / 2$  ( $d_{15}$ ),  $\chi_{223} / 2$  ( $d_{24}$ ) et  $\chi_{322} / 2$  ( $d_{32}$ ). L'effet SHG de LiGaGe<sub>2</sub>S<sub>6</sub> et LiGaGe<sub>2</sub>Se<sub>6</sub> a d'abord été mesuré en Réf. [14, 13] à température ambiante en utilisant la méthode de Kurtz – Perry [27].

$$d_{il}^{(2)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & 0 & 0 \\ d_{15} & d_{24} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{III.5})$$

Cependant, dans cette étude, les coefficients SHG n'ont été déterminés que théoriquement, et sont  $d_{15} = 18,6$  pm / V,  $d_{24} = -9,3$  pm / V, et  $d_{33} = 12,8$  pm / V pour LiGaGe<sub>2</sub>Se<sub>6</sub> et  $d_{15} = -9,65$  pm / V,  $d_{24} = 9,17$  pm / V, et  $d_{33} = -7,19$  pm / V, pour LiGaGe<sub>2</sub>S<sub>6</sub>. Pour prouver la précision de notre calcul et prédire les composantes à 1064 nm ainsi que dans la gamme d'énergie entre 0,0 eV et 5,5 eV; nous avons effectué un calcul théorique basé sur les méthodes d'Aspnes [28], Sipe, et Ghahramani [29], et Aversa et Sipe [30]. Ici, notre calcul a été fait en utilisant le code elk. Nos valeurs calculées de susceptibilité du second ordre des composantes à 1064 nm sont :  $d_{15} = 16,52$  pm/V,  $d_{24} = -8,37$  pm/V et  $d_{33} = 10,17$  pm/V pour LiGaGe<sub>2</sub>Se<sub>6</sub>.  $d_{15} = -8,11$  pm/V,  $d_{24} = 8,13$  pm/V et  $d_{33} = -6,44$  pm/V, pour LiGaGe<sub>2</sub>S<sub>6</sub>. Et,  $d_{15} = -23,46$  pm / V,  $d_{24} = -11,13$  pm/V et  $d_{33} = 16,86$  pm/V, pour LiGaGe<sub>2</sub>Te<sub>6</sub>. Ces valeurs sont globalement en accord avec celles des références [3,4]. Le petit écart trouvé entre nos données et cette étude, est probablement dû à la petite différence entre la bande interdite estimée et la méthode calculée. L'analyse des spectres SHG de la figure III.9 montre que  $\chi_{113}^{(2)}$  est la composante dominante de la susceptibilité de second ordre dans le composé LiGaGe<sub>2</sub>S<sub>6</sub>. Clairement, la distribution des pics dans  $|\chi_{113}^{(2)}|$  est plus large que celle pour  $|\chi_{223}^{(2)}|$  ou  $|\chi_{333}^{(2)}|$ . Ces pics peuvent être attribués aux résonances à un et/ou deux photons (un meilleur compte rendu faisant autorité pour la théorie peut être trouvé dans les références [31-33], et les travaux qui y sont cités). Nous avons également présenté une courbe du module  $|\chi_{113}^{(2)}|$  correspondant aux trois composés étudiés (figure III.9 au-dessous).



**Figure III.9 :** a): Valeurs absolues de la susceptibilité du second ordre  $\chi^{(2)}$  pour le composé  $\text{LiGaGe}_2\text{S}_6$ . (b): valeurs absolues  $|\chi_{113}^{(2)}|$  pour les composés  $\text{LiGaGe}_2\text{S}_6$ ,  $\text{LiGaGe}_2\text{Se}_6$  et  $\text{LiGaGe}_2\text{Te}_6$ .

Les spectres sont purement dispersifs, ce qui suggère que les trois cristaux ont un potentiel d'application dans des dispositifs optiques non linéaires. En outre, l'amplitude des spectres SHG augmente lors de la substitution de l'anion S par Se ou Te. Ceci est en accord avec les résultats de l'anisotropie et de la polarisation qui augmentent avec la rangée d'anions participants, S, Se, Te.

**Bibliographies**

- [1] J. Giordmaine, R. Miller, Tunable Coherent Parametric Oscillation in  $\text{LiNbO}_3$  at Optical Frequencies, *Phys. Rev. Lett. APS.*, **14**, (1965) 973-976.
- [2] S. Banerjee, C. D. Malliakas, J. I. Jang, J. B. Ketterson, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, (2008) 12270–12272.
- [3] D. Mei, W. Yin, Kai Feng, Z. Lin, L. Bai, J. Yao, Y. Wu,  $\text{LiGaGe}_2\text{Se}_6$ : A New IR Nonlinear Optical Material with Low Melting Point, *Inorg. Chem.*, **51**, (2012) 1035-1040.
- [4] D. Mei, S. Zhang, F. Liang, S. Zhao, J. Jiang, J. Zhong, Z. Lin, Y. Wu,  $\text{LiGaGe}_2\text{S}_6$ : A Chalcogenide with Good Infrared Nonlinear Optical Performance and Low Melting Point, *Inorg. Chem.*, **56**, (2017) 13267–13273.
- [5] Y. Kim, I-s. Seo, S.W. Martin, J. Baek, P. S. Halasyamani, N. Arumugam, H. Steinfink, Characterization of New Infrared Nonlinear Optical Material with High Laser Damage Threshold  $\text{LiGaGe}_2\text{S}_6$ , *Chem. Mater.*, **20**, (2008) 6048–6052.
- [6] L.I. Isaenko, A.P. Yelisseyev, S.I. Lobanov, P.G. Krinitsin, M.S. Molokeev, Structure and optical properties of  $\text{LiGaGe}_2\text{S}_6$  nonlinear crystal, *Opt. Mater.*, **47**, (2015) 413–419.
- [7] A. P. Yelisseyev, L. I. Isaenko, P. Krinitsin, F. Liang, A. A. Goloshumova, D. Yu. Naumov, Z. Lin, Crystal Growth, Structure, and Optical Properties of  $\text{LiGaGe}_2\text{Se}_6$ , *Inorg. Chem.*, **55**, (2016) 8672–8680.
- [8] D. Mei, W. Yin, K. Feng, Z. Lin, L. Bai, J. Yao,  $\text{LiGaGe}_2\text{Se}_6$ : A New IR Nonlinear Optical Material with Low Melting Point, *Inorg. Chem.*, **51**, (2012) 1035-1040.
- [9] J. Pilmé and J.-P. Piquemal, Advancing beyond charge analysis using the electronic localization function: Chemically intuitive distribution of electrostatic moments, *J. Comput. Chem.*, **29**, (2008) 1440-1449.
- [10] B. Silvi, R.J. Gillespie, C. Gatti, 9.07-Electron Density Analysis. (In *Comprehensive Inorganic Chemistry II*, second ed., Poeppelemeier, J. R., Elsevier, Amsterdam, (2013) 187–226
- [11] M.D. Segall, R. Shah, C.J Pickard, M.C. Payne, Population analysis of plane-wave electronic structure calculations of bulk materials, *Phys. Rev. B. Condens Matter. Dec* **54**, (1996) 16317-16320.
- [12] A. D. Becke and K. E. Edgecombe, A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems, *J. Chem. Phys.* **92**, (1990) 5397-5403.

- [13] B. Silvi and A. Savin, Classification of chemical bonds based on topological analysis of electron localization functions *Nature*, **371**, (1994) 683–686.
- [14] G. Kresse, D. Joubert, From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method, *Phys Rev B*, **59**, (1999) 1758.
- [15] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, (1996) 3865–3868.
- [16] P. E. Blochl, Projector augmented-wave method, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, **50**, (1994) 17953-17979.
- [17] <http://elk.sourceforge.net/>
- [18] F. Tran, P. Blaha. Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential, *Phys. Rev. Lett.*, **102**, (22) (2009) 5-8.
- [19] D. Kozłowski and J. Pilmé, New insights in quantum chemical topology studies using numerical grid-based analyses, *J. Comput. Chem.*, **32**, (2011) 3207.
- [20] A. A. Lavrentyev, B.V. Gabrelian, V. T. Vu, L.N. Ananchenko, L. I. Isaenko, A. Yelisseyev, P.G. Krinitsin, O.Y. Khyzhun, Electronic structure and optical properties of noncentrosymmetric LiGaGe<sub>2</sub>Se<sub>6</sub>, a promising nonlinear optical material, *Physica B: Condensed Matter*, **501**, (2016) 74-83.
- [21] R. S. Mulliken, Electronic Population Analysis on LCAOMO Molecular Wave Functions, *J. Chem. Phys.*, **23**, (1955) 1833-1840.
- [22] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules, A Quantum Theory*, Oxford University Press: Oxford, (1990).
- [23] S. H. Kim, J. Yeon, P. S. Halasyamani, Noncentrosymmetric Polar Oxide Material, Pb<sub>3</sub>SeO<sub>5</sub>: Synthesis, Characterization, Electronic Structure Calculations, and Structure Property Relationships, *Chem. Mater.*, **21**, (2009) 5335-5342.
- [24] D. Phanon, I. Gautier-Luneau, Promising Material for Infrared Nonlinear Optics: NaI<sub>3</sub>O<sub>8</sub> Salt Containing an Octaoxotriiodate (V) Anion Formed from Condensation of [IO<sub>3</sub>]<sup>-</sup> Ions *Angew., Chem. Int. Ed.*, **46**, (2007) 8488-8491.
- [25] C. Ambrosch-Draxl, J.O. Sofo, e-print arXiv: cond-mat/0402523.
- [26] D. A. Kleinman, Nonlinear Dielectric Polarization in Optical Media, *Phys. Rev.*, **126**, (1962) 1977-1979
- [27] S. K. Kurtz, T. T. Perry, A Powder Technique for the Evaluation of Nonlinear Optical Materials, *J. Appl. Phys.*, **39**, (1968) 3798-3813.

- [28] D. E. Aspnes, Energy-band theory of the second-order nonlinear optical susceptibility of crystals of zinc-blende symmetry, *Phys. Rev. B.*, **6**, (1972) 4648-4659.
- [29] J. E. Sipe, and E. Ghahramani, Nonlinear optical response of semiconductors in the independent-particle approximation, *Phys. Rev. B.*, **48**, (1993)11705-11722.
- [30] C. Aversa, and J.E. Sipe, Nonlinear optical susceptibilities of semiconductors: Results with a length-gauge analysis, *Phys. Rev. B*, **52**, (1995) 14636-14645.
- [31] J. L. P. Hughes and J. E. Sipe, Calculation of second-order optical response in semiconductors, *Phys. Rev. B.*, **53**, (1996) 10751-10763.
- [32] S. N. Rashkeev, W. R. L. Lambrecht and B. Segall, Second-harmonic generation in SiC polytypes, *Phys. Rev. B.*, **57**, (1998) 9705-9715.
- [33] S. Sharma, J.K. Dewhurst, C. Ambrosch-Draxl, Linear and second-order optical response of III-V monolayer superlattices *Phys. Rev. B.*, **67**, (2003) 165332.

# Conclusion générale

Le travail présenté dans cette thèse est consacré à une étude des propriétés globales et locales du semi-conducteur en vue d'une application photovoltaïque et oscillateur paramétrique optique. Dans une première partie, nous nous sommes intéressés à la présentation de quelques concepts théoriques sur la réponse linéaire et non linéaire des semiconducteurs à travers le calcul des parties réelle et imaginaire de la permittivité  $\epsilon(\omega)$ , ce qui nous permet de déterminer la valeur du coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  et l'indice de réfraction  $n(\omega)$  de matériau semi-conducteur. Nous avons également discuté des types de polarisabilité, tel que la polarisabilité électronique, qui est principalement liée à l'analyse macroscopique du phénomène. Quant à la polarisabilité ionique et la polarisabilité dipolaire, nous les considérons comme des analyses microscopiques car elles sont incluses dans l'étude de l'interaction de l'onde électromagnétique avec le noyau du cristal. Cette étude nous a permis de connaître les domaines fréquentiels avec lesquels le semi-conducteur peut interagir.

Les propriétés optiques non-linéaires (ONL) du second ordre des composés non centrosymétrique LiGaGeS, LiGaGeSe et LiGaGeTe constituent un intérêt principal dans ce travail de thèse. Nous avons déterminé les éléments du tenseur de la susceptibilité optique non-linéaire du deuxième ordre  $\chi(2)$ , Et à partir de là, nous pouvons dire que nos composés sont des semi-conducteurs non centrosymétrique. Nous avons reporté dans ce chapitre la possibilité de ces matrices à générer des harmoniques du second ordre,

Un oscillateur paramétrique optique (OPO) est une source de lumière cohérente et monochromatique. À partir d'une onde laser de pompe de fréquence  $\omega_p$ , un OPO produit deux ondes de fréquences inférieures : le signal à  $\omega_s$  et le complémentaire à  $\omega_c$  (parfois appelé idler). La conservation de l'énergie impose que  $\omega_p = \omega_s + \omega_c$ . La conversion de fréquence de la pompe vers les deux ondes générées se fait au travers d'une interaction optique non-linéaire. La lumière émise par les OPO peut s'étendre de l'ultra-violet au lointain infrarouge, de façon continue ou selon des impulsions de durées variables (de la microseconde à la femtoseconde).

Dans le deuxième chapitre, Nous avons présenté quelques concepts de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) dans l'approximation de la densité locale (LDA).

La partie des résultats de cette étude compile une analyse précise des propriétés structurales, électroniques, optiques linéaires et non linéaires des composés  $\text{LiGaGe}_2\text{S}_6$ ,  $\text{LiGaGe}_2\text{Se}_6$  et  $\text{LiGaGe}_2\text{Te}_6$  et leur analyse des liaisons chimiques. Cette section traite de la structure, des liaisons chimiques (analyse de population orbitale et étude topologique des liaisons au moyen de l'indice de fonction de localisation d'électrons et des propriétés optiques.

Nous avons montré comment l'indice ELF dérivé de la topologie chimique quantique peut rendre compte et extraire l'origine des propriétés optiques des trois matériaux optiques non linéaires IR, à savoir le  $\text{LiGaGe}_2\text{S}_6$ , le  $\text{LiGaGe}_2\text{Se}_6$  et le  $\text{LiGaGe}_2\text{Te}_6$ . A cet effet, l'étude a commencé par présenter les propriétés structurales de ces composés, dont les résultats théoriques étaient en accord avec l'expérience. De plus, en raison de l'utilisation du potentiel mBJ, nos recalculs de la structure de bande montrent que les valeurs de la bande interdite observées sont en très bon accord avec l'expérience.

Les propriétés électroniques et l'analyse de population de Mulliken mettent en évidence le rôle des orbitales p-s des groupes  $\text{GaX}_4$  et  $\text{LiX}_4$ . Ici, la substitution de l'anion S par Se puis par Te favorise une diminution de la bande interdite. Nous avons utilisé l'outil topologique ELF afin de suivre le volume et la population électronique de la paire isolée et la liaison covalente des composés sélectionnés. Les contributions dipolaires locales de chaque liaison ont été extraites. A partir de ces résultats, nous pouvons conclure que  $\text{GaX}_4$  et  $\text{LiX}_4$  ont tendance à être plus déformés en raison d'une augmentation de la polarité entre les liaisons cation -X qui améliorent la polarisation dans la cellule. Enfin, sur la base des calculs de la structure des bandes, les propriétés de génération linéaire et de deuxième harmonique ont été prédites en accord avec les preuves expérimentales.

Lorsque le rayon du chalcogénure atomique s'élargit, la population d'électrons de la paire isolée augmente ; Cela affecte fortement les orbitales Ga et Li-p environnantes, qui sont directement impliquées dans la bande interdite, et les transitions énergétiques, provoquant des propriétés de génération de deuxième harmonique améliorées des composés étudiés.

Comme perspective, il serait intéressant d'étudier approfondie des propriétés optiques de ces composés. Il peut également être traité pour des applications industrielles telles que l'Amplificateur paramétrique optique, laser, fibre optique,

Nous pouvons également calculer le rendement de ces composés et les comparer avec des composés reconnus dans ces industries.



## Original research article

Electronic, bonding and optical properties of the  $\text{LiGaGe}_2\text{X}_6$  ( $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{and Te}$ ) compounds: An *ab initio* studyO. Azzi<sup>a,b,\*</sup>, F. Boukli Hacene<sup>a</sup>, A.K. Ferouani<sup>a,b</sup>, T. Ouahrani<sup>a,b,\*</sup>, A.H. Reshak<sup>c,d,e</sup><sup>a</sup> École supérieure en sciences appliquées, B.P. 165, 13000 Tlemcen, Algeria<sup>b</sup> Laboratoire de Physique Théorique, Université de Tlemcen, 13000 Tlemcen, Algeria<sup>c</sup> Nanotechnology and Catalysis Research Center (NANOCAT), University of Malaya, 50603 Kuala Lumpur, Malaysia<sup>d</sup> Department of Instrumentation and Control Engineering, Faculty of Mechanical Engineering, CTU in Prague, Technická 4, 166 07 Prague 6, Czechia<sup>e</sup> Department of Physics and Astronomy, College of Science, P.O. Box 2455, King Saud University, Riyadh 11451, Saudi Arabia

## ARTICLE INFO

## Keywords:

*Ab initio* calculation  
Bonding analysis  
Electronic population  
Optical properties

## ABSTRACT

In order to gain an insight into the bonding and to characterize linear and nonlinear optical properties of three infrared  $\text{LiGaGe}_2\text{S}_6$ ,  $\text{LiGaGe}_2\text{Se}_6$ , and  $\text{LiGaGe}_2\text{Te}_6$  compounds, we performed an *ab initio* calculation based on density functional theory. The calculations determined lattice parameters, band gaps, dipole moments, and second harmonic components that commonly agreed well with the available experimental data. We show in this article, through a large body of calculations, the trend in the row of participating anions,  $\text{S} \rightarrow \text{Se} \rightarrow \text{Te}$ , enhances the polarization effect and the coordination structure distortions in the polyhedra groups forming the bonding pattern of the cell. This one also affects both the electronic and the optical properties, making the compounds more propitious for device-based optical applications.

## 1. Introduction

Understanding bonding and electronic properties of non-centrosymmetric crystals are of primary importance to enhance the production of tunable and coherent radiation sources as the optical parametric oscillation (OPO) [1] (the OPO is fundamental for an optical resonator and a nonlinear optical crystal). Second harmonic generation (SHG) effect is one of the more involved properties in these OPOs. In fact, the main interest to built OPOs is to product signal and idler wavelengths, which are determined by a phase matching condition, can be assorted in wide ranges. For this task, materials possessing non-linear optical characteristics are essentially used for parametric nonlinear frequency conversion. To date, a large number of materials have been found to be SHG-active [2]; however, the microscopic origin of this property is not well studied. In fact, one of the prerequisites to have a material with excellent conditions is rather achieved by off-centering of ions in the polyhedra group. Its structure requires a noncentrosymmetric and or structural distortion of the cation with a second-order Jahn–Teller effect [3–5]. Or, in the most frequent cases, we have a polar displacement of cation centers [6], and a distortion from a stereochemically active lone pair of cations [7,8]. Moreover, nonlinear optical (NLO) crystal depends not only on the NLO coefficient  $\chi^{(2)}$  of the crystal but also on its linear optical properties, such as birefringence, absorption edge, optical homogeneity, and damage threshold, as well as the physical–chemical properties of the crystal. For instance, in inorganic materials, which assemble several NLO criteria [8], the macroscopic eccentricity is often a sign of the asymmetric coordination environments of the cations. The combination of  $d^0$  transition-metal cations as lone-pair cations such as  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Bi}^{3+}$   $\text{Mo}^{6+}$ , into a distorted polyhedra group, is an effective strategy to enhance the SHG properties. The addition of such a

\* Corresponding authors at: École supérieure en sciences appliquées, B.P. 165, 13000 Tlemcen, Algeria.

E-mail addresses: [azi.wrda@yahoo.fr](mailto:azi.wrda@yahoo.fr) (O. Azzi), [t.ouahrani@essa-tlemcen.dz](mailto:t.ouahrani@essa-tlemcen.dz) (T. Ouahrani).

cation increases the effect of polarization by enhancing the interaction of the *s* and *p* orbitals of the metal cation with the anion *p* states [6]. Although, the examination of bonding in these situations is important; the microscopic point of view on these phenomena [9,10] can be particularly of a relevant interest.

Achieving a high laser damage threshold, low power consumption, and extend the range of phase-matching condition is a current challenge for suitable nonlinear optical (NLO) materials. The use of the successfully commercialized SHG-materials as the AgGaX<sub>2</sub> (X = S, Se) [11–14], and ZnGeP<sub>2</sub> single crystals [15], may provide a solution to many of these challenges, however, these materials possess serious drawbacks. On one hand, both AgGaS<sub>2</sub> and AgGaSe<sub>2</sub> are not phase-matchable at 1 μm (Nd:YAG) and have poor transparency [16] which reduce their applications in the Mid-IR region. The ZnGeP<sub>2</sub> on the other hand, displays active two-photon absorption of conventional 1 μm (Nd:YAG) or 1.55 μm (Yb:YAG) laser-pumping sources [17]. To overcome these drawbacks, some studies [18,17], propose the use of wide gap materials. For this reason, we investigated three promising SHG-compounds namely a melting LiGaGe<sub>2</sub>S<sub>6</sub>, LiGaGe<sub>2</sub>Se<sub>6</sub> and LiGaGe<sub>2</sub>Te<sub>6</sub> compounds, where two of them have been recently synthesized in [19–21,17,22]. These crystals exhibit a high laser damage threshold and can be synthesized at low temperature 710 °C [23,20]. First-principles calculation [19] made on the LiGaGe<sub>2</sub>Se<sub>6</sub> compound gives a band gap of 2.38 eV, a birefringence Δ*n* equal to 0.04 for λ ≥ 1 μm, and a *d*<sub>15</sub> and *d*<sub>33</sub> second harmonic generation tensor elements equal respectively to 18.6 and 12.8 pm/V. Similarly, recent theoretical calculation [20] on the LiGaGe<sub>2</sub>S<sub>6</sub> compound were also done. Optical properties calculation gives static refractive indexes of *n*<sup>xx</sup>(0) = 2.29, *n*<sup>yy</sup>(0) = 2.36, and *n*<sup>zz</sup>(0) = 2.39 which also confirm the perspective of this material in nonlinear optical or optoelectronic devices.

In the attempt to study the contribution of each chemical group forming the cell in the optical properties of our crystals, our study uses chemical topology approach as well as an *ab initio* method. Overall, the aim of this methodology is to answer general questions about the nature of chemical bonds or the reactivity of chemical compounds [24,25], but in this paper, we focus more on the orbital contribution of bonds and their polarized moments. In addition, this study compiles an accurate analysis of structural, electronic, linear and nonlinear optical properties of the LiGaGe<sub>2</sub>S<sub>6</sub>, LiGaGe<sub>2</sub>Se<sub>6</sub> and LiGaGe<sub>2</sub>Te<sub>6</sub> compounds.

We give in the next section, a brief description of the theoretical method used in our study. We then gather our main results based on density functional calculations. This section deals with the structural, chemical bonding (orbital population analysis [26] and topological study of the bonds by mean of the electron localization function index [27,28]) and optical properties. Our main conclusion is drawn in the last section.

## 2. Computational method

In this study, we performed first-principles calculations based on density functional theory (DFT) using the Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) [29]. For this task, we used the Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) version of the generalized gradient approximation (GGA) [30] to describe the exchange–correlation functional in connection with the projector-augmented wave (PAW) method [29] (all-electron description of the electron-ion-core interaction). The convergence of atomic relaxation was reached when forces acting on atoms were less than 0.001 eV/Å. To perform integrations in the reciprocal space, we used a dense special *k*-points sampling (1000 *k*-points) for the Brillouin zone [31]. An energy cutoff of 600 eV was used to ensure convergence of the total energy within 10<sup>−3</sup> eV. Some calculations were also carried out by the ELK [32] full-potential linear augmented plane wave (FP-LAPW) code, in which case the modified Becke–Johnson exchange–correlation potential has been used [33], known to reproduce, in many cases, the band gap values in good agreement with experiment.

In order to analyze the topology of the electron density, we use the electron localization function index (ELF) [27] analyzed with the TOPCHEM code [34], as a quantum interpretative technique. This choice is justified by the fact that the calculation of the bonds charge and its related polarized moments are crucial. This index describes the arrangement of the shared electrons in the valence shells, and thus constitutes the chemical electronic structure [27]. ELF measures the paired electrons and provides a partition into localized electronic domains, the so-called basins. Each valence basin is presented with a chemical meaning in concordance with the Lewis theory. These basins can be shared between two atoms A and B, and labeled V(A, B) (disynaptic basin) or described by a lone-pair region labeled V(A) (monosynaptic basin). The magnitude of the dipolar electrostatic moment (noted |μ|) are calculated from the ELF basins [24] as follows:

$$\mu_x(\Omega) = \int_{\Omega} (x - X_c)\rho(\vec{r})d\vec{r}^3 \tag{1}$$

$$\mu_y(\Omega) = \int_{\Omega} (y - Y_c)\rho(\vec{r})d\vec{r}^3 \tag{2}$$

$$\mu_z(\Omega) = \int_{\Omega} (z - Z_c)\rho(\vec{r})d\vec{r}^3 \tag{3}$$

where *X*<sub>*c*</sub>, *Y*<sub>*c*</sub>, *Z*<sub>*c*</sub> are the cartesian coordinates of the nuclear centers. |μ| is then calculated as the square root of the sum of squared components.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Structural properties

In order to ensure the accuracy of our investigation, we began by optimizing the structures of our compounds. Here, the single

**Table 1**Calculated lattice parameters, bulk modulus and volume compared to experimental data of LiGaGe<sub>2</sub>S<sub>6</sub>, LiGaGe<sub>2</sub>Se<sub>6</sub> and LiGaGe<sub>2</sub>Te<sub>6</sub> compounds.

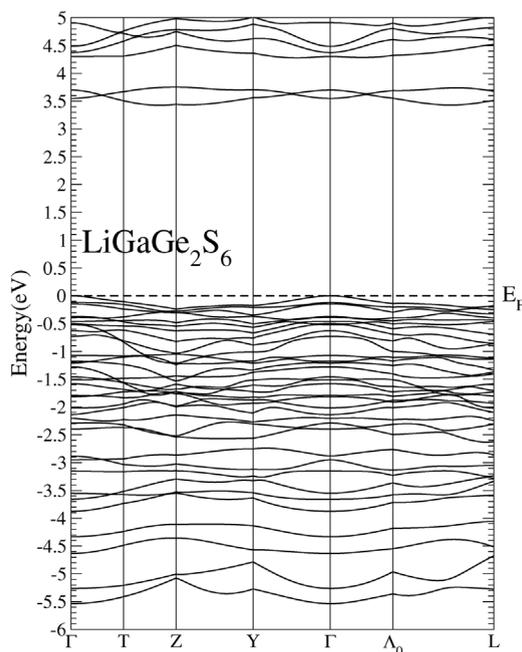
Parameters	LiGaGe <sub>2</sub> S <sub>6</sub>		LiGaGe <sub>2</sub> Se <sub>6</sub>		LiGaGe <sub>2</sub> Te <sub>6</sub>	
	This work	Experimental data	This work	Experimental data	This work	Experimental data
<i>a</i> (Å)	12.35	11.93 <sup>a</sup> , 12.08 <sup>b</sup>	12.97	12.50 <sup>c</sup>	14.01	–
<i>b</i> (Å)	23.11	22.65 <sup>a</sup> , 22.73 <sup>b</sup>	24.33	23.68 <sup>c</sup>	26.41	–
<i>c</i> (Å)	6.92	6.83 <sup>a</sup> , 6.84 <sup>b</sup>	7.25	7.12 <sup>c</sup>	7.75	–
Volume (Å <sup>3</sup> )	1975.91	1844.8 <sup>a</sup> , 1878.19 <sup>b</sup>	2288.12	2107.84 <sup>c</sup>	2867.99	–
Bulk (GPa)	26.89	–	22.39	–	19.09	–

<sup>a</sup> Quoted from Ref. [20].<sup>b</sup> Quoted from Ref. [17].<sup>c</sup> Quoted from Ref. [23].

crystals under investigation have an orthorhombic structure with the Fdd2 space group and a C<sub>2v</sub><sup>19</sup> positional symmetry. The germanium and gallium cations are aligned as fourfold polyhedra within the anions (X = S, Se, and Te). The main structure is built from a non isolated GeX<sub>4</sub> and GaX<sub>4</sub> tetrahedron, interconnected via corner or edge sharing. An infinite alternative chain of GeX<sub>4</sub> units is connected to a distorted LiX<sub>4</sub> one. This latter forms layers parallel to the (010) direction, while the GaX<sub>4</sub> polyhedral units join these layers with each other. Situated at the interstices of the structures, LiX<sub>4</sub> and LiX<sub>5</sub> groups form curved chains along the *c*-axis. In addition to these structural groups, the asymmetry of the polyhedra and the empty tetrahedral interstices build the non-centrosymmetric structure of our compounds. The lattice parameters along with internal coordinates were subject to unconstrained relaxation; the results are given in Table 1, where we juxtaposed our optimized values with the available experimental data. The optimized unit cell parameters and atomic positions were found to be close to those obtained from the experiment [21,17,22].

### 3.2. Electronic and chemical bonding properties

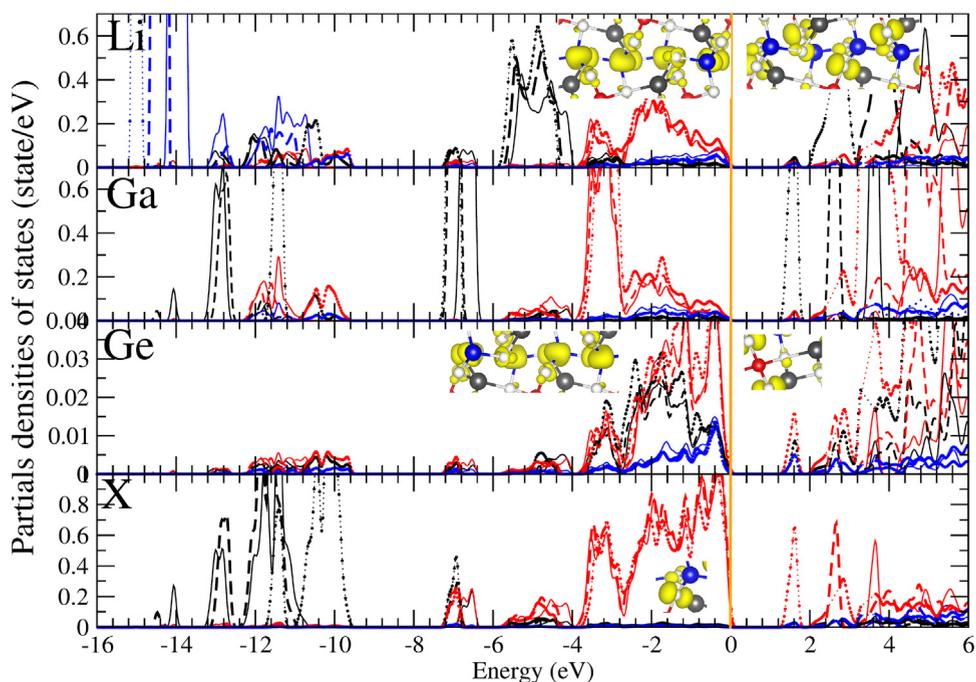
Isaenko et al. [17] and Yeliseyev et al. [22] estimated the band gaps of LiGaGe<sub>2</sub>S<sub>6</sub> and LiGaGe<sub>2</sub>Se<sub>6</sub> at ambient (300 K) conditions to be 3.51 and 2.38 eV, respectively. Our (ELK) calculations done with mBJ exchange-correlation potential yield  $E_g = 3.48, 2.39$  and 1.41 eV for LiGaGe<sub>2</sub>S<sub>6</sub>, LiGaGe<sub>2</sub>Se<sub>6</sub> and LiGaGe<sub>2</sub>Te<sub>6</sub> correspondingly, i.e., in good agreement with experiments (3.51 eV [17] for LiGaGe<sub>2</sub>S<sub>6</sub> and 2.38 eV [22] for the LiGaGe<sub>2</sub>Se<sub>6</sub>) and very close to the mBJ calculation ( $E_g = 2.233$ ) eV of Ref. [35]. Due to the slight difference in the band structure topologies of the three compounds, we present in Fig. 1 only that related to the LiGaGe<sub>2</sub>S<sub>6</sub> structure. The plotted band structures of Fig. 1, show a no-direct band-gap along the  $\Gamma$ -Z direction. The calculated electron effective masses at the top of the valence band are respectively  $m_v = -1.027, -1.171$  and  $-0.058 m_e$  for the three compounds LiGaGe<sub>2</sub>S<sub>6</sub>, LiGaGe<sub>2</sub>Se<sub>6</sub> and the LiGaGe<sub>2</sub>Te<sub>6</sub>. Analogously,  $m_c$  at the bottom of the conduction band are  $+1.327, +0.938$  and  $+1.352 m_e$ .

**Fig. 1.** Calculated mBJ band structure of LiGaGe<sub>2</sub>S<sub>6</sub> compound.

**Table 2**Orbital population of the  $\text{LiGaGe}_2\text{S}_6$ ,  $\text{LiGaGe}_2\text{Se}_6$  and  $\text{LiGaGe}_2\text{Te}_6$  compounds. All quantities are done in (charge/e) unit.

$\text{LiGaGe}_2\text{S}_6$					
Li	2s				
	0.287				
Ga	4s	$4p_y$	$4p_z$	$4p_x$	
	0.562	0.474	0.497	0.445	
Ge	4s	$4p_y$	$4p_z$	$4p_x$	
	0.661	0.464	0.544	0.528	
S	3s	$3p_y$	$3p_z$	$3p_x$	
	1.247	1.053	1.160	1.390	
$\text{LiGaGe}_2\text{Se}_6$					
Li	2s				
	0.413				
Ga	4s	$4p_y$	$4p_z$	$4p_x$	
	0.734	0.523	0.547	0.518	
Ge	4s	$4p_y$	$4p_z$	$4p_x$	
	0.921	0.509	0.578	0.558	
Se	4s	$4p_y$	$4p_z$	$4p_x$	
	1.314	0.974	1.044	1.342	
$\text{LiGaGe}_2\text{Te}_6$					
Li	2s				
	0.477				
Ga	4s	$4p_y$	$4p_z$	$4p_x$	
	0.722	0.566	0.578	0.568	
Ge	4s	$4p_y$	$4p_z$	$4p_x$	
	0.962	0.643	0.651	0.614	
Te	5s	$5p_y$	$5p_z$	$5p_x$	
	1.323	1.019	1.018	1.376	

Once we have an optimized structure, we can look not only at the position of the nuclei (i.e., bond distances and angles) but also at the electronic population as well. With this rule, specific interactions between atoms can be quantified and compared. The allocation of electrons in several fractional ways among the different parts of the orbital population of our investigated compounds can be explained by the Mulliken population analysis [36] gathered in Table 2. Thus, Table 2 shows that the  $s$ - $p_x$  like orbitals are the more



**Fig. 2.** Partial densities of states plots at the mBJ level for the  $\text{LiGaGe}_2\text{S}_6$  (in continued line),  $\text{LiGaGe}_2\text{Se}_6$  (in dashed line) and  $\text{LiGaGe}_2\text{Te}_6$  (in circle) compounds. Some illustration of HOMO and LUMO isosurface (in yellow color) are also given in the inset. The X denotes the substitution of anion by S, Se and Te. The s, p and d orbitals are respectively colored in black, red and blue. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

**Table 3**

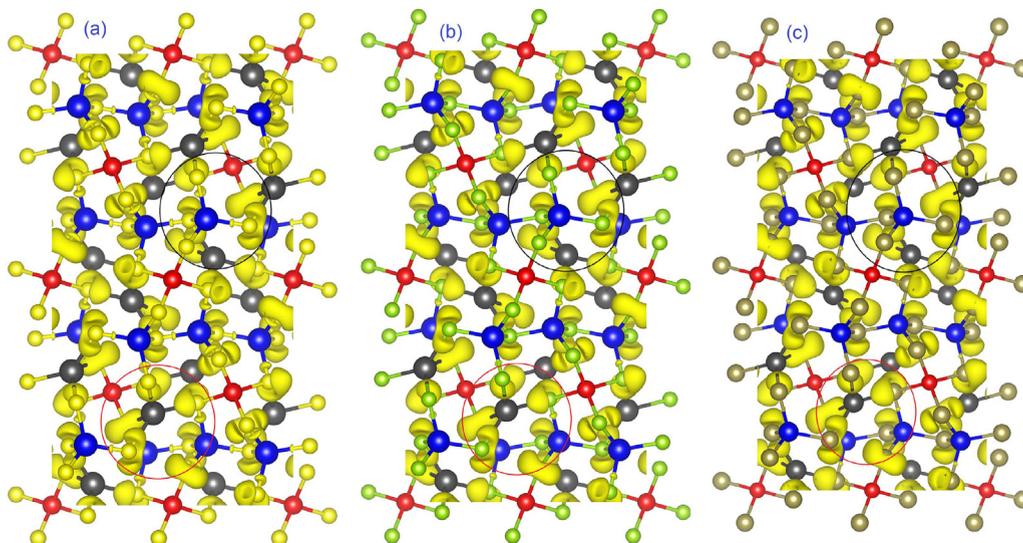
Calculated overlap populations in electron unit.

Bond	Li-S	Li-Se	Li-Te	Ga-S	Ga-Se	Ga-Te	Ge-S	Ge-Se	Ge-Te
OP	0.410	0.402	0.361	0.184	0.198	0.213	0.004	0.013	0.025

involved in the bonding of the three investigated compounds (only valence electrons are shown). In view of the interest in the energetic contribution of each orbital, let us use the results of Table 2 to comment the partial densities of states plot collected in Fig. 2. The substitution of the anion X by S, Se, and Te involve an increase of Li-2s-states in the valence band ranging from  $-7$  to  $-4$  eV. Analogously, the same behavior for the Ga-4p<sub>x</sub> states, which strongly interact with the X-p ones in the bonding and anti-bonding bands, give rise to an unoccupied band near the Fermi level ( $E_F$ ). The principal contributors to the valence band are the X-p states, which constitute the top, the middle and the lowermost valence orbitals, is shifted by 2eV when the X ions are replaced by S, Se, and then by Te. After substitution, the highest and lowest occupied molecular orbitals (HOMO and LUMO, respectively) show a major change from the Ga-4p, Ga-4s and X-p states. Here the p<sub>x</sub> population orbital increases and the Ga-4p<sub>y</sub> and Ga-4p<sub>z</sub> ones decrease, whereas, the X-p diminishes its population (Here the p<sub>x</sub> orbital is not directional along the bonds contrary to the p<sub>y</sub> and p<sub>z</sub> ones). The p-states of Ge cations and X anions are distributed energetically in the same range ( $-4$  to 0 eV) and thus they can effectively overlap and form very strong covalent bonds. It is worth mentioning that a minority of Ge-d well-localized states form a hybridization with the X-4p. The decrease of the band gap is probably due to the GaX<sub>4</sub> units as where the anion moves from S to Se and finally to Te. This decrease is mainly due to the unoccupied Ga(s) and X(p) states which shift toward the Fermi level.

From the Mulliken analysis, we can extract the overlap population (OP) [26] of the Ge-X, Ga-X and Li-X bonds (X being substituted by S, Se, or Te atom). From this analysis, we can also get OP of the Ge-X, Ga-X and Li-X bonds (X being substituted by S, Se, or Te atom). The results are presented in Table 3. Clearly, we find that the replacement of the anion S with Se or Te affects the overlap population. In fact, there is a general agreement [26] that a high population value indicates a sharing electron between the atoms forming the bond (covalent bonds), while a low value implies an ion-interacting bond (ionic bonds). According to the difference of Pauling electronegativity ( $\Delta\chi$ ) between each ion, where,  $\chi(\text{Ge}) = 2.4$ ,  $\chi(\text{Ga}) = 1.6$ ,  $\chi(\text{Li}) = 1.0$ ,  $\chi(\text{S}) = 2.5$ ,  $\chi(\text{Se}) = 2.4$  and  $\chi(\text{Te}) = 2.1$ . We can conclude that the agreement between the OP and  $\Delta\chi$  is not efficient (here, Ga-X bonds become stronger with the increase of the covalency; however, the results of the OP index in the Ge-X bonds remain ambiguous). This may happen because of the Pauling electronegativity scale is derived from the energetics of diatomic molecules and therefore may not be good enough to be applied to bulk materials [26]. We would intuitively expect that the analysis of the bonding properties could be more efficient with more sophisticated methods, as we will present in the next subsection. However, in our situation, the results from Table 3 indicate that the bond strength increases with the overlap population in the Ge/Ga-X bonds and decreases in the Li-X ones.

We can gain further insight into the bonding of the studied materials by making a topological partition of their electronic density ( $\rho$ ). This task can be done by the electron localization function (ELF) index [27,28]. Here, it is possible to extract charge distribution and dipolar moments along each bonds [37]. Plotting the electronic domains through the ELF index provides a mean to have information about the partition of electron pairs along our cell, see Fig. 3. Two sets of domains are shown: (i) unshared



**Fig. 3.** 3D ELF localization domains (for an isosurface equal to 0.84) for: (a) LiGaGe<sub>2</sub>S<sub>6</sub>, (b) LiGaGe<sub>2</sub>Se<sub>6</sub>, and (c) LiGaGe<sub>2</sub>Te<sub>6</sub> compounds. The balls correspond to the atoms (Ge, red; Ga, blue; Li, grey; S, yellow; Se, green; Te, brown). GaX<sub>4</sub> and LiX<sub>4</sub> units are circled respectively in red and black to highlight the change in the basin volume. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

**Table 4**

Calculated electron population of the monosynaptic (LP) and bisynaptic (B) basins. The table shows four distinct attractors for each bond and two ones for the LP domains, all population are given in electron unit.

LiGaGe <sub>2</sub> S <sub>6</sub>		LiGaGe <sub>2</sub> Se <sub>6</sub>		LiGaGe <sub>2</sub> Te <sub>6</sub>	
Attractor	Q <sub>Ω</sub>	Attractor	Q <sub>Ω</sub>	Attractor	Q <sub>Ω</sub>
LP(S)	3.62, 2.76	LP(Se)	2.76, 2.72	LP(Te)	0.92, 1.40
B(Ga–S)	1.64, 2.55, 2.98, 2.43	B(Ga–Se)	2.60, 2.75, 3.61, 1.50	B(Ga–Te)	2.03, 2.68, 2.42, 2.37
B(Ge–S)	2.41, 1.49, 1.57, 2.52	B(Ge–Se)	2.53, 2.06, 1.89, 1.49	B(Ge–Te)	2.74, 2.61, 1.49, 2.02
B(Li–S)	2.41, 1.53, 1.33, 2.39	B(Li–Se)	3.43, 2.44, 2.62, 2.44	B(Li–Te)	2.36, 3.67, 1.81, 1.45

(monosynaptic basins denoted LP, called also lone pair), localized in the atom, and (ii) shared between two atoms (bisynaptic basins denoted B). One can distinguish one kind of bisynaptic basin in each directional bond of the GaX<sub>4</sub> units with a B(Ga–X) attractor located at the midpoints of the bond. In addition, two monosynaptic ones along the Ga–X–Li and Ga–X–Ga directions, give rise to one kind of polarizing LP bonds. The polyhedral distribution of each attractor, stipulate that the covalent polarized character is the dominant behavior of our compounds. However, due to the fact that electrons population is unequally shared, the bonds are rather classified as a polar covalent one. This unequal sharing is the basis of bond polarity and dipole moments in our compounds. Thus, in order to achieve an accurate description of the bonding characters, we give in Table 4, the integrated populations of each kind of basin. Here, the ELF provides a measure for the local influence of the Pauli repulsion on the behavior of electrons. An important aspect that emerges upon the examination of Table 4 is the existence of four type of bisynaptic attractor along each unit GaX<sub>4</sub>, GeX<sub>4</sub> and LiX<sub>4</sub>, and two LP(X) ones, due probably to bonding and antibonding interactions of X-*p* and cation-*s* orbitals. The sequence of participating anions S to Se to Te leads to an increase in population in disynaptic basins and a decrease in monosynaptic ones. The change of electronic population of LP bonds increases the distortion of the LiX<sub>4</sub> polyhedra. The distorted polyhedron is a result of shifting the Li(2*p*) density away from the X anion. This shift affects the other polyhedra (GaX<sub>4</sub>, GeX<sub>4</sub>), leading to more asymmetric electron densities in the distorted structures. In order to get an insight into this trend, we calculate the polarized moments that can exist in our three compounds. Although we could not see any stereochemically active lone pair [7,8] on lithium cations, the dipolar polarization moment increases in the attractor bonded to the Li cation, where  $|\mu_1(Li)| = 1.32, 2.83$  and  $3.64$  (electron.Bohr) respectively, for the LiGaGe<sub>2</sub>S<sub>6</sub>, LiGaGe<sub>2</sub>Se<sub>6</sub> and the LiGaGe<sub>2</sub>Te<sub>6</sub> compounds. However,  $|\mu_1(Ga)|$  decreases as  $2.83, 1.39, 1.18$  (electron.Bohr). Likewise, sulfide, selenite, and tellurite anions possess three times higher dipolar polarized moment, because such anions are able to form a diversity of unusual structures due to the presence of the stereochemically active lone pair electrons in their valence shell, which could serve as a structure-directing agent. According to our calculations, the cooperative effects of the LiX<sub>4</sub> and GaX<sub>4</sub> tetrahedral units are crucial to enhance the dipolar polarizability in our structures. Additionally, the asymmetric coordination polyhedron of the S, Se or Te atom generated a structural distortion in those units, essentially due to the electrostatic effect of the lone pair of electrons; this may also result in the noncentrosymmetric structures with consequent interesting physical properties, such as SHG. In fact, according to [19], the great SHG response in LiGaGe<sub>2</sub>S<sub>6</sub> is due to the strong distortion of the structural units due to the Ge<sup>4+</sup> cations and the enlargement of the interstitial space around Li<sup>+</sup> cations.

### 3.3. Optical properties

The interesting results of the dipolar moments found above led us to calculate the macroscopic dielectric constant, which is directly connected to the polarization as well as to the microscopic trend of electrons. In this measure, the polarization can be expressed in terms of both the electric susceptibility (macroscopic) and polarizability (microscopic) (see Ref. [38]). We exploit the energy band structures presented in Section 3.2 for both interband and intraband transitions from valence to conduction bands. Here, the direct transitions contribute mostly to the dielectric function because they conserve the momentum. The quantities which we discuss in this section are the dielectric function  $\epsilon(\omega)$  and the second order of the susceptibility  $\chi_{ijk}^{(2)}(-2\omega; \omega; \omega)$ . These measures depend on the momentum matrix elements [38]. For this aim, we employ the permitted transitions, i.e., the intra- and inter-band contributions, to construct the imaginary part of the complex dielectric function ( $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ ) and from it the refractive index spectra  $n(\omega) = \sqrt{(1/2) \times \{(\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega))^{1/2} + \epsilon_1(\omega)\}}$ .

The imaginary part of the dielectric function is plotted in Fig. 4. The spectra of the three compounds LiGaGe<sub>2</sub>S<sub>6</sub>, LiGaGe<sub>2</sub>Se<sub>6</sub> and LiGaGe<sub>2</sub>Te<sub>6</sub> differ only a little. Probably this is due to the resemblance of their band structures as well as to the allowed optical transitions between the occupied and unoccupied bands according to the selection rules. The three structures of  $\epsilon_2(\omega)$  exhibit a large anisotropy between their *xx* and *yy* components, and differ in the fundamental band gap in agreement with the above described electronic structure calculations. In order to explore the birefringence of the title compounds, we also present the refractive indices in Fig. 5. Calculated refractive index of the investigated compounds at zero frequency are gathered in Table 5. Overall, our results are in agreement with experimental data [17]. The similarity between our results of refractive index values and those given by [22] allowed us to confirm the good agreement between their (wien2k-mBJ) values and our (elk-mBJ) calculations. It is clear that replacing the anion S with Se or Te changes the magnitude of the birefringence ( $\Delta n = 0.034, 0.054$  and  $0.13$  for respectively LiGaGe<sub>2</sub>S<sub>6</sub>, LiGaGe<sub>2</sub>Se<sub>6</sub> and LiGaGe<sub>2</sub>Te<sub>6</sub> compounds). However, because the birefringence determines partly whether an NLO material has the value of the study. We stress again the importance of the X anion in both the deformed GaX<sub>4</sub> and LiX<sub>4</sub> units. The optical anisotropy and the strong polarization enhance the SHG in our studied compounds. Moreover, the moderate birefringence of our compounds,

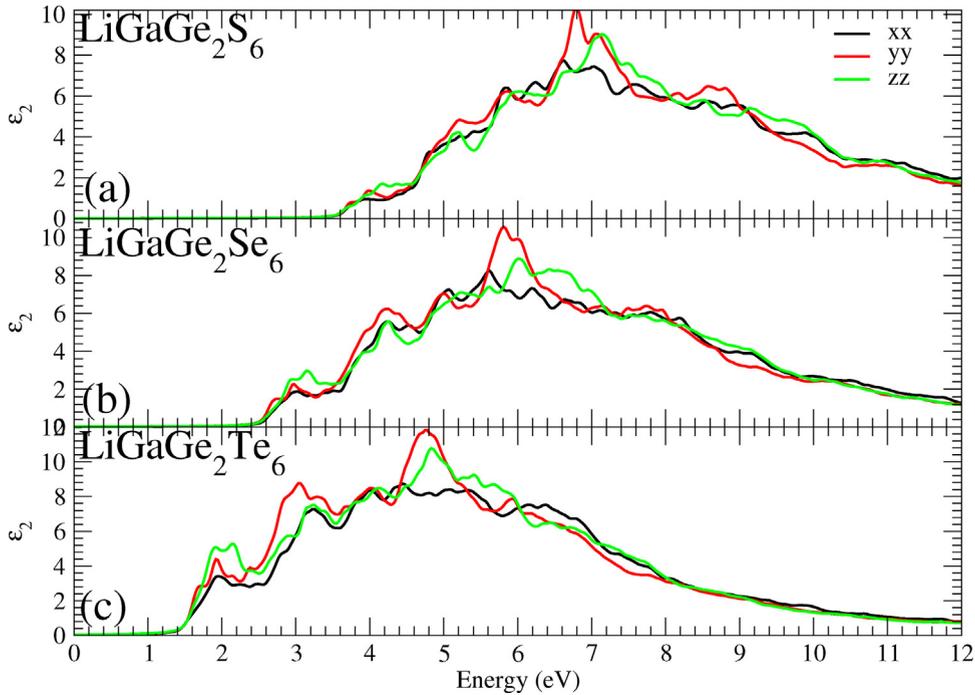


Fig. 4. Imaginary part of the dielectric function  $\epsilon_2$  for: (a)  $\text{LiGaGe}_2\text{S}_6$ , (b)  $\text{LiGaGe}_2\text{Se}_6$ , and (c)  $\text{LiGaGe}_2\text{Te}_6$  compounds. The  $xx$ ,  $yy$   $zz$  denote the calculated components along the crystallographic axis  $x$ ,  $y$  and  $z$ .

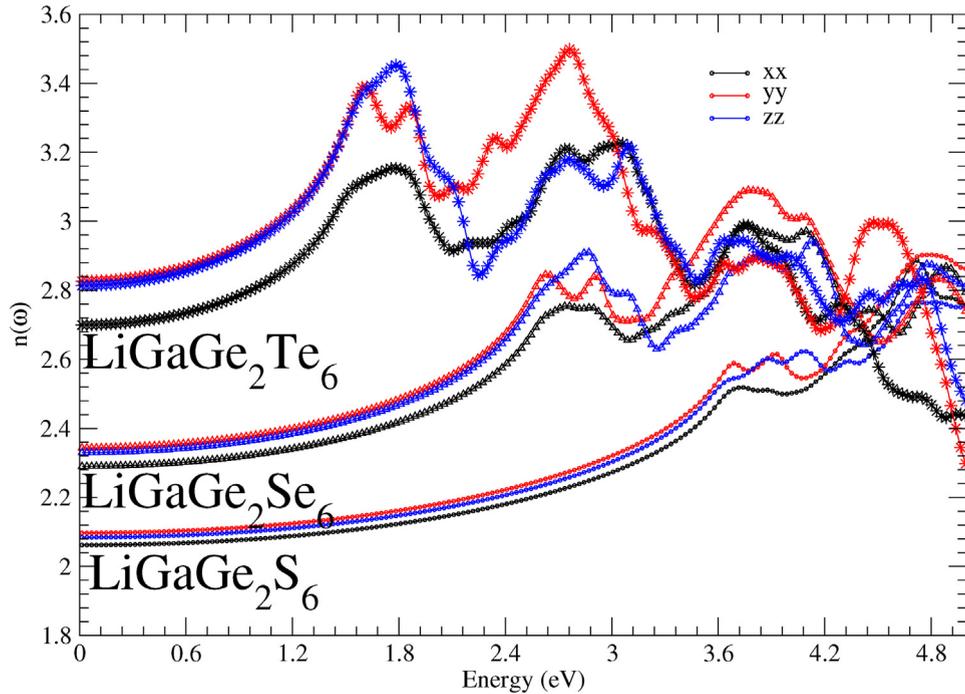


Fig. 5. Refractive index  $n(\omega)$  spectra of (a)  $\text{LiGaGe}_2\text{S}_6$ , (b)  $\text{LiGaGe}_2\text{Se}_6$ , and (c)  $\text{LiGaGe}_2\text{Te}_6$  compounds. The  $xx$ ,  $yy$  and  $zz$  denote the calculated components along the crystallographic axis  $x$ ,  $y$  and  $z$ .

$\Delta n \sim 0.03\text{--}0.20$  (very close to that predicted  $\Delta n = 0.04$  in [19]) seems to be promising for practical mid-IR NLO applications.

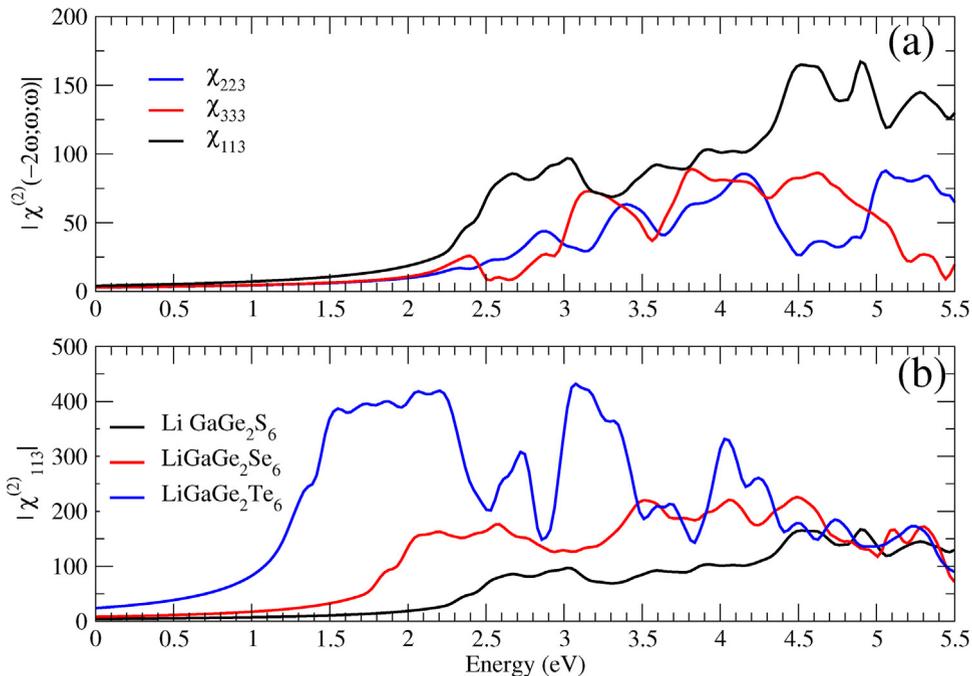
According to the crystal symmetry of our title compounds (orthorhombic  $Fdd2$  of class  $mm2$ ), there are five non vanishing components of the  $\chi_{ijk}^{(2)}$  coefficients, namely,  $\chi_{311}^{(2)}$ ,  $\chi_{322}^{(2)}$ ,  $\chi_{333}^{(2)}$ ,  $\chi_{223}^{(2)}$  and  $\chi_{113}^{(2)}$ . However, according to Kleinman's symmetry condition [39], the tensor is reduced to only three coefficients, namely  $\chi_{333}^{(2)}/2(d_{33})$ ,  $\chi_{113}^{(2)}/2(d_{15})$ ,  $\chi_{223}^{(2)}/2(d_{24}) = \chi_{322}^{(2)}/2(d_{32})$ . The SHG effect of  $\text{LiGaGe}_2\text{S}_6$

**Table 5**  
Calculated refractive index ( $n$ ), band gap value ( $E_g$ ) and birefringence ( $\Delta n$ ).

	LiGaGe <sub>2</sub> S <sub>6</sub>	LiGaGe <sub>2</sub> Se <sub>6</sub>	LiGaGe <sub>2</sub> Te <sub>6</sub>
$n^{xx}(0)$	2.062	2.289, 2.293 <sup>b</sup>	2.699
$n^{yy}(0)$	2.097	2.344, 2.357 <sup>b</sup>	2.826
$n^{zz}(0)$	2.084	2.329, 2.389 <sup>b</sup>	2.814
$E_g$ (eV)	3.480, 3.510 <sup>a</sup>	2.390, 2.380 <sup>d</sup>	1.410
$\Delta n(n^{xx} - n^{yy})$	0.034	0.054, 0.040 <sup>c</sup>	0.130

<sup>a</sup> Experiment from Ref. [17].  
<sup>b</sup> Calculated in Ref. [35].  
<sup>c</sup> Quoted from Ref. [19].  
<sup>d</sup> Experiment from Ref. [22].

and LiGaGe<sub>2</sub>Se<sub>6</sub> was first measured in Refs. [20,19] at room temperature using Kurtz–Perry’s method [40]. However, in this study, the SHG coefficients were only determined theoretically, and are  $d_{15} = 18.6$  pm/V,  $d_{24} = -9.3$  pm/V, and  $d_{33} = 12.8$  pm/V for LiGaGe<sub>2</sub>Se<sub>6</sub> and  $d_{15} = -9.65$  pm/V,  $d_{24} = 9.17$  pm/V, and  $d_{33} = -7.19$  pm/V, for LiGaGe<sub>2</sub>S<sub>6</sub>. To prove the accuracy of our calculation and to predict the components at 1064 nm as well as in the energy range between 0.0 eV and 5.5 eV; we performed a theoretical calculation based on the methods of Aspnes [41], Sipe and Ghahramani [42], and Aversa and Sipe [43]. Here, our calculation has been done using the ELK code. Our calculated values of the second order of the susceptibility components at 1064 nm are  $d_{15} = 16.52$  pm/V,  $d_{24} = -8.37$  pm/V and  $d_{33} = 10.17$  pm/V LiGaGe<sub>2</sub>Se<sub>6</sub>.  $d_{15} = -8.11$  pm/V,  $d_{24} = 8.13$  pm/V, and  $d_{33} = -6.44$  pm/V, for LiGaGe<sub>2</sub>S<sub>6</sub>. And,  $d_{15} = -23.46$  pm/V,  $d_{24} = -11.13$  pm/V, and  $d_{33} = 16.86$  pm/V, for LiGaGe<sub>2</sub>Te<sub>6</sub>. These values are in overall agreement with those of Refs. [20,19]. The small discrepancy is probably due to the small difference in the estimated band gap and the calculated method. The analysis of the SHG spectra in Fig. 6 (in the top panel) shows that  $|\chi_{113}^{(2)}|$  is the dominant component of the second-order susceptibility in the LiGaGe<sub>2</sub>S<sub>6</sub> compound. Clearly, the distribution of peaks in  $|\chi_{113}^{(2)}|$  is wider than that for  $|\chi_{223}^{(2)}|$  or  $|\chi_{333}^{(2)}|$ . These peaks can be attributed to the one- and/or two-photon resonances (A better authoritative account for the theory may be found in Refs. [44–46], and works cited therein). We also presented a plot of the  $|\chi_{113}^{(2)}|$  module corresponding to the three investigated compounds (Fig. 6 in the bottom). The spectra are purely dispersif, suggesting that the three crystals have a potential for application in nonlinear optical devices. Also, the magnitude of the SHG spectra enhances when replacing the anion S with Se or Te. This is in agreement with the results of the anisotropy and polarization which increase with the row of participating anions, S → Se → Te.



**Fig. 6.** (a) Absolute values spectra of the second order susceptibility  $\chi^{(2)}$  for the LiGaGe<sub>2</sub>S<sub>6</sub> compound. (b) Absolute values  $|\chi_{113}^{(2)}|$  for LiGaGe<sub>2</sub>S<sub>6</sub>, LiGaGe<sub>2</sub>Se<sub>6</sub>, and LiGaGe<sub>2</sub>Te<sub>6</sub> compounds.

#### 4. Conclusion

We have shown how the ELF index derived from quantum chemical topology can account and extract the origin of optical properties of three IR nonlinear optical materials, namely the  $\text{LiGaGe}_2\text{S}_6$ , the  $\text{LiGaGe}_2\text{Se}_6$  and the  $\text{LiGaGe}_2\text{Te}_6$ . For this aim, the study began by presenting the structural properties of these compounds, for which the theoretical results are in good agreement with experiment. In addition, due to the use of mBJ potential, our band structure calculations reproduced the observed band-gap values in very good agreement with experiment. Both, the electronic properties and Mulliken population analysis highlight the role of  $p$ -s orbitals of the  $\text{GaX}_4$ , and  $\text{LiX}_4$  groups. Here, the substitution of anion S with Se and then with Te favors a decrease of the band gap.

We have used the ELF topological tool in order to track the volume and electronic population of the lone pair and covalent bonding of the selected compounds. Local dipole contributions of each bond have been extracted. From these results, we can conclude that  $\text{GaX}_4$ , and  $\text{LiX}_4$  tend to be more distorted due to an increase of the polarity between cation–X bonds which enhance the polarization in the cell. Finally, based on band structure calculations, linear and second harmonic generation properties were predicted in fair agreement with experimental evidence. When the atomic chalcogenide radius of the anion is expanded, the electronic population of the lone pair increases; this strongly affects the surrounding Ga and Li- $p$  orbitals, which are directly involved in the band gap, and the energetic transitions, causing an enhances of second harmonic generation properties of the investigated compounds.

#### Acknowledgements

We thank the MALTA Consolider Team and Departamento de Química Física y Analítica, Universidad de Oviedo (Spain), especially Professor J.M. Recio, for giving us access to the computational facilities. The author A.H.R. extends his appreciation to the International Scientific Partnership Program (ISPP) at King Saud University for funding this research work through ISPP# 0016.

#### References

- [1] J. Giordmaine, R. Miller, Tunable coherent parametric oscillation in  $\text{LiNbO}_3$  at optical frequencies, *Phys. Rev. Lett.* **14** (1965) 973.
- [2] V.G. Dmitriev, G.G. Gurzadyan, D.N. Nikogosyan, *Handbook of Nonlinear Optical Crystals*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013.
- [3] H. Ra, K.M. Ok, P.S. Halasyamani, Combining second-order Jahn–Teller distorted cations to create highly efficient SHG materials: synthesis, characterization, and NLO properties of  $\text{BaTeM}_2\text{O}_9$  ( $M = \text{Mo}^{6+}$  or  $\text{W}^{6+}$ ), *J. Am. Chem. Soc.* **125** (2003) 7764–7765.
- [4] R.E. Sykora, K.M. Ok, P.S. Halasyamani, Structural modulation of molybdenyl iodate architectures by alkali metal cations in  $\text{AMoO}_3(\text{IO}_3)$  ( $A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ): a facile route to new polar materials with large SHG responses T.E. Albrecht–Schmitt, *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) 1951–1957.
- [5] E.O. Chi, K.M. Ok, Y. Porter, P.S. Halasyamani,  $\text{Na}_2\text{Te}_3\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ : a new molybdenum tellurite with second-harmonic generating and pyroelectric properties, *Chem. Mater.* **18** (2006) 2070–2074.
- [6] Y. Inaguma, M. Yoshida, T. Katsumata, A polar oxide  $\text{ZnSnO}_3$  with a  $\text{LiNbO}_3$ -type structure, *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 6704–6705.
- [7] S.H. Kim, J. Yeon, P.S. Halasyamani, Noncentrosymmetric polar oxide material,  $\text{Pb}_3\text{SeO}_5$ : synthesis, characterization, electronic structure calculations, and structure–property relationships, *Chem. Mater.* **21** (2009) 5335–5342.
- [8] D. Phanon, I. Gautier-Luneau, Promising material for infrared nonlinear optics:  $\text{NaI}_3\text{O}_8$  Salt containing an octaoxotriiodate(V) anion formed from condensation of  $[\text{IO}_3]^-$  ions, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46** (2007) 8488–8491.
- [9] R. Mahiaoui, T. Ouahrani, A. Chikhaoui, A. Morales-Garcia, A.H. Reshak, Electronic, bonding, linear, and nonlinear optical properties of  $\text{Na}_2\text{MGe}_2\text{Q}_6$  ( $M = \text{Cd}, \text{Zn}, \text{Hg}; Q = \text{S}, \text{Se}$ ),  $\text{Na}_2\text{ZnSi}_2\text{S}_3$ , and  $\text{Na}_2\text{ZnSn}_2\text{S}_3$  two metal-mixed chalcogenide compounds: insights from an *ab initio* study, *J. Phys. Chem. Solids* **119** (2018) 220–227.
- [10] O. Mebkhout, T. Ouahrani, A. Morales-Garcia, B. Lasri, J. Pilme, A.H. Reshak, From micro-to macroscopic: understanding optical properties in zinc-blend-derived materials  $\text{Cu}_2\text{ZnYX}_2$  ( $X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}, Y = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ) by means of the quantum chemical topology analysis, *J. Alloys Compd.* **653** (2015) 140–147.
- [11] G. Boyd, H. Kasper, J. McFee, Linear and nonlinear optical properties of  $\text{AgGaS}_2$ ,  $\text{CuGaS}_2$  and  $\text{CuInS}_2$ , and theory of the wedge technique for the measurement of nonlinear coefficients, *IEEE J. Quantum Electron.* **7** (1971) 563–573.
- [12] A. Harasaki, K. Kato, New data on the nonlinear optical constant, phase-matching, and optical damage of  $\text{AgGaS}_2$ , *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** (1997) 700.
- [13] G.D. Boyd, E. Buehler, F.G. Storz, Linear and nonlinear optical properties of  $\text{ZnGeP}_2$  and  $\text{CdSe}$ , *Appl. Phys. Lett.* **18** (1971) 301–304.
- [14] M.C. Ohmer, R. Pandey, Emergence of chalcopyrites as nonlinear optical materials, *MRS Bull.* **23** (1998) 16–22.
- [15] P.G. Schunemann, Crystal growth and properties of nonlinear optical materials, *AIP Conf. Proc.* **916** (2007) 541–559.
- [16] G.C. Bhar, R.C. Smith, Optical properties of II–IV–V<sub>2</sub> and I–III–VI<sub>2</sub> crystals with particular reference to transmission limits, *Phys. Status Solidi A* **13** (1972) 157.
- [17] L.I. Isaenko, A.P. Yelissev, S.I. Lobanov, P.G. Krinitsin, M.S. Molokeev, Structure and optical properties of  $\text{LiGaGe}_2\text{S}_6$  nonlinear crystal, *Opt. Mater.* **47** (2015) 413–419.
- [18] S. Banerjee, C.D. Malliakas, J.I. Jang, J.B. Ketterson, M.G. Kanatzidis,  $1/\infty [\text{ZrPSe}_6]^-$ : a soluble photoluminescent inorganic polymer and strong second harmonic generation response of its alkali salts, *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 12270–12272.
- [19] D. Mei, W. Yin, Z. Kai Feng, L. Lin, J. Bai, Y. Yao, Wu,  $\text{LiGaGe}_2\text{Se}_6$ : a new IR nonlinear optical material with low melting point, *Inorg. Chem.* **51** (2012) 1035–1040.
- [20] D. Mei, S. Zhang, F. Liang, S. Zhao, J. Jiang, J. Zhong, Z. Lin, Y. Wu,  $\text{LiGaGe}_2\text{S}_6$ : a chalcogenide with good infrared nonlinear optical performance and low melting point, *Inorg. Chem.* **56** (2017) 13267–13273.
- [21] Y. Kim, I.-S. Seo, S.W. Martin, J. Baek, P.S. Halasyamani, N. Arumugam, H. Steinfink, Characterization of new infrared nonlinear optical material with high laser damage threshold  $\text{LiGaGe}_2\text{S}_6$ , *Chem. Mater.* **20** (2008) 6048–6052.
- [22] A.P. Yelissev, L.I. Isaenko, P. Krinitsin, F. Liang, A.A. Goloshumova, D.Yu. Naumov, Z. Lin, Crystal growth, structure, and optical properties of  $\text{LiGaGe}_2\text{Se}_6$ , *Inorg. Chem.* **55** (2016) 8672–8680.
- [23] D. Mei, W. Yin, K. Feng, Z. Lin, L. Bai, J. Yao, Y. Wu,  $\text{LiGaGe}_2\text{Se}_6$ : a new IR nonlinear optical material with low melting point, *Inorg. Chem.* **51** (2012) 1035–1040.
- [24] J. Pilmé, J.-P. Piquemal, Advancing beyond charge analysis using the electronic localization function: chemically intuitive distribution of electrostatic moments, *J. Comput. Chem.* **29** (2008) 1440.
- [25] B. Silvi, R.J. Gillespie, C. Gatti, 9.07-Electron density analysis, in: J.R. Poeppelmeier (Ed.), *Comprehensive Inorganic Chemistry II*, 2nd ed., Elsevier, Amsterdam, 2013, pp. 187–226.
- [26] M.D. Segall, R. Shah, C.J. Pickard, M.C. Payne, Population analysis of plane-wave electronic structure calculations of bulk materials, *Phys. Rev. B: Condens Matter.* **54** (December) (1996) 16317–16320.
- [27] A.D. Becke, K.E. Edgecombe, A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems, *J. Chem. Phys.* **92** (1990) 5397.
- [28] B. Silvi, A. Savin, Classification of chemical bonds based on topological analysis of electron localization functions, *Nature* **371** (1994) 683–686.
- [29] G. Kresse, D. Joubert, From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method, *Phys. Rev. B* **59** (1999) 1758.

- [30] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865–3868.
- [31] P.E. Blochl, Projector augmented-wave method, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 50 (1994) 17953–17979.
- [32] <http://elk.sourceforge.net/>.
- [33] F. Tran, P. Blaha, Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential, *Phys. Rev. Lett.* 102 (22) (2009) 5–8.
- [34] D. Kozłowski, J. Pilmé, New insights in quantum chemical topology studies using numerical grid-based analyses, *J. Comput. Chem.* 32 (2011) 3207.
- [35] A.A. Lavrentyev, B.V. Gabrelian, V.T. Vu, L.N. Ananchenko, L.I. Isaenko, A. Yelissev, P.G. Krinitsin, O.Y. Khyzhun, Electronic structure and optical properties of noncentrosymmetric LiGaGe<sub>2</sub>Se<sub>6</sub>, a promising nonlinear optical material, *Phys. B: Condens. Matter* 501 (2016) 74–83.
- [36] R.S. Mulliken, Electronic population analysis on LCAO–MO molecular wave functions. I, *J. Chem. Phys.* 23 (1955) 1833–1840.
- [37] R.F.W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, 1990.
- [38] C. Ambrosch-Draxl, J.O. Sofo, *Linear Optical Properties of Solids Within the Full-Potential Linearized Augmented Planewave Method*, (2004) [arXiv:cond-mat/0402523](https://arxiv.org/abs/cond-mat/0402523).
- [39] D.A. Kleinman, Nonlinear dielectric polarization in optical media, *Phys. Rev.* 126 (1962) 1977–1979.
- [40] S.K. Kurtz, T.T. Perry, A powder technique for the evaluation of nonlinear optical materials, *J. Appl. Phys.* 39 (1968) 3798–3813.
- [41] D.E. Aspnes, Energy-band theory of the second-order nonlinear optical susceptibility of crystals of zinc-blende symmetry, *Phys. Rev. B* 6 (1972) 4648.
- [42] J.E. Sipe, E. Ghahramani, Nonlinear optical response of semiconductors in the independent-particle approximation, *Phys. Rev. B* 48 (1993) 11705.
- [43] C. Aversa, J.E. Sipe, Nonlinear optical susceptibilities of semiconductors: results with a length-gauge analysis, *Phys. Rev. B* 52 (1995) 14636.
- [44] J.L.P. Hughes, J.E. Sipe, Calculation of second-order optical response in semiconductors, *Phys. Rev. B* 53 (1996) 10751.
- [45] S.N. Rashkeev, W.R.L. Lambrecht, B. Segall, Second-harmonic generation in SiC polytypes, *Phys. Rev. B* 57 (1998) 9705.
- [46] S. Sharma, J.K. Dewhurst, C. Ambrosch-Draxl, Linear and second-order optical response of III–V monolayer superlattices, *Phys. Rev. B* 67 (2003) 165332.