République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Amar Thelidji- Laghouat

FACULTE: TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT: GÉNIE DES PROCÉDÉS

MEMOIRE DE MASTER

Présenté par:

RAKHROUR Oussama

DOMAINE: SCIENCES ET TECHNOLOGIES

FILIERE: GÉNIE DES PROCÉDÉS

OPTION: GÉNIE DES PROCÉDÉS DES MATÉRIAUX

Thème

FP-LAPW exploration des propriétés linéaires du composé $Ag_2BaGeSe_4$

Jury de soutenance:

Nom et Prénom	Grade	Qualité
BOUTASSOUNA Nassima	MAA	Président
BOUREZG Mohamed Tahar	MAA	Examinateur
BELHADJ Soraya	MCB	Rapporteur
		Co-rapporteur (s'il y a lieu)

Promotion: 2025 - 2026

DEDICACES

Je dédie ce modeste travail:

À mes chers parents; ma mère et mon père,

pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse et leur soutien tout au long de mes études.

À mes frères: Abdelkader, Bouzid et Mohamed, et

à mes sœurs,

pour leurs encouragements permanents et leur soutien moral.

À toute ma famille et à tous ceux qui m'ont encouragé et soutenu.

À mes chers amis,

pour leur aide et leur soutien dans les moments difficiles.

REMERCIEMENTS

Je remercie Dieu le Tout-Puissant de m'avoir donné la force, le courage et la volonté nécessaires pour mener à bien ce modeste travail.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Dr. **Soraya BELHADJ** pour avoir accepté de gerer ce travail, ainsi que pour la confiance qu'elle m'a accordée, sa disponibilité et ses précieux conseils tout au long de sa réalisation.

J'adresse également mes sincères remerciements à tous mes amis de la promotion de **Génie des Procédés** pour leur soutien et leur encouragement.

Enfin, je remercie chaleureusement toute ma famille qui m'a toujours soutenu moralement et financièrement durant toutes ces longues années d'études.

Liste des abréviations

APW: Onde plane augmentée (*Augmented Plane Wave*).

DFT: Théorie de la fonctionnelle de la densité (*Density Functional Theory*).

DOS: Densité d'états (*Density of states*).

Eg: Bande interdite (*Energy band gap*).

E_H: Energie de Hartree.

EOS: Equation d'état (*Equation of state*).

E_{XC}: Energie d'échange-corrélation (*Exchange-Correlation energy*).

$E[\rho(\vec{r}\rightarrow)]$: Energie totale.

FP-LAPW: Méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total.

GGA: Approximation du gradient généralisé (*Generalized Gradient Approximation*).

H: Hamiltonien.

HFA: Approximation de Hartree et Fock.

lcore: Densité de charge des états de cœur.

LDA: Approximation de la densité locale (*Local Density Approximation*).

LSDA: Approximation de la densité des pin locale (*Local Spin Density Approximation*).

TB-mBJ: La fonctionnelle de Tran et Blaha modifiée de Becke et Johnson (*Tran Blaha modified Becke–Johnson exchange potential approximation*).

T_n: Energie cinétique des noyaux.

V_0: Volume d'équilibre.

α: Coefficient d'absorption optique.

λ: Constante de Lamé.

p_{in}: Densité de charge de départ.

$\rho_0(r)$: Densité électronique.

σ: Coefficient de poisson.

Ψ: Fonction d'onde.

Ω: Volume de la cellule.

$T[\rho(r\rightarrow)]$: Energie cinétique.

Te_0: Energie cinétique du système d'électrons.

V_H: Potentiel de Hartree.

V_x: Potentiel d'échange.

$V(\rho)$: Potentiel d'échange-corrélation.

$V[\rho(\vec{r}\rightarrow)]$: Energie potentielle.

φ_e: Fonction d'onde électronique.

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1: Représentation simplifiée d'un atome **07**

Figure I.2: Classification périodique des éléments **07**

Figure I.3: Comparaison des propriétés des matériaux métalliques en fonction de leurs caractéristiques **09**

Figure I.4: Comparaison des propriétés des matières organiques en fonction de leurs caractéristiques **09**

Figure I.5: Comparaison des propriétés des matériaux minéraux en fonction de leurs caractéristiques **10**

Figure I.6: Schéma d'un réseau bidimensionnel: maille n°1; exemple de maille élémentaire (un maille), maille n°2; exemple de maille **11**

Figure I.7: Maillage **11**

Figure I.8: Schéma théorique établi selon la théorie des bandes d'énergie indiquant, selon le cas, la position respective de la bande de valence et de la bande d'énergie **12**

Figure I.9: Logo du logiciel Wien2k **17**

Figure I.10: Etapes du code Wien2k **18**

Figure I.11: Logo d'Origin version 18 **20**

Chapitre II

Figure II.1: Maille primitive orthorhombique du composé Ag_2BaSe_4Ge **24**

Figure II.2: **(a)** La couche bidimensionnelle (2D) $[AgSe_4]_\infty$ dans $Ag_2BaGeSe_4$. **(b)** Les couches 2D $[AgSe_4]_\infty$ sont reliées par des ligands $[GeSe_4]$ pour former une structure à tunnels à cycles de 4 motifs (4-MR). **(c)** Les cations Ba situés à l'intérieur des tunnels 4-MR. **(d)** Les polyèdres $[BaSe_8]$ sont isolés dans le même tunnel. **(e)** Les polyèdres $[BaSe_8]$ adjacents sont interconnectés par partage de sommets pour former une structure tridimensionnelle(3D) **25**

Figure II.3: Optimisation du volume pour $Ag_2BaGeSe_4$ **27**

Figure II.4: Structure de bandes calculée pour Ag_2BaSe_4Ge sans TB-mBJ **29**

Figure II.5: Structure de bandes calculée pour Ag_2BaSe_4Ge avec TB-mBJ **29**

Figure II.6: Densité des états totale et partielle calculés pour Ag_2BaSe_4Ge sansTB-mBJ (1:Ba, 2:Ag, 3:Ge, 4:Se) **31**

Figure II.7: Densité des états totale et partielle calculés pour Ag_2BaSe_4Ge avec TB-mBJ (1:Ba, 2:Ag, 3:Ge, 4:Se) **31**

Figure II.8: Densité de charge calculée pour Ag_2BaSe_4Ge dans un plan contenant les atomes Ag, Ba, Se et Ge **32**

Figure II.9: Parties réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique calculées pour Ag_2BaSe_4Ge sans TB-mBJ **34**

Figure II.10: Parties réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique calculées pour Ag_2BaSe_4Ge avec TB-mBJ **34**

Figure II.11: Propriétés optiques calculées pour Ag_2BaSe_4Ge en fonction de l'énergie du photon incident (eV): coefficient d'absorption ***I*** (10^4/cm), réflectivité ***R***, perte d'énergie ***L*** et indice de réfraction ***n*** sans TB-mBJ **35**

Figure II.12: Propriétés optiques calculées pour Ag_2BaSe_4Ge en fonction de l'énergie du photon incident (eV): coefficient d'absorption ***I*** (10^4/cm), réflectivité ***R***, perte d'énergie ***L*** et indice de réfraction ***n*** avec TB-mBJ **36**

Figure II.13: Biréfringence calculée pour le composé Ag_2BaSe_4Ge sans et avec TB-mBJ **37**

Figure II.14: Biréfringence de Ag_2BaSe_4Ge à 1064 nm sans (à gauche) et avec (à droite) TB-mBJ **38**

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1: Masse et charge électrique des particules élémentaires **07**

Tableau I.2: Paramètres cristallographiques et paramètres de la maille des sept systèmes cristallins primitifs et des quatorze systèmes de Bravais **11**

Chapitre II

Tableau II.1: Paramètres cristallographiques de Ag_2BaSe_4Ge **23**

Tableau II.2: Coordonnées atomiques pour Ag_2BaSe_4Ge **23**

Tableau II.3: Etats de valence et rayons Muffin-Tin R_{MT} des éléments constitutifs de Ag_2BaSe_4Ge et les grilles utilisées **26**

Tableau II.4: Paramètres de maille théoriques et expérimentaux pour le composé $Ag_2BaGeSe_4$ **27**

Tableau II.5: Résultats relatifs aux structures de bandes de Ag_2BaSe_4Ge **29**

Tableau II.6: Indices de réfraction statique ordinaire n_o et extraordinaire n_e calculés pour Ag_2BaSe_4Ge **33**

Tableau II.7: Perte d'énergie $L(\omega)$ calculée pour Ag_2BaSe_4Ge ($x10^4$/cm) **36**

Tableau II.8: Gap optique (énergie à $I(0)$) du composé Ag_2BaSe_4Ge **36**

Tableau II.9: Valeurs de la biréfringence (n_o-n_e) du composé Ag_2BaSe_4Ge **37**

Sommaire

Sommaire

Introduction générale **01**

Chapitre I: Cadre théorique

I.1. Introduction **04**

I.2. Concepts des matériaux **04**

I.2.1. Choix des matériaux **04**

I.2.2. Types de matériaux **05**

I.2.3. Propriétés des matériaux **05**

I.2.3.1. Propriétés physiques **05**

I.2.3.2. Propriétés mécaniques **05**

I.3. Classification **06**

I.3.1. Classification des éléments chimiques **06**

I.3.2. Classification des matériaux et de leurs propriétés **08**

I.3.2.1. Principales catégories de matériaux **08**

I.3.2.2. Caractéristiques d'utilisation **08**

I.3.2.3. Principales propriétés des grandes catégories de matériaux .. **08**

I.4. Solides cristallins **10**

I.4.1. Structure cristalline **10**

I.5. Conductivité **12**

I.5.1. Semi-conducteur **13**

I.5.2. Bande interdite directe et indirecte **13**

I.5.2.1. Bande interdite directe **13**

I.5.2.2. Bande interdite indirecte……...**13**.

I.5.3. Liaisons chimiques……..**13**

I.5.3.1. Liaisons fortes……..**13**.

I.5.3.2. Liaisons faibles……**14**

I.6. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)……..….**14**

I.6.1. Équation de Schrödinger……..**14**

I.6.2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn……...**15**

I.6.3. Théorème de Kohn-Sham……**15**

I.6.4. Potentiel d'échange et de corrélation LDA et GGA……**16**

.. I.6.4.1. Approximation de densité locale (LDA)……..**16**

.. I.6.4.2. Approximation du gradient généralisé (GGA)……**16**

I.6.4.3. Approximation WC-GGA……..**16**
I.6.4.4. Approximation PBEsol-GGA……**16**
I.6.4.5. Potentiel TB-mBJ……**17**
I.7. Code de calcul Wien2k…….....**17**
I.7.1. Principales étapes à suivre dans le code WIEN2K……....**18**
I.7.1.1. Initialisation…….....**18**
I.7.1.2. Calcul SCF…….....**19**
I.7.1.3. Étude des propriétés des matériaux……**19**
I.8. Origin 2018……..**20**
I.9. Conclusion……**20**
Références ..... ……..**21**

Chapitre II: Investigation des propriétés du composé $Ag_2BaGeSe_4$

II.1. Introduction **23**
II.2. Structure cristallographique du composé $Ag_2BaGeSe_4$ **23**
II.3. Détails et paramètres de calculs **25**
II.3.1. Méthode adoptée **25**
II.3.2. Code WIEN2K **25**
II.3.3. Etape de convergence **27**
II.3.4. Etape d'optimisation **26**
II.4. Calculs des propriétés structurales **27**
II.5. Calculs des propriétés électroniques **28**
II.5.1. Structures de bandes **28**
II.5.2. Densité des états **30**
II.5.3. Densité de charge **31**
II.6. Propriétés d'optique linéaire **32**
II.6.1. Fonction diélectrique **32**
II.6.2. Indices de réfraction statique…… **33**
II.6.3. Autres propriétés d'optique linéaire **34**
II.7. Conclusion **38**
Références **34**

Conclusion générale **37**

Introduction générale

L'exploration de nouvelles familles de matériaux constitue un domaine central en physique du solide et en chimie des matériaux, car elle permet de découvrir des composés aux propriétés physiques inédites et adaptés aux applications technologiques modernes. Parmi ces matériaux, les chalcogénures quaternaires de type (I_2–II–IV–VI_4) occupent une place importante en raison de leur grande flexibilité compositionnelle et de la diversité des structures cristallines qu'ils peuvent adopter. Cette richesse structurelle leur confère des propriétés électroniques et optiques intéressantes, notamment pour les applications en optoélectronique et dans les semi-conducteurs à bande interdite ajustable [1,2].

Dans ce contexte, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, *Density Functional Theory*) est devenue un outil fondamental pour l'étude théorique des matériaux. Elle est largement utilisée en physique et en chimie quantique computationnelle, car elle permet de décrire les systèmes à plusieurs électrons avec une grande précision tout en réduisant la complexité des calculs associés au problème à plusieurs corps [3].

La DFT repose sur le principe selon lequel toutes les propriétés d'un système électronique à l'état fondamental sont déterminées par la densité électronique ρ. Elle remplace ainsi la fonction d'onde complexe par une quantité plus simple et physiquement interprétable. Le problème quantique à plusieurs particules est alors reformulé en un système effectif à une particule évoluant dans un champ moyen, intégrant les effets d'échange et de corrélation électroniques. L'énergie totale est exprimée comme une fonctionnelle de la densité électronique. Afin d'obtenir des résultats fiables, plusieurs approximations sont utilisées, notamment l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA), qui constituent les bases des méthodes ab initio modernes [4]. En complément, le potentiel semi-local modifié de Becke–Johnson (TB-mBJ) est souvent utilisé afin d'améliorer la précision de l'estimation de la structure de bandes, en particulier la bande interdite des matériaux semi-conducteurs [5].

Dans ce travail de mémoire, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et optiques du composé $Ag_2BaGeSe_4$ en utilisant la méthode des premiers principes basée sur la DFT, telle qu'implémentée dans le code de simulation WIEN2k. Dans un premier temps, la structure d'équilibre du matériau est déterminée par minimisation de l'énergie totale, puis les propriétés physiques sont analysées à partir de cette configuration stable.

Ce mémoire est structuré en deux chapitres, en plus d'une introduction et d'une conclusion générales. Le premier chapitre est consacré aux fondements théoriques de la DFT ainsi qu'aux principales approximations utilisées dans les calculs ab initio. Le deuxième chapitre présente et discute les résultats obtenus pour le composé $Ag_2BaGeSe_4$. Enfin, une conclusion générale ainsi que des perspectives de recherche sont proposées.

Références

[1] Todorov, T.K., *et al*. High-efficiency solar cell with earth-abundant liquid-processed absorber. *Adv. Mater.* 2010, 22, E156-E159. https://doi.org/10.1002/adma.200904155

[2] Walsh, A., and Scanlon, D.O. Electronic properties of chalcopyrite and kesterite materials. *Journal of Materials Chemistry* 2013.

[3] Hohenberg, P., and Kohn, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review* 1964, 136, B864.

[4] Perdew, J.P., Burke, K., and Ernzerhof, M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters* 1996, 77, 3865.

[5] Tran, F., and Blaha, P. Accurate band gaps with modified Becke-Johnson potential. *Physical Review Letters* 2009, 102, 226401.

[6] Blaha, P., Schwarz, K., *et al*. WIEN2k: APW+lo method for solids. *Journal of Chemical Physics* 2020, 152, 074101.

ChapitreI:

Cadre théorique

I.1. Introduction

Au cours de son évolution, l'être humain a exploré et exploité une grande variété de systèmes, notamment les systèmes physiques, afin de répondre à ses besoins et d'améliorer ses conditions de vie. Parmi ces systèmes, les matériaux tels que les métaux, les isolants, les supraconducteurs et les semi-conducteurs ont joué un rôle fondamental dans le développement technologique et scientifique.

Ces différentes classes de matériaux ont contribué de manière significative au progrès industriel et à l'amélioration de la qualité de vie. En particulier, les semi-conducteurs occupent une place centrale dans le domaine de la physique moderne et des technologies avancées, en raison de leurs propriétés électroniques et optiques remarquables. Leur capacité à contrôler le flux des charges électriques les rend indispensables dans de nombreuses applications, telles que l'électronique, l'optoélectronique et les dispositifs photovoltaïques [1].

I.2. Concepts des matériaux

I.2.1. Choix des matériaux

Le choix des matériaux constitue une étape essentielle dans le développement des dispositifs technologiques modernes. Il repose principalement sur l'étude de leurs propriétés physiques, chimiques et structurales, telles que la structure cristalline, la conductivité électrique, les propriétés mécaniques ainsi que les propriétés optiques.

Dans le domaine des semi-conducteurs, certains paramètres jouent un rôle déterminant dans l'identification des applications potentielles des matériaux. Parmi les plus importants figurent la largeur de la bande interdite (*band gap*), la mobilité des porteurs de charge, la stabilité structurale et la réponse optique. Ces caractéristiques influencent directement les performances des matériaux dans les applications électroniques, optoélectroniques et photovoltaïques.

Avec le développement des méthodes de calcul numérique et des approches de mécanique quantique, il est devenu possible de prédire les propriétés des matériaux avant leur synthèse expérimentale. Parmi ces méthodes, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) représente l'un des outils théoriques les plus utilisés pour l'étude des propriétés électroniques et structurales des solides. Cette approche permet d'orienter efficacement le choix des composés présentant des propriétés adaptées aux applications technologiques recherchées [2].

I.2.2. Types de matériaux

Les matériaux peuvent être classés selon leurs propriétés électriques en trois catégories principales:

- **Les conducteurs:** comme les métaux, possèdent une forte conductivité électrique grâce à la présence d'électrons libres.
- **Les semi conducteurs:** occupent une position intermédiaire et leur conductivité peut être contrôlée par la température, le dopage ou la lumière, ce qui les rend très importants dans les applications électroniques et optoélectroniques.
- **Les isolants:** présentent au contraire une très faible conductivité en raison de leur large bande interdite.

En plus de ces catégories classiques, il existe des matériaux avancés tels que les nanomatériaux et les matériaux supraconducteurs, utilisés dans les technologies modernes grâce à leurs propriétés particulières.

I.2.3. Propriétés des matériaux

I.2.3.1. Propriétés physiques

Le chalcogénure étudié Ag2BaGeSe4 est un composé inorganique constitué d'ions argent (Ag^{+}), baryum (Ba^{+2}), germanium (Ge^{+4}) et sélénium (Se^{-2}). Il se cristallise selon une structure orthorhombique noncentrosymmétrique, caractérisée par trois axes cristallographiques inégaux ($a \neq b \neq c$). Cette structure à symétrie réduite influence ses propriétés physiques et chimiques, notamment la stabilité cristalline et la disposition ionique. Grâce à cette disposition, le composé présente une bonne stabilité thermique ainsi que des propriétés optiques et diélectriques intéressantes, ce qui confère à ces matériaux une importance particulière en chimie des solides et dans la recherche sur les matériaux fonctionnels. L'empilement cristallin compact contribue également à la densité et à la rigidité relativement élevées du matériau [4].

I.2.3.2. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des matériaux décrivent leur comportement lorsqu'ils sont soumis à des forces ou à des contraintes mécaniques. Elles permettent d'évaluer la capacité d'un matériau à résister à la déformation, à la compression, à la traction ou à la rupture. Parmi les propriétés mécaniques les plus importantes figurent l'élasticité, la dureté, la rigidité, la ductilité et la résistance mécanique [5].

Dans les matériaux cristallins, les propriétés mécaniques dépendent fortement de la structure cristalline et de la nature des liaisons atomiques. L'étude de ces propriétés est essentielle pour déterminer la stabilité et les performances des matériaux dans différentes applications technologiques et industrielles.

Les méthodes théoriques basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) permettent également de prédire certaines propriétés mécaniques, telles que les constantes élastiques et le module de compressibilité, contribuant ainsi à la compréhension du comportement mécanique des matériaux avant leur synthèse expérimentale [6].

I.3. Classification

I.3.1. Classification des éléments chimiques

Les atomes des éléments chimiques se distinguent par leur structure au niveau subatomique, ainsi que par le nombre et la nature des particules élémentaires qui les composent:

- Noyau: protons et neutrons.
- Sphère d'électrons gravitant autour du noyau : nombre d'électrons égal à celui des protons de l'atome à l'équilibre [7].

La masse d'un électron est négligeable par rapport à celle d'un proton ou d'un neutron (tableau I.1).

Les protons sont chargés positivement et les électrons sont chargés négativement, et les charges élémentaires sont égales en valeur absolue, de sorte que l'atome est électriquement neutre, c'est-à-dire en équilibre (figure I.2).

Les orbitales électroniques occupent des couches successives dans l'atome, correspondant à des niveaux d'énergie discrets, qui se transforment en bandes dans les solides composés de plusieurs atomes. Ces niveaux ne peuvent contenir qu'un nombre limité d'électrons : deux pour le premier niveau, huit pour le suivant (du moins lorsqu'ils se trouvent dans la couche la plus externe), et séparés par des bandes interdites. On appelle énergie de Fermi d'un atome la limite supérieure de remplissage des états d'énergie électronique à l'équilibre thermodynamique et au zéro absolu [8].

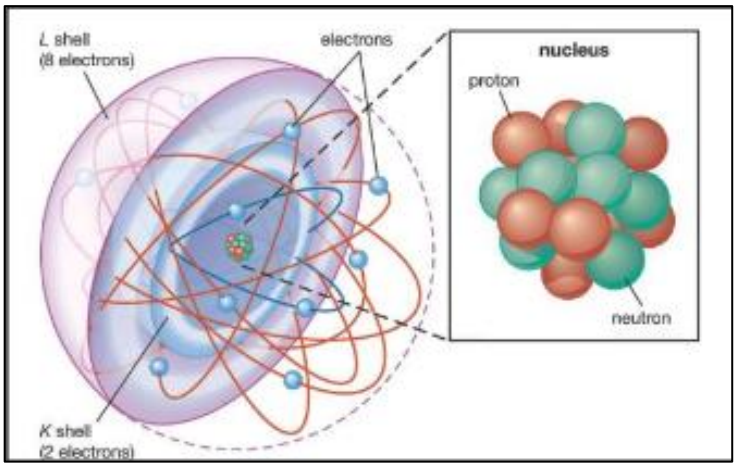


Figure I.1: Représentation simplifiée d'un atome.

Tableau I.1: Masse et charge électrique des particules élémentaires.

	Mass (kg)	Mass (amu)	Charge (relative)	Charge (C)
Proton	1.67262×10^{-27}	1.00727	+1	$+1.60218 \times 10^{-19}$
neutron	1.67493×10^{-27}	1.00866	0	0
Electron	0.00091×10^{-27}	0.0005	-1	-1.60218×10^{-19}

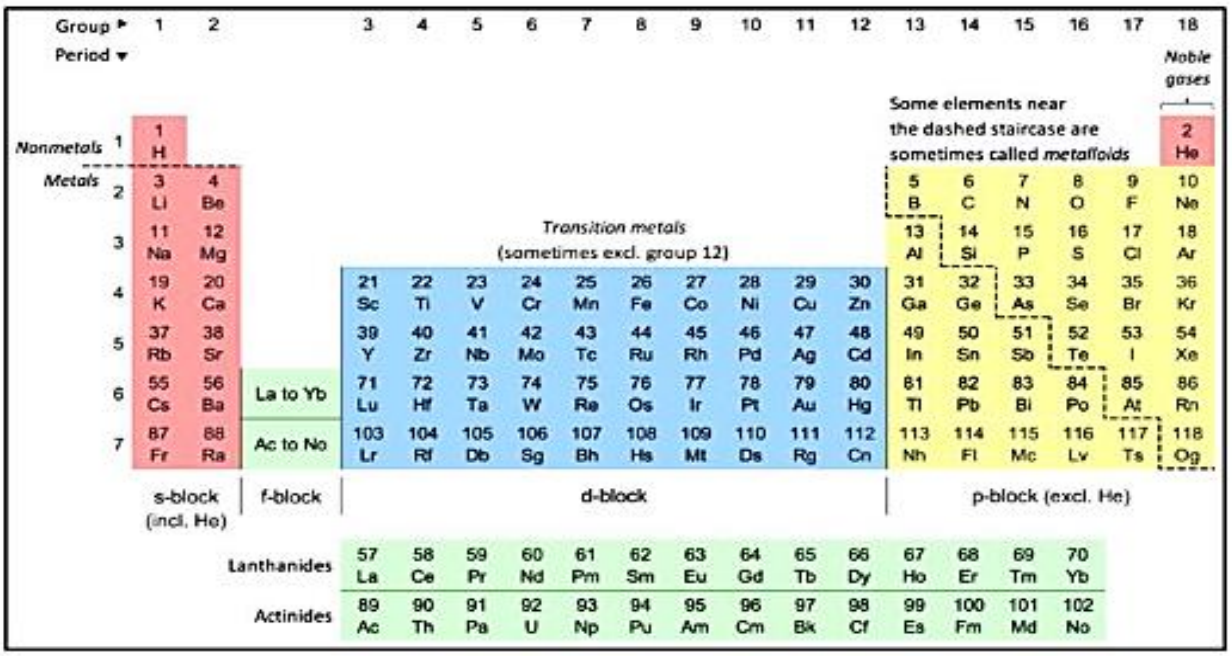


Figure I.2: Classification périodique des éléments.

Cette tendance s'applique à tous les éléments situés à gauche du tableau (les métaux), qui cèdent tous des électrons. Les éléments du groupe 7A possèdent sept électrons dans leur couche externe: ils ont tendance à compléter cette couche en gagnant un électron.

I.3.2. Classification des matériaux et de leurs propriétés

I.3.2.1. Principales catégories de matériaux

Les matériaux sont regroupés en quatre grandes familles selon leur nature chimique et leur structure atomique: métaux, céramiques, polymères et composites. Leurs propriétés (mécaniques, physiques et chimiques) déterminent leurs applications industrielles et quotidiennes [9].

- **Métaux et alliages:** Matériaux constitués d'éléments métalliques (exe: fer, cuivre, aluminium, aciers). Ils ont une structure cristalline [10].
- **Céramiques et verres:** Composés inorganiques (exe: alumine, carbure de silicium, ciment, verre). Ils possèdent une structure ionique ou covalente [11].
- **Polymères (Plastiques et caoutchoucs):** Composés organiques formés de longues chaînes de molécules (macromolécules) à base de carbone (exe: polyéthylène, PVC, nylon) [12].
- **Matériaux composites:** Assemblages d'au moins deux matériaux non miscibles pour obtenir des propriétés globales supérieures à celles de chaque composant (exe: fibre de verre, béton armé) [13].

I.3.2.2. Caractéristiques d'utilisation

Les propriétés physico-chimiques et d'utilisation des matériaux peuvent faire l'objet de différentes classifications (tableau I.4). Certaines d'entre elles sont principalement déterminées par la nature des atomes et des liaisons chimiques : densité, stabilité mécanique et thermique, température de fusion, élasticité, fragilité, conductivité électrique et thermique, propriétés magnétiques, etc.

D'autres dépendent de la structure selon laquelle les atomes sont disposés et organisés plasticité, dureté, ductilité, ténacité, etc.

I.3.2.3. Principales propriétés des grandes catégories de matériaux

a. Matériaux métalliques

Les matériaux métalliques sont considérés comme présentant des valeurs de propriétés différentes selon la propriété en question. Ceci est clairement illustré à la figure I.3.

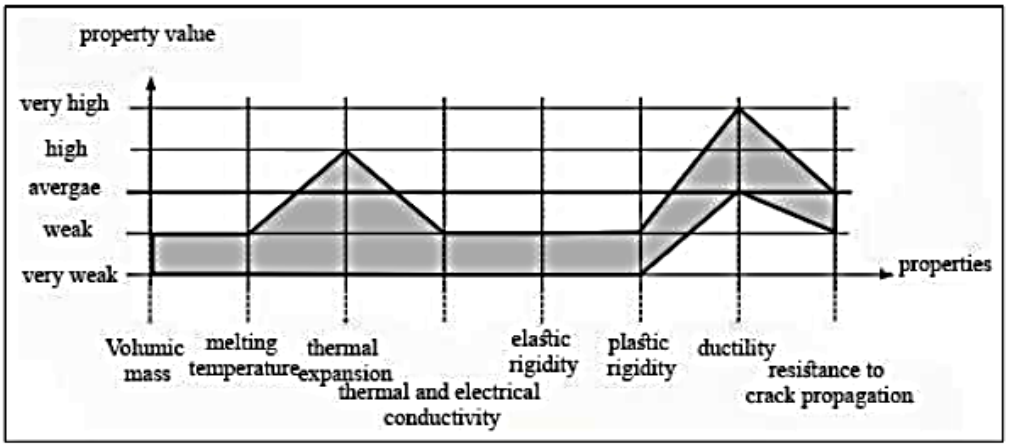


Figure I.3: Comparaison des propriétés des matériaux métalliques en fonction de leurs caractéristiques.

b. Matières organiques

La relation entre la valeur d'une propriété et la présence de matières organiques est illustrée dans la figure I.4.

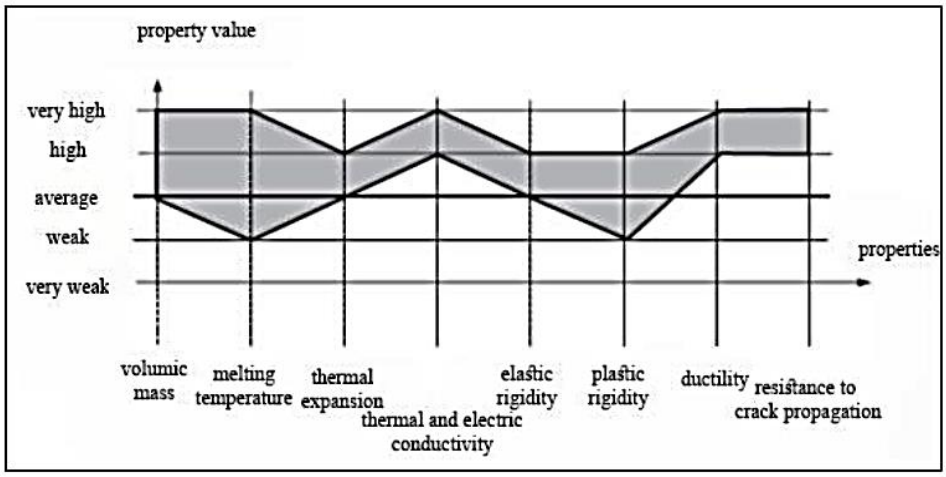


Figure I.4: Comparaison des propriétés des matières organiques en fonction de leurs caractéristiques.

c. Matériaux minéraux

En ce qui concerne les matériaux minéraux, la figure I.5 illustre la relation entre les propriétés et leurs valeurs.

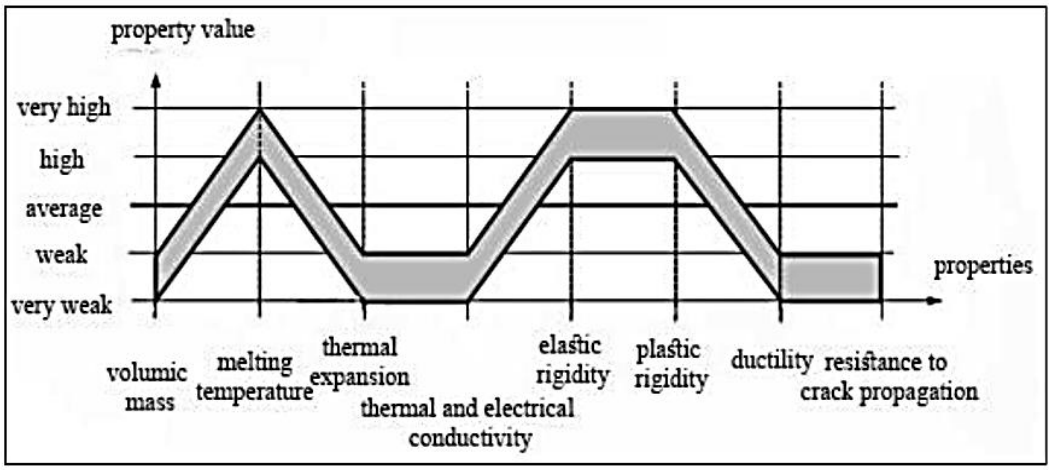


Figure I.5: Comparaison des propriétés des matériaux minéraux en fonction de leurs caractéristiques.

d. Matériaux composites

Les propriétés des matériaux composites varient en fonction de leur composition et de la nature de leurs composants: la plupart se situent à mi-chemin entre les propriétés des matériaux qui les composent, certaines propriétés découlant de la composition globale du matériau et de ses composants pouvant prendre des valeurs inattendues.

I.4. Solides cristallins

Un cristal est un ensemble d'atomes (ou de molécules) disposés de manière périodique dans trois directions et présentant un ordre à la fois à court et à long terme (tableau I.2). Il peut être défini à partir de deux paramètres: la structure cristalline et le motif atomique.

I.4.1. Structure cristalline

Il s'agit d'un ensemble tridimensionnel de points imaginaires (nœuds) disposés de manière périodique dans les trois directions de l'espace. Elle peut être générée en répétant un nombre entier de fois trois vecteurs de base qui définissent une maille élémentaire de la grille arbitraire d'origine. Ainsi, les nœuds de la grille sont tous des points de l'espace à coordonnées entières dans la base choisie (figure I.6). Les nœuds sont disposés en rangées et en plans de la grille.

Pour le choix de la cellule initiale et de ses trois vecteurs fondamentaux (longueurs a, b, c et angles α, β, γ), il existe un nombre infini de possibilités ; on choisit le réseau qui offre le plus grand nombre d'éléments de symétrie, ce qui conduit parfois à sélectionner plusieurs réseaux. Les considérations topologiques relatives au pavage de l'espace

tridimensionnel par la répétition périodique de volumes symétriques sans vide ni chevauchement conduisent à la conclusion qu'il ne peut exister que sept types différents de réseaux, définissant les sept systèmes cristallins primitifs (figure I.7).

Tableau I.2: Paramètres cristallographiques et paramètres de la maille des sept systèmes cristallins primitifs et des quatorze systèmes de Bravais.

Système cristallin primitif	Réseaux de Bravais	Longueur du vecteur	Angles vectoriels	Examples
Triclinics	Simple	$\vec{a}\neq\vec{b}\neq\vec{c}$	$\vec{\alpha}\neq\vec{\beta}\neq\vec{\gamma}\neq\frac{\pi}{2}$	
Monoclinique	Simple, bases centrées	$\vec{a}\neq\vec{b}\neq\vec{c}$	$\vec{\alpha}=\vec{\beta}=\frac{\pi}{2}\neq\vec{\gamma}$	
Orthorhombique	Simple, centré, bases centrées, faces centrées	$\vec{a}\neq\vec{b}\neq\vec{c}$	$\vec{\alpha}=\vec{\beta}=\vec{\gamma}=\frac{\pi}{2}$	$U_\alpha Fe_3C$
Quadratique	Simple, centré	$\vec{a}=\vec{b}\neq\vec{c}$	$\vec{\alpha}\neq\vec{\beta}=\vec{\gamma}=\frac{\pi}{2}$	Martensite
Hexagonal	Simple	$\vec{a}=\vec{b}\neq\vec{c}$	$\vec{\alpha}\neq\vec{\beta}=\frac{\pi}{2}=\vec{\gamma}=2\pi/3$	Zn, Mg
Rhombohedral	Simple	$\vec{a}=\vec{b}=\vec{c}$	$\vec{\alpha}=\vec{\beta}=\vec{\gamma}=\frac{\pi}{2}$	As, Sb, Bi
Cubic	Simple, centré, faces centrées	$\vec{a}=\vec{b}=\vec{c}$	$\vec{\alpha}=\vec{\beta}=\vec{\gamma}=\frac{\pi}{2}$	Fe, Cu, Ai

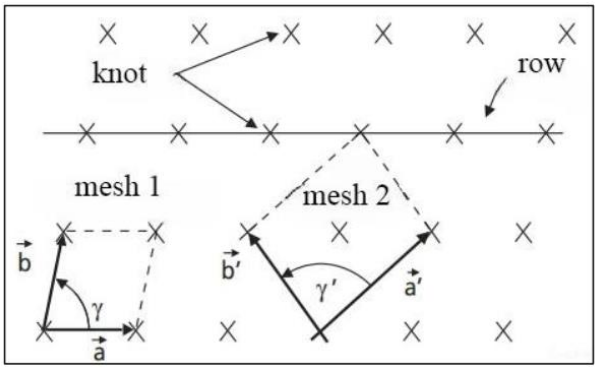


Figure I.6: Schéma d'un réseau bidimensionnel: maille n°1; exemple de maille élémentaire (un nœud par maille), maille n°2; exemple de maille multiple.

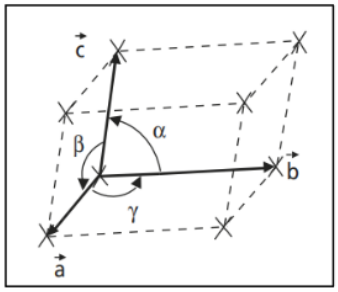


Figure I.7: Maillage.

I.5. Conductivité

Les solides sont classés en trois catégories en fonction de leur conductivité: les matériaux conducteurs, les matériaux isolants et les matériaux semi-conducteurs.

Nous avons adapté cette classification en nous basant sur la structure de bandes du matériau et sur la bande interdite (GAP) qui sépare la bande de valence de la bande de conduction [14].

Dans un isolant, la valeur de la bande interdite est si grande que les électrons ne peuvent pas passer de la bande de valence à la bande de conduction. Dans un semi-conducteur, cette valeur est plus faible et égale à zéro dans le conducteur. La bande de valence est riche en électrons mais ne participe pas au phénomène de conduction. Du côté de la bande de conduction, elle est vide d'électrons. Cependant (métaux), la bande de conduction chevauche la bande de valence. Les électrons peuvent donc passer directement de la bande de valence à la bande de conduction et circuler dans tout le solide.

Dans les semi-conducteurs, comme dans les isolants, ces deux bandes sont séparées par une bande interdite, communément appelée (GAP).

La seule différence entre un semi-conducteur et un isolant réside dans la largeur de cette bande interdite, une largeur qui leur confère leurs propriétés respectives. La figure suivante illustre la bande interdite (EGap) dans les trois catégories de matériaux.

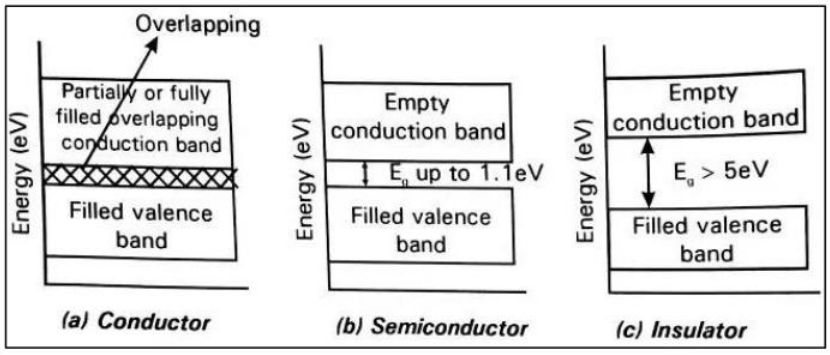


Figure I.8: Schéma théorique établi selon la théorie des bandes d'énergie indiquant, selon le cas, la position respective de la bande de valence et de la bande d'énergie.

I.5.1. Semi-conducteur

Un semi-conducteur est un matériau dont la conductivité électrique est intermédiaire entre celle des conducteurs et des isolants. Ses propriétés électriques dépendent de sa structure électronique et des conditions extérieures telles que la température ou l'apport d'énergie.

Dans un atome, on distingue les électrons du noyau, les électrons de valence et les électrons de conduction. Les électrons de valence participent aux liaisons chimiques, tandis que les électrons de conduction assurent le transport du courant électrique.
Dans les semi-conducteurs, la bande de valence et la bande de conduction sont séparées par une faible bande interdite (*band gap*). Lorsqu'une énergie suffisante est fournie, les électrons peuvent passer vers la bande de conduction, permettant ainsi la conduction électrique [16].

I.5.2. Bande interdite directe et indirecte

La bande interdite représente la différence d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction.

I.5.2.1. Bande interdite directe

Dans un semi-conducteur à bande interdite directe, le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction correspondent à la même valeur du vecteur d'onde K. Les transitions électroniques peuvent alors se produire directement par absorption ou émission de photons.

I.5.2.2. Bande interdite indirecte

Dans le cas d'une bande interdite indirecte, le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se trouvent à des valeurs différentes de K. La transition électronique nécessite alors l'intervention d'un phonon afin de conserver l'énergie et le vecteur d'onde [17].

I.5.3. Liaisons chimiques

La forme du nuage électronique et ses niveaux d'énergie déterminent les liaisons chimiques. Dans les solides, on distingue deux types de liaisons

I.5.3.1. Liaisons fortes

- **Liaison covalente:** partage de deux électrons pour compléter la couche externe de chaque atome. Elle se forme entre deux atomes non métalliques (liaison assurée par les électrons de la bande de valence).
- **Liaison ionique:** le transfert d'un électron d'un atome à un autre assure la liaison entre les deux atomes. Elle se produit entre un atome d'un métal et un atome d'un

non-métal. Après la liaison, les deux atomes deviennent des ions chargés électriquement.

- **Liaison métallique:** partage des électrons de la couche périphérique ; le « gaz » formé par ces électrons libres et délocalisés assure la cohésion de tous les cation restants. Elle apparaît entre les éléments d'un groupe d'atomes métalliques (une liaison assure par les électrons de la bande de conduction). Les électrons de la liaison métallique sont mobiles et disponibles pour permettre la circulation d'un courant électrique.

I.5.3.2. Liaisons faibles

Simples attractions électrostatiques entre des charges électriques de signes opposés. Elles apparaissent entre les pôles + et - de molécules présentant des distributions de charge non homogènes ou polarisables. Elles s'exercent sur une plus grande distance, mais avec moins d'intensité que les liaisons fortes.

I.6. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une méthode quantique largement utilisée pour l'étude des propriétés électroniques des atomes, des molécules et des solides. Elle occupe une place importante en physique de la matière condensée et en chimie quantique grâce à sa précision et à son efficacité dans les calculs théoriques.

La DFT a été développée à partir des travaux de Thomas et Fermi, puis formalisée par Hohenberg, Kohn et Sham dans les années 1960. Contrairement aux méthodes traditionnelles basées sur la fonction d'onde multiélectronique, la DFT utilise la densité électronique comme grandeur fondamentale. Cette approche simplifie considérablement les calculs quantiques puisque la densité électronique dépend uniquement de trois variables spatiales.

Le principe fondamental de la DFT repose sur le fait que la densité électronique de l'état fondamental permet de déterminer toutes les propriétés physiques du système, notamment l'énergie totale, les propriétés électroniques et structurales. Grâce à cette méthode, il est possible d'étudier théoriquement les matériaux avant leur synthèse expérimentale [18].

I.6.1. Équation de Schrödinger

La structure géométrique, les modes de vibration ainsi que d'autres grandeurs observables décrivent la structure électronique du système étudié, composé de «N électrons» et «M noyaux». La mécanique Classique s'avère insuffisante et il faut recourir à la mécanique

quantique, dont le fondement réside dans la résolution de l'équation de Schrödinger. Cette structure électronique est déduite de l'équation de Schrödinger à plusieurs électrons, indépendante du temps:

$$\mathbf{H.\ E = \psi.\ E} \qquad \mathbf{I.1}$$

Avec:

H: l'opérateur hamiltonien.

ψ: la fonction d'onde du système.

E: l'énergie propre.

I.6.2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité a débuté en 1964 et 1965 avec les publications de Hohenberg et Kohn (1964). Les deux théorèmes sont les suivants

- **Théorème 01:** L'énergie totale de l'état fondamental E est une fonction unique de la densité de particules ρ ($\vec{r}$) pour un potentiel externe V_{ext} ($\vec{r}$) donné. Ce théorème signifie qu'ilsuffit de connaître uniquement la densité électronique pour déterminer toutes les fonctions d'onde. Par conséquent, l'énergie totale E d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel externe est représentée comme une fonctionnelle de la densité électronique de l'état fondamental, ρ_0 [19].
- **Théorème 02:** La fonctionnelle d'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental. La densité de particules de l'état fundamental satisfait:

$$\mathbf{E[\rho_0] = minE(\rho)} \qquad \mathbf{I.2}$$

Hohenberg et Kohn ont montré que la densité réelle de l'état fondamental est celle qui minimise l'énergie [ρ_0], et que toutes les autres propriétés sont également des fonctionnelles de cette densité. L'énergie de l'état fondamental d'un système électronique soumis à un potentiel externe est déterminée par la méthode variationnelle [20].

I.6.3. Théorème de Kohn-Sham

En 1965, Kohn et Sham ont proposé une méthode pratique permettant l'application de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Cette approche consiste à remplacer le système réel d'électrons en interaction par un système fictif d'électrons non interactifs

soumis à un potentiel effectif (V-{eff}). Les équations de Kohn-Sham permettent ainsi de simplifier les calculs tout en conservant les propriétés essentielles du système réel. Cette méthode est aujourd'hui largement utilisée dans l'étude des propriétés électroniques des matériaux [21].

I.6.4. Potentiel d'échange et de corrélation LDA et GGA

Dans la DFT, le potentiel d'échange-corrélation joue un rôle fondamental dans la description des interactions électroniques. Comme son expression exacte est inconnue, plusieurs approximations ont été développées, notamment l'approximation de densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA).

I.6.4.1. Approximation de densité locale (LDA)

L'approximation LDA considère que la densité électronique est localement homogène. Dans cette méthode, l'énergie d'échange et de corrélation dépend uniquement de la densité électronique locale. Malgré sa simplicité, la LDA donne des résultats satisfaisants pour plusieurs systèmes solides [22].

I.6.4.2. Approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approximation GGA améliore la méthode LDA en prenant en compte non seulement la densité électronique, mais également son gradient. Cette approche permet une meilleure description des systèmes où la densité électronique varie rapidement. Les formes les plus utilisées sont:

- WC-GGA.
- PBE-GGA.
- PBEsol-GGA.

I.6.4.3. Approximation WC-GGA

L'approximation WC-GGA a été développée afin d'améliorer la précision des calculs structuraux et électroniques. Elle permet notamment une meilleure estimation de certains paramètres physiques, tels que les propriétés cristallines et les bandes d'énergie.[23]

I.6.4.4. Approximation PBEsol-GGA

L'approximation PBEsol-GGA est une version améliorée de la GGA spécialement adaptée à l'étude des solides et des surfaces. Elle offre une meilleure description des

propriétés d'équilibre des matériaux cristallins et améliore la précision des paramètres structuraux.

I.6.4.5. Potentiel TB-mBJ

Le potentiel TB-mBJ a été proposée par Tran et Blaha en 2009. Il s'agit d'une version modifiée de la fonction de Beck et Johnson. Cette dernière s'est révélée efficace par rapport à des méthodes de calcul plus couramment utilisées telles que LDA et GGA [24].Dans leur article publié le 3 juin 2009 dans Physical Review Letters, Tran et Blaha proposent une version modifiée de la fonction de Beck et Johnson, sous la forme suivante:

$$v_{x,\sigma}^{MBJ}(r) = cv_{x,\sigma}^{BR} + (3c-2)\frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{5}{12}}\sqrt{\frac{2t_\sigma(r)}{\rho_\sigma}} \qquad \textbf{I.3}$$

Avec:

$\rho_\sigma = \sum_{i=1}^{N_\sigma} \left|\psi_{i,\sigma}\right|^2$: Densité électronique.

$t_\sigma(r) = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N_\sigma} \left|\psi_{i,\sigma}^{*}\nabla_{\psi_i\sigma}\right|^2$: Densité d'énergie cinétique.

$v_{X,\sigma}^{MBJ}(r)$: Le potentiel de Becke-Roussel.

I.7. Code de calcul Wien2k

Le progiciel WIEN2k (figure I.9) est un programme informatique écrit en Fortran qui effectue des calculs de mécanique quantique sur des solides périodiques. Il utilise le jeu de bases à potentiel complet (linéarisé) à ondes planes augmentées et orbitales locales [FP-LAPW+lo] pour résoudre les équations de Kohn-Sham de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Peter Blaha et Karlheinz Schwarz, de l'Institut de chimie des matériaux de l'Université technique de Vienne, ont initialement développé WIEN2k. La première version publique du code a été publiée en 1990 [25]. Les versions suivantes ont été WIEN93, WIEN97 et WIEN2k. La dernière version, WIEN2k_23.2, a été publiée en février 2023. Elle a été concédée sous licence à plus de 3400 groupes d'utilisateurs et compte environ 16000 citations sur Google Scholar (Blaha WIEN2k).



Figure I.9: Logo du logiciel Wien2k.

I.7.1. Principales étapes à suivre dans le code WIEN2K

Lors de l'utilisation de ce code, on passe généralement par trois étapes (figure I.10):

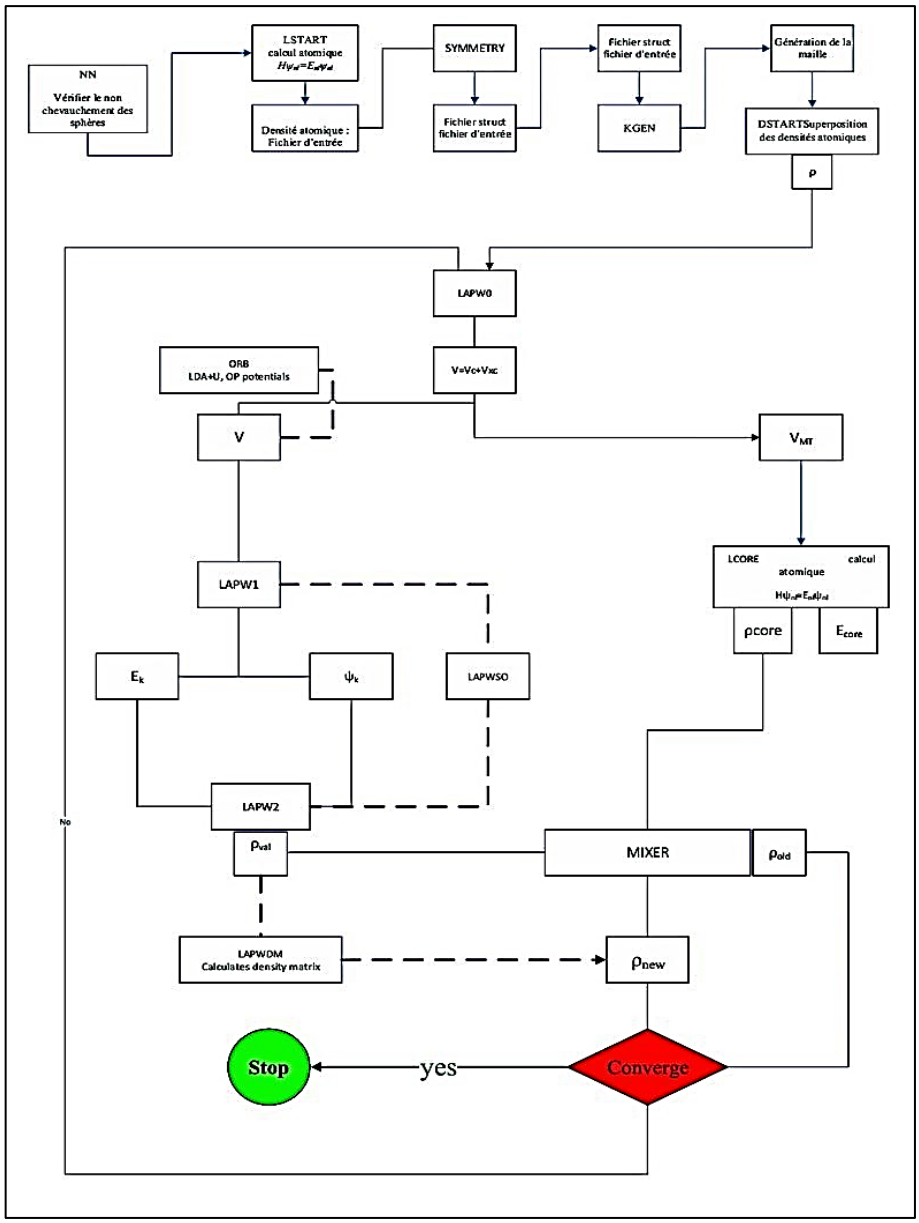


Figure I.10: Etapes du code Wien2k.

I.7.1.1. Initialisation

Une série de sous-programmes est exécutée pour préparer le parcours SCF:

N: un programme qui répertorie les distances entre les voisins les plus proches, ce qui aide à déterminer la valeur du rayon atomique de la sphère (RMT).

SGROUP: un programme qui détermine le groupe spatial de la structure défini dans le fichier CIF.

SYMMETRY: une sous-routine qui répertorie les symétries du groupe spatial de la structure à partir des informations contenues dans le fichier CIF.

LSTART: un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment traiter les différentes orbitales dans le calcul de la structure de bande, par exemple les cas de base avec ou sans orbitales locales.

KGEN: cette sous-routine crée une grille de points K dans la partie irréductible de la première zone de Brillouin (IBZ). Nous spécifions le nombre de points K dans l'ensemble de l'IBZ.

DSTART: Cette sous-routine génère la première sous-routine de densité de charge crystalline (case.clmsum), qui correspond à une densité initiale du champ auto-cohérent (SCF) obtenue par superposition des densités atomiques.

I.7.1.2. Calcul SCF

La partie initialisation a permis de créer toutes les entrées du cycle SCF, puis le processus est lancé et répété jusqu'à ce que la solution converge. Ce cycle se compose de cinq sous-programmes:

LAPW0: est une sous-routine qui calcule la tension totale comme la somme de la tension de Coulomb VC et de la tension d'échange et de liaison VXC.

LAPW1: est une sous-routine qui détermine l'hamiltonien, la matrice d'interférence, les valeurs propres et les vecteurs propres par la méthode du découpage.

LAPW2: est un sous-programme qui calcule les densités électroniques de valence à partir des vecteurs propres, utilise l'état d'énergie, cas.energy et cas.vector, et calcule EF (niveau de Fermi).

LCORE: est une sous-routine qui calcule les états fondamentaux et les densités.

MIXER: est une sous-routine qui mélange les densités de valence et les densités fondamentales pour produire une nouvelle densité qui est utilisée dans l'itération suivante.

I.7.1.3. Étude des propriétés des matériaux

Nous disposons de toutes les données. Après avoir calculé la fonction d'énergie de l'état libre (SCF), nous obtenons l'énergie totale à l'équilibre et les paramètres structurels, qui nous permettent d'examiner les propriétés des matériaux que nous souhaitons étudier.

Après avoir résumé les principales étapes du déroulement ou de l'exécution du code WIEN2K, nous aborderons dans la section suivante les principaux fichiers nécessaires à l'exécution de certains programmes ou les fichiers générés en sortie.

I.8. Origin 2018

Origin est un logiciel propriétaire destiné à la création interactive de graphiques scientifiques et à l'analyse de données (figure I.11). Il est développé par OriginLab Corporation et fonctionne sous Microsoft Windows. Il a inspiré plusieurs clones et alternatives open source indépendante de la plateforme, tels que LabPlot et SciDAVis.

Les fonctionnalités de création de graphiques d'Origin comprennent divers types de tracés en 2D et en 3D.



Figure I.11: Logo d'Origin version 18.

Les analyses de données dans Origin comprennent les statistiques, le traitement du signal, l'ajustement de courbes et l'analyse des pics. L'ajustement de courbes dans Origin est effectué par un ajusteur non linéaire par moindres carrés qui repose sur l'algorithme de Levenberg-Marquardt.

Origin importe des fichiers de données dans divers formats tels que le texte ASCII, Excel, NI TDM, DIADem, NetCDF, SPC, etc. Il exporte également les graphiques vers divers formats de fichiers image tels que JPEG, GIF, EPS, TIFF, etc. Il dispose également d'un outil de requête intégré permettant d'accéder aux données de bases de données via ADO.

I.9. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté une étude bibliographique portant sur les matériaux, les solides cristallins, les semi-conducteurs ainsi que les bases théoriques de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Cette étude a permis de mieux comprendre l'influence de la structure cristalline et des propriétés électroniques sur le comportement des matériaux.

Nous avons également montré que la méthode DFT constitue un outil théorique important pour l'étude des propriétés structurales et électroniques des matériaux. Grâce aux différentes approximations telles que la LDA et la GGA, cette méthode permet d'obtenir des résultats fiables tout en réduisant la complexité des calculs quantiques.

Ces notions théoriques représentent une base essentielle pour l'étude du composé monoclinique $CsIO_3$, dont les propriétés physiques et électroniques seront analysées dans les chapitres suivants.

Références

[1] D. Sholl. **Density Functional Theory: A Practical Introduction**.

[2] D. Neamen. **Semiconductor Physics and Devices**.

[3] **Chemical physics**. Retrieved from CEA: https://www.cea.fr/comprendre/Pages/physique-chimie/essentiel-sur-materiaux.aspx

[4] https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/

[5] C. Kittel. **Introduction to solid state physics**. Wiley (2005).

[6] W.D. Callister Jr. **Materials Science and Engineering: An Introduction**. Materials Science. Wiley (2007).

[7] **Propriétés mécaniques des matériaux: Elasticité et plasticité**. Retrieved from: https://clarolineconnect.univ-lyon1.fr/clarolinepdfplayerbundle/pdf/3112949

[8] **Atome**. Retrieved from wikipedia: https://fr.wikipedia.org/wiki/Atome#

[9] https://www.univ-usto.dz/faculte/fac-chimie/wp-content/uploads/2023/10/cours-classe- des-materiaux-et-polymeres.pdf

[10] https://www.cea.fr/comprendre/Pages/physique-chimie/essentiel-sur-materiaux.aspx

[11] https://fr.wikipedia.org/wiki/Mat%C3%A9riau

[12] https://fr.wikipedia.org/wiki/Mat%C3%A9riau

[13] https://fr.wikipedia.org/wiki/Mat%C3%A9riau

[14] **Bandgap**. Retrieved from wikipedia: https://en.wikipedia.org/wiki/Band_gap#References

[15] S.M. Sze and K.K. Ng. Physics of semiconductor devices. Wiley (2006).

[16] C. Kittel. **Introduction to solid state physics, Semiconductor Physics**. Wiley (2005).

[17] Density Functional Theory – Encyclopaedia Britannica

[18] W. Kohn and L.J. Sham. **Density functional theory, self-consistent equations including exchange and correlation effects**. *Physical Review* (1965).

[19] J. Stephen and C.C. Klippenstein. **Density functional theory**: In A.C. Dimian. Computer aided chemical engineering (1997).

[20] C.C.M. Rindt, S. G.- N. In L. F. Cabeza. **Advances in thermal energy storage systems: Hohenberg-Kohn theorems** (2015).

[21] Kohn-Sham Density Functional Theory – Britannica

[22] W. Kohn and L.J. Sham. **Density functional theory**. *Physical Review* (1965).

[23] J.P. Perdew *et al.* **Generalized gradient approximation made simple**. *Physical Review Letters* (1996).

[24] D. Reyes-Coronado, G. Rodriguez-Gattorno, M.E. Espinosapesqueira, *et al.* **Phase-pure TiO_2 nanoparticles: anatase, brookite and rutile**. *Nanotechnology* 19(14) (2018) 145605. http://doi.org/10.1088/0957-4484/19/14/145605

Chapitre II:

Investigation des propriétés du composé

II.1. Introduction

Le matériau envisagé dans cette étude est le composé orthorhombique $Ag_2BaGeSe_4$. Il a été sujet d'investigation vis-à-vis de ses propriétés structurales, électroniques, et optiques via des calculs *ab initio* en utilisant le code de calcul WIENK [1].

Dans chaque étape des calculs (détaillés ci-dessous), nos résultats ont été comparés d'une part avec les résultats expérimentaux (s'ils existent), et d'autre part avec des résultats théoriques d'autres travaux s'ils existent.

Les propriétés électroniques et optiques ont été investi sans et avec l'introduction du potentiel de Beck-Johnson modifié par Tran et Blaha (TB-mBJ: Tran and Blaha modified Beck-Johnson potential) [2].

II.2. Structure cristallographique du composé $Ag_2BaGeSe_4$

Les positions atomiques du composé $Ag_2BaGeSe_4$ sont regroupées dans le tableau II.1. Nous détaillerons ci-dessous les détails cristallographiques du et les résultats de calculs obtenus pour comparaison.

$Ag_2BaGeSe_4$ cristallise dans le groupe spatial I222 (N°23) du système orthorhombique (groupe ponctuel 222) avec a=7.117Å b=7,316 c=8,316 Å et Z=2 (Tableau II.1). Les positions atomiques sont regroupées dans le tableau II.2. La maille primitive est représentée dans la figure II.1.

Tableau II.1: Paramètres cristallographiques de $Ag_2BaGeSe_4$.

a (A°)	b (Å)	c (Å)	V (Å^3) / Z	Groupe d'espace / N°	Classe cristalline	Réf.
7.117	7.316	8.316	433 / 2	I222 / 23	Orthorhombique	[3]

Tableau II.2: Coordonnées atomiques pour $Ag_2BaGeSe_4$ [3].

Atome	x	y	z
Ag	0.5	0.0	0.2898
Ba	0.5	0.5	0.5
Ge	0.0	0.0	0.5
Se	0.1931	0.1911	0.66051

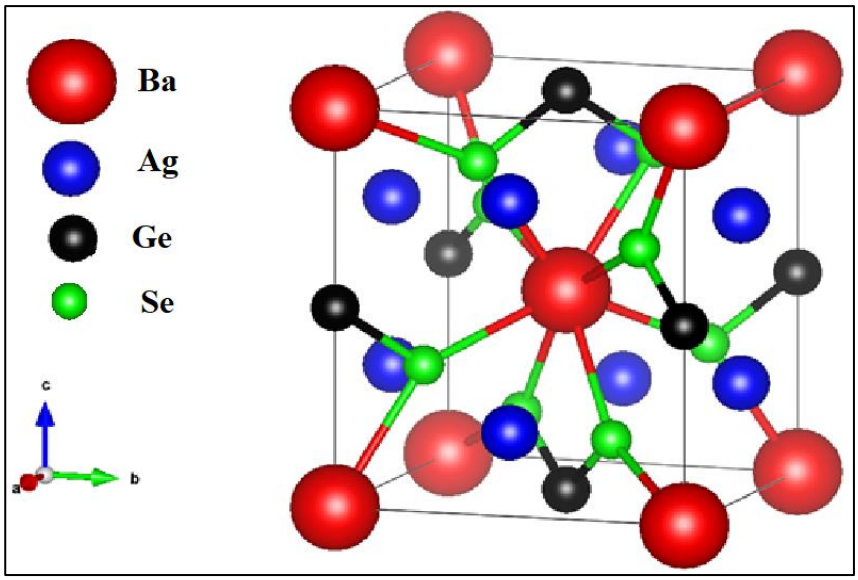


Figure II.1: Maille primitive orthorhombique du composé $Ag_2BaGeSe_4$*.

*Tracé à partir du fichier CIF par le logiciel VESTA [4].

Quant à sa structure, des tétraèdres [$AgSe_4$] fortement distordus, présentant deux longueurs de liaison Ag−Se distinctes (2,626 et 2,855 Å), s'assemblent d'abord par mise en commun de sommets pour former des feuillets bidimensionnels (2D) (Figure II.2a) dans le plan ab. Ensuite, les feuillets bidimensionnels $[AgSe_4]_\infty$ sont reliés par des ligands [$GeSe_4$] isolés pour former une structure en tunnel à cycles de quatre chaînons (4-MR) (Figure II.2b) s'étendant selon l'axe b, les cations Ba étant situés à l'intérieur des tunnels (Figure II.2c). Les ligands [$GeSe_4$] isolés présentent une géométrie quasi régulière, avec des longueurs de liaison Ge−Se identiques (2,37 Å) et trois types d'angles Se−Ge−Se similaires (109,17°, 107,76° et 111,51°), les angles identiques occupant des positions symétriques. Il convient de noter que les cations Ba situés dans les tunnels sont entourés d'atomes de sélénium en coordination 8, formant un polyèdre [$BaSe_8$] avec des distances Ba−Se comprises dans une plage assez étroite (3,41−3,44 Å); ces valeurs sont comparables à celles observées dans d'autres composés apparentés comportant des liaisons Ba−Se, tels que $BaGa_4Se_7$ (3,43−3,86 Å), $Ba_7Sn_3Se_{13}$ (3,18−3,76 Å), Ba_2SnSe_4 (3,20−3,79 Å) et $BaGa_2SnSe_6$ (3,59−3,81 Å). D'un point de vue géométrique, cette configuration peut être décrite soit comme un prisme trigonal à deux sommets coiffés, soit comme une antiprisme tétragonal distordu. Il est intéressant de noter que les polyèdres [$BaSe_8$] sont isolés dans le même tunnel (figure II.2d), mais interconnectés par partage de sommets avec les polyèdres [$BaSe_8$] adjacents pour former une structure tridimensionnelle (figure II.2e) [3].

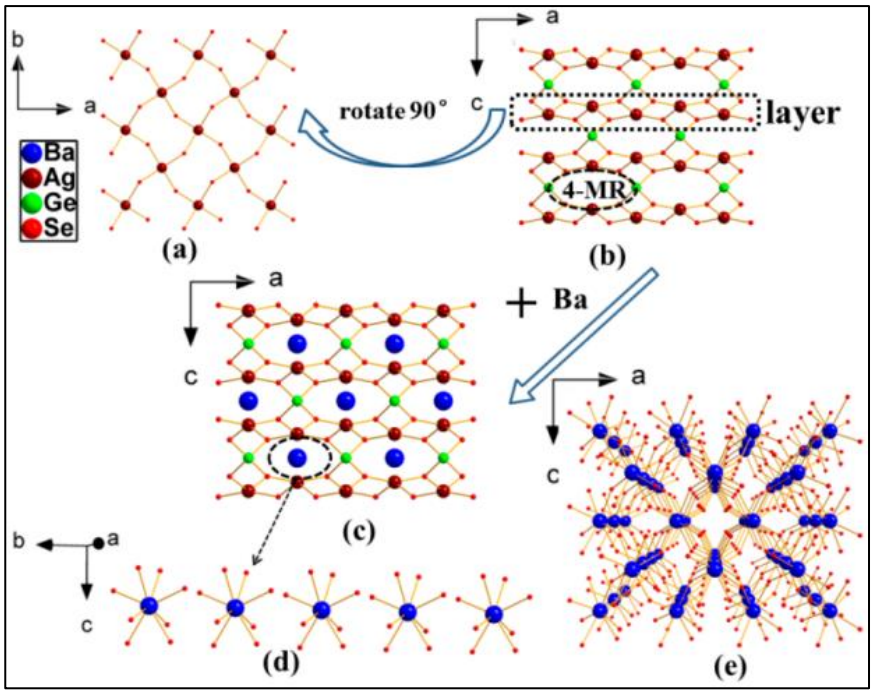


Figure II.2: **(a)** La couche bidimensionnelle (2D) $[AgSe_4]_\infty$ dans $Ag_2BaGeSe_4$. **(b)** Les couches 2D $[AgSe_4]_\infty$ sont reliées par des ligands $[GeSe_4]$ pour former une structure à tunnels à cycles de 4 motifs (4-MR). **(c)** Les cations Ba situés à l'intérieur des tunnels 4-MR. **(d)** Les polyèdres $[BaSe_8]$ sont isolés dans le même tunnel. **(e)** Les polyèdres $[BaSe_8]$ adjacents sont interconnectés par partage de sommets pour former une structure tridimensionnelle (3D) [3].

II.3. Détails et paramètres de calculs

II.3.1. Méthode adoptée

Le lancement de calcul pour notre matériau avec WIEN2K est débuté par l'introduction manuelle d'une densité d'entrée généré par les données suivantes:

- Nombre atomique Z de chaque élément dans le matériau (Ag, Ba, Ge, Se).
- Système cristallin (réseau de Bravais et groupe d'espace).
- Paramètres de la maille (a, b, c, α, β et γ).
- Positions des atomes (x,y,z).

II.3.2. Code WIEN2K

Les calculs effectués avec WIEN2K ont les détails suivants:

- Méthode: FP-LAPW; all electron (full potential-linearized augmented plane waves) [5].

- Approximation: WC-GGA (Wu-Cohen, Generalized Gradient Approximation) [6].
- Potentiel d'échange-corrélation: TB-mBJ (Tran and Blaha modified Becke- Johnson potential) [2, 7].
- Propriétés calculées: structurales, électroniques (structure de bandes, densité d'états (totale et partielle) et densité de charge) et d'optique linéaire (fonction diélectrique $\boldsymbol{\omega}$, coefficient d'absorption $\boldsymbol{I}$, réflectivité $\boldsymbol{R}$, perte d'énergie $\boldsymbol{L}$ et indice de réfraction $\boldsymbol{n}$).
- Théorie: DFT (density functional theory) [8].

II.3.3. Etape de convergence

Avant tout calcul de propriétés, des études de convergence suivit d'optimisation doivent être effectuées. Dans l'étape de convergence, le critère le plus important est la variation relative de l'énergie totale en fonction des paramètres de calcul:

- **Méthode FP-LAPW (WIEN2K):**

Les valeurs adoptées des paramètres de calculs sont regroupées dans le tableau II.3. Pour le paramètre $\boldsymbol{R_{MT}.K_{max}}$, il est pris égal à 7.

Tableau II.3: Etats de valence et rayons Muffin-Tin $\boldsymbol{R_{MT}}$des éléments constitutifs de $Ag_2BaGeSe_4$ et les grilles utilisées.

Elément	Etat de valence	R_{MT}(Bohr)	Grille (WC-GGA)
Ag	$4d^{10}4p^65s^1$	2	8x8x8[a] 12x12x12[b]
Ba	$4d^{10}5s^25p^66s^2$	2.5	
Ge	$3d^{10}4s^24p^2$	2	
Se	$3d^{10}4s^24p^4$	2	

[a] Propriétés structurales et électroniques.
[b] Propriétés optiques.

II.3.4. Etape d'optimisation

L'étape d'optimisation sert à relaxer la structure. Une structure optimisée correspond à une énergie totale minimale, avec des atomes relaxés dans un environnement équilibré traduit par des forces résultantes minimales.

Pour notre composé; sa structure quadratique nécessite l'optimisation du volume ensuite celle du taux c/a. les résultats d'optimisation obtenus sont illustrés dans la figure II.3.

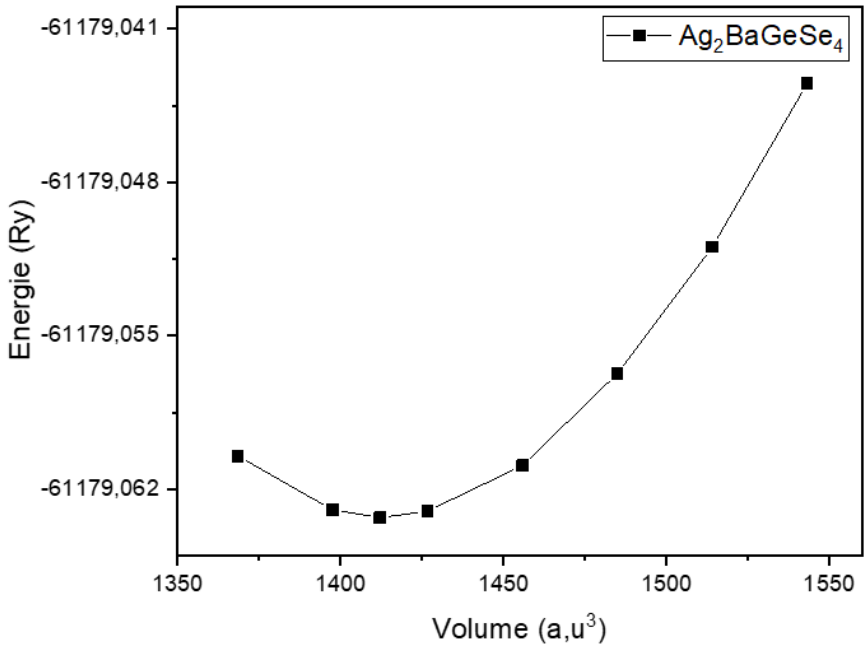


Figure II.3: Optimisation du volume pour $Ag_2BaGeSe_4$.

Les paramètres cristallographiques obtenus après optimisation du volume (figure II.3) sont utilisés pour optimiser les rapport b/a puis c/a. Et ceux obtenus après optimisation de c/a sont utilisés pour calculer les propriétés étudiées.

II.4. Calculs des propriétés structurales

Les paramètres de maille **a**, **b** et **c** et les positions atomiques sont calculés et les résultats sont regroupés dans le tableau II.4.

Les positions suivantes sont attribuées aux éléments constitutifs du composé étudié [3]:

- Ag (0.5;0;z).
- Ba (0.5;0.5;0.5).
- Ge (0;0;0.5).
- Se (x;y;z).

Tableau II.4: Paramètres de maille théoriques et expérimentaux pour le composé $Ag_2BaGeSe_4$.

$Ag_2BaGeSe_4$	Exp. [3]	Nos calculs (WC-GGA)	Ecart (%)
a (Å)	7.117	7.0369	-1.12
b (Å)	7.316	7.1613	-2.11
c (Å)	8.316	8.3046	-0.14
V(Å^3)	433	418.5	-3.35

Des résultats rapportés dans le tableau II.4, on remarque que les valeurs de **a**, **b** et **c** sont estimés avec des écarts entre 0.14 et 2.11%. Ces résultats sont en accord avec la tendance générale de l'approximation de la GGA (FP-LAPW) qui sous-estime les paramètres structuraux [9]. Par conséquent, le volume est estimé avec un écart de -3.35%. Ces écarts sont considérés acceptables.

II.5. Calculs des propriétés électroniques

Les structures électroniques de notre composé ont été calculées par l'approximation WC-GGA (la méthode FP-LAPW), à savoir:

- Structures de bandes.
- Densités électroniques; partielles (PDOS) et totales (DOS).
- Densité des états.

Le but principal est de connaitre la nature des liaisons entre les atomes.

II.5.1. Structures de bandes

La figure II.5 reflète les énergies des structures de bande calculées aux points de hautes symétries dans la zone de Brouillon (BZ) sans et avec TB-mBJ.

On distingue deux zones: la bande de conduction (BC) qui correspond aux énergies positives, et la bande de valence (BV) correspondant aux énergies négatives. Cette dernière se compose d'une couche interne (énergies faibles loin du niveau de fermi; à 0 eV) et d'une couche externe (au voisinage du niveau de fermi).

L'aboutissement suivant est à illustrer:

- Sans TB-mBJ, aucun gap n'est attribué au composé $Ag_2BaGeSe_4$, on dit qu'il a un comportement métallique (figure II.4).
- Avec TB-mBJ, un gap **direct** de **1.007 eV** est attribué au composé $Ag_2BaGeSe_4$ au point Z (figure II.5).

Les résultats de calcul des structures de bande sont repris dans le tableau II.5, où une comparaison avec des résultats expérimentaux et/ou théoriques est faite.

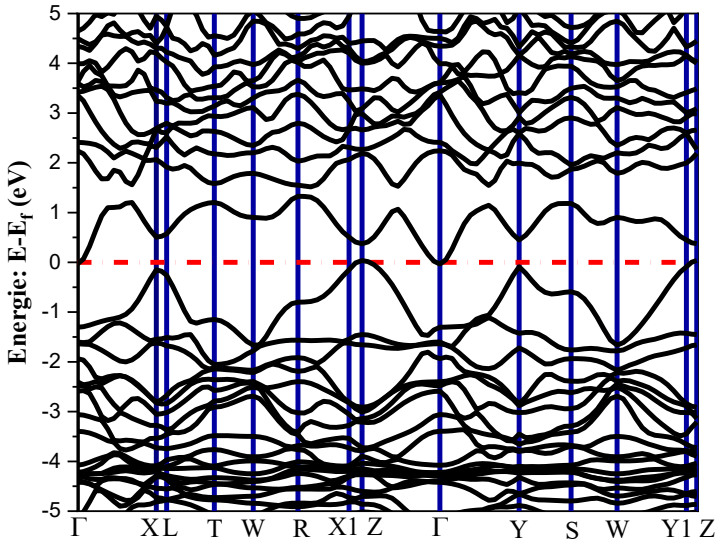


Figure II.4: Structure de bandes calculée pour $Ag_2BaGeSe_4$ sans TB-mBJ.

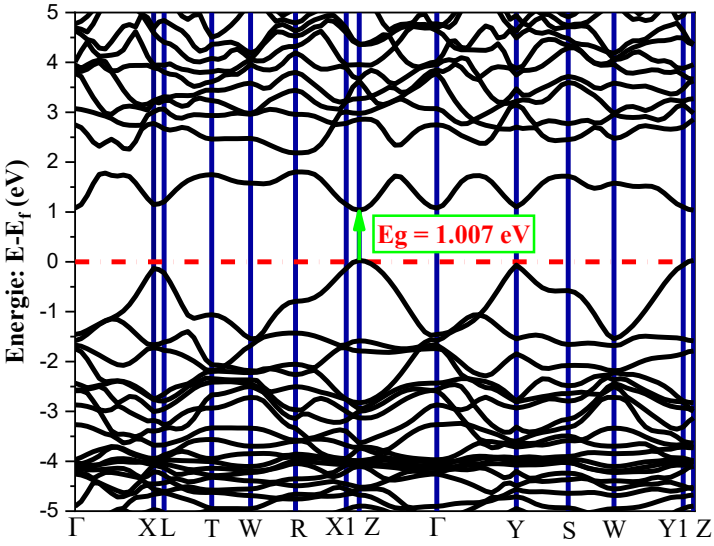


Figure II.5: Structure de bandes calculée pour $Ag_2BaGeSe_4$ avec TB-mBJ.

Tableau II.5: Résultats relatifs aux structures de bandes de $Ag_2BaGeSe_4$.

Méthode WC-GGA	Gap électronique					
	Nature	Valeur (eV)			Exp. (eV)	Ecart (%)
		Min. BC	Max. BV	Gap		
Sans TB-mBJ	/	-0.03308	0.03715	**0.00**	1.57 [3]	-100
Avec TB-mBJ	D en Z	0.02924	1.03581	**1.007**		**-30.86**
Théorie [3]	D en Z			0.692		-55.92

D: direct. Signe (-): sous-estimation.
I: indirect. Signe (+): surestimation.

Il est bien connu que la TB-mBJ donne une très bonne estimation de la bande interdite (gap) des solides comme il est le cas pour la méthode GW et de la fonctionnelle hybride HSE (implémentés dans le code CASTEP) mais avec un coût moindre [10-13]. Donc,

notre valeur estimée du gap ne devrait pas trop s'écarter de la valeur expérimentale réelle pour notre matériau.

La valeur que nous avons obtenu pour notre composé avec TB-mBJ est supérieure à celle obtenue par Nian *et al.* [3]. Elle est aussi plus proche de la valeur expérimentale de 1.57 eV. Pour les matériaux chalcopyrites ONL commercialisés: $AgGaQ_2$ (Q=S,Se) et $ZnGeP_2$ [14], les valeurs sont comparables ce qui garantit à ce matériau un domaine de transparence large et un seuil d'endommagement acceptable par rapport aux chalcopyrites mentionnés. Ceci est dû à l'existence de corrélation entre la valeur du gap et le seuil d'endommagement optique [14].

II.5.2. Densité des états

Les comportements optiques des matériaux sont étroitement liés aux transitions électroniques à partir des bandes de valence (BV) vers les bandes de conduction (BC), nous présentons alors les densités d'états (DOS) pour identifier les caractéristiques (structures) des états électroniques.

Nous postons dans les figures II.6 et II.7 les densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) calculées pour chaque atome sans et avec TB-mBJ respectivement. Le niveau de Fermi se dresse à 0 eV.

Comme illustré dans ces figures, généralement, les bandes sont étroites et relativement intenses dans la couche interne de la (BV) mais moyennement intenses et larges à proximité du niveau de fermi. Dans la (BC), les bandes sont plus larges et relativement d'intensités faibles.

Une analyse plus profonde des densités d'états exhale les remarques suivantes:

- **Pour les DOS totales**

Dans la (BV), inférieurement au niveau de Fermi, elle consiste de bandes dû essentiellement aux états localisés non liants de **Ag-3d** et de **Se-4p**. Le bas de la (BC)est dérivé essentiellement des états de **Ge-3s** et **Se-4p**. De ce fait, la bande interdite optique dépend essentiellement des unités de $[AgSe_4]$ et $[M^{IV}Se_4]$, M=Ge.

Les détails mentionnés sur les densités d'états du sélénide sujet de ce travail doivent être confirmé par les résultats de calcul des densités de charges.

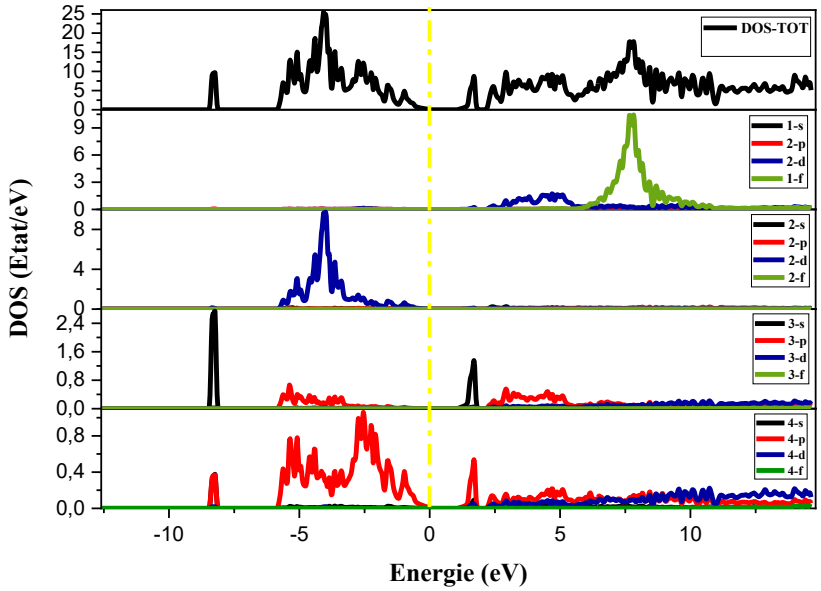


Figure II.6: Densité des états totale et partielle calculés pour Ag_2BaSe_4Ge sans TB-mBJ (1: Ba, 2: Ag, 3: Ge, 4: Se).

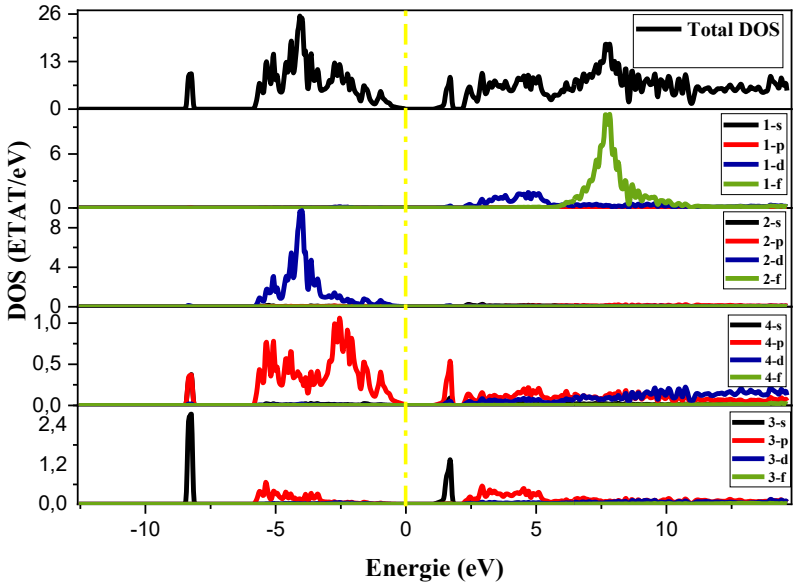


Figure II.7: Densité des états totale et partielle calculés pour $Ag_2BaGeSe_4$ avec TB-mBJ (1: Ba, 2: Ag, 3: Ge, 4: Se).

II.5.3. Densité de charge

La densité de charge électronique nous montre la nature des liaisons dans les composés, si elles sont à caractère ionique, covalent ou même mixte.

Le calcul des densités de charge a abouti aux résultats interprétés dans la figure II.8. Chaque projection traduit les contours de la densité de charge sur un plan contenant les quatre atomes Ag, Ba, Ge et Se.

Pour les densités de charge de $Ag_2BaGeSe_4$, les remarques suivantes sont soulignées:

- Autours des atomes Se et Ge, les contours sont bien déformés, impliquant ainsi un caractère covalent pour la liaison Se-Ge.
- La symétrie est presque sphérique autour du métal Ag avec une déviation très légère vers l'atome de Ge ce qui indique que la liaison Ag-Ge est majoritairement ionique avec une très faible tendance covalente.
- L'atome de Ba a un contour bien sphérique ce qui indique un caractère totalement ionique.

Les résultats obtenus de l'analyse des densités sont en bon accord avec ceux dégagés des densités d'états.

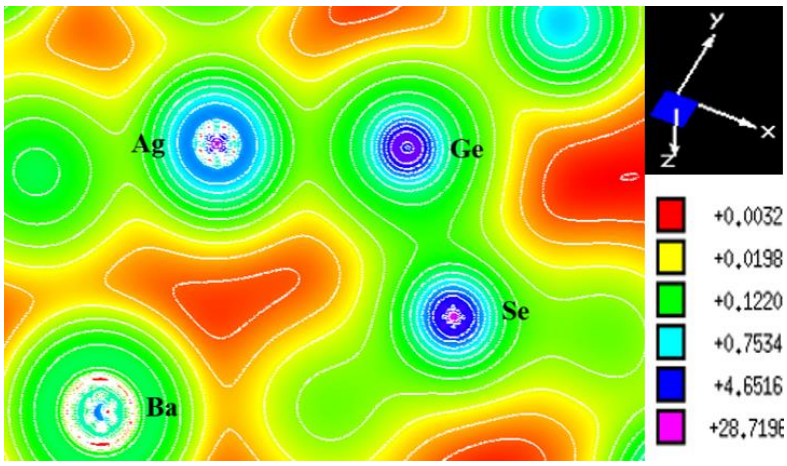


Figure II.8: Densité de charge calculée pour Ag_2BaSe_4Ge dans un plan contenant les atomes Ag, Ba, Ge et Se.

II.6. Propriétés d'optique linéaire

II.6.1. Fonction diélectrique

La constante diélectrique $\varepsilon(\omega)$ est la pièce maitresse pour l'exploitation et l'interprétation des propriétés optique linéaire des matériaux. Elle est une fonction complexe avec une partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et une partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$.

La partie imaginaire de la fonction diélectrique est calculée à partir des probabilités de transitions électroniques entre bande de valence et bande de conduction. Sa formule est donnée par l'équation suivante [15]:

$$\varepsilon_2(\omega)=(Ve^2/2\hbar\pi m^2\omega^2)\int d_3k\sum|<\mathbf{k}n|\mathbf{p}|\mathbf{k}n'>|^2 x f(\mathbf{k}n)(1-f(\mathbf{k}n'))\delta(E_{\mathbf{k}n}-E_{\mathbf{k}n'}-\hbar\omega) \quad \text{(II.1)}$$

Avec:

- V : volume de la maille conventionnelle.

- e : charge de l'électron.
- m : masse de l'électron.
- $\hbar\omega$: énergie du photon incident.
- $f(\mathbf{k}n)$: distribution de Fermi-Dirac.
- **p** : opérateur du moment cinétique.
- **k***n* : fonction d'onde.

Pour la partie réelle, le calcul se fait par la relation suivante [16-18]:

$$\varepsilon_1(\omega)=1+(2/\pi)\int\{[\varepsilon_2(\omega).\omega\ '.d\omega']/[\omega'^2-\omega^2]\} \qquad \text{(II.2)}$$

Les calculs effectués sur la fonction diélectrique (partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$) ont aboutis aux résultats illustrés dans la figures II.9 et II.10 sans et avec TB-mBJ, respectivement. Les pics dans la partie imaginaire de la fonction diélectrique correspondent aux transitions électroniques entre BV et BC.

D'après les résultats que nous avons obtenus, notre matériau présente des piques majeurs positionnés aux alentours de 2-6 eV correspondent aux transitions électroniques des états**Ag-5s** (BV)vers les états **Ge-4s** (BC). Les transitions des états **Se-4p**(BV)vers les états **Se-4p** (BC) peuvent aussi y participer.

II.6.2. Indices de réfraction statique

Les indices de réfraction statique n_0 et n_e sont calculés à partir de la partie réelle de la fonction diélectrique à $\varepsilon_1(0)$, c'est sa quantité la plus importante. Le tableau II.6 présente leurs valeurs.

Tableau II.6: Indices de réfraction statique ordinaire n_o et extraordinaire n_e calculés pour $Ag_2BaGeSe_4$.

$Ag_2BaGeSe_4$	n_o , n_e	$\varepsilon_1(0)$
Sans TB-mBJ	2.91, 2.63	8.49(xx), 6.91(zz)
Avec TB-mBJ	2.45, 2.26	5.99(xx), 5.92(zz)

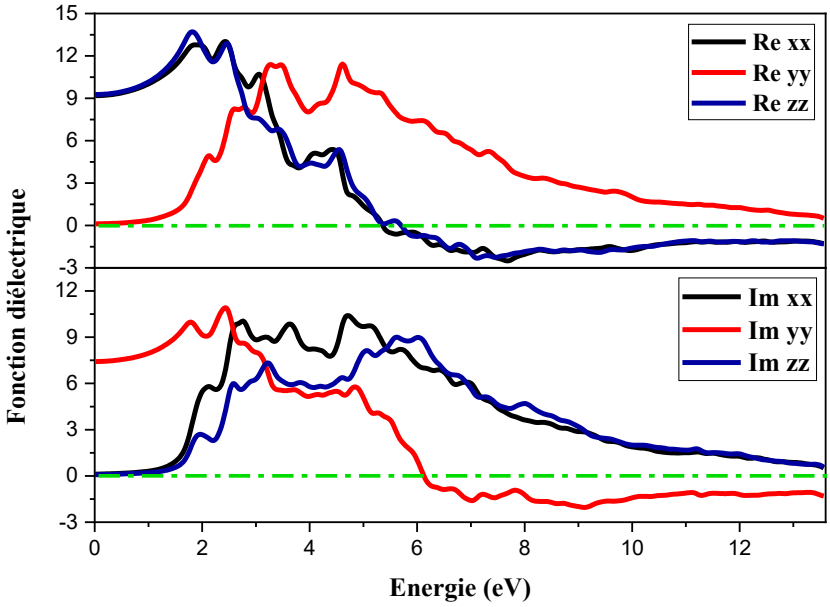


Figure II.9: Parties réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique calculées pour $Ag_2BaGeSe_4$ sans TB-mBJ.

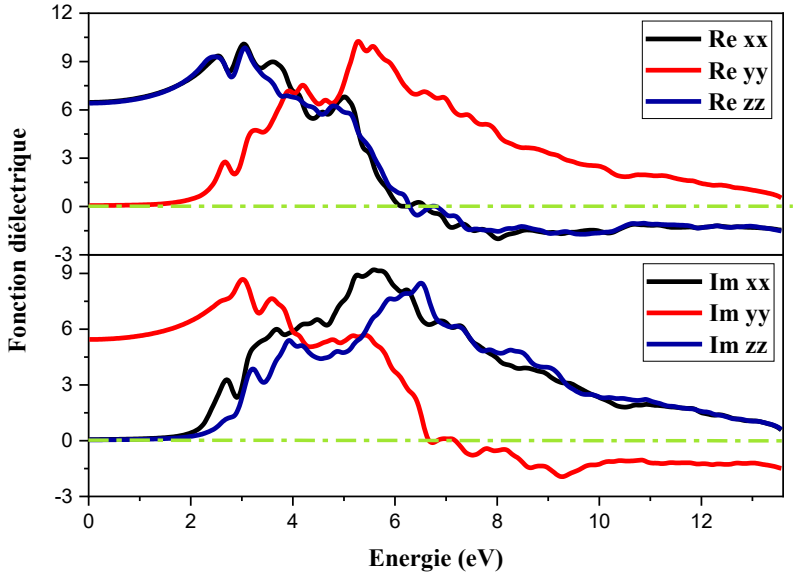


Figure II.10: Parties réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ et la fonction diélectrique calculées pour $Ag_2BaGeSe_4$ avec TB-mBJ.

II.6.3. Autres propriétés d'optique linéaire

Toutes les autres propriétés peuvent être recalculées à partir des deux parties réelle et imaginaires de la fonction diélectrique:

- Absorption ***I(ω)***: Pour l'estimation du gap optique.
- Réflectivité ***R(ω)***.
- Perte d'énergie (*energy loss*) ***L(ω)***: Décrit l'énergie d'un électron accéléré qui

traverse le cristal.

- Indice de réfraction ***n(ω)***.

Les équations II.3 à II.6 ci-dessous permettent le calcul de ces propriétés.

$$\boldsymbol{I(\omega)} = \sqrt{2}\omega.[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega)+\varepsilon_2^2(\omega)}-\varepsilon_1(\omega)]^{1/2} \quad \text{(II.3)}$$

$$\boldsymbol{R(\omega)} = [(\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1)/(\sqrt{\varepsilon(\omega)}+ 1)]^2 \quad \text{(II.4)}$$

$$\boldsymbol{L(\omega)} = \varepsilon_2(\omega)/(\varepsilon^2(\omega)+\varepsilon_2^2(\omega)) \quad \text{(II.5)}$$

$$\boldsymbol{n(\omega)} = (1/\sqrt{2}).[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega)+ \varepsilon_2^2(\omega)}+\varepsilon_1(\omega)]^{1/2} \quad \text{(II.6)}$$

Les résultats de calculobtenuspourcesparamètressontillustrésdanslesfiguresII.11et II.12 sans et avec TB-mBJ respectivement.

Dans le graphe de la perte d'énergie ***L(ω)***, le premier pique correspond à la fréquence plasma $\omega_p$où on constate une réduction brutale de la réflectivité ***R(ω)***. D'autres piques intenses sont aussi présents au-dessus de 10 eV. Les valeurs d'énergie du photon incident qui correspondent à ces piques caractéristiques sont groupées dans le tableau II.7.

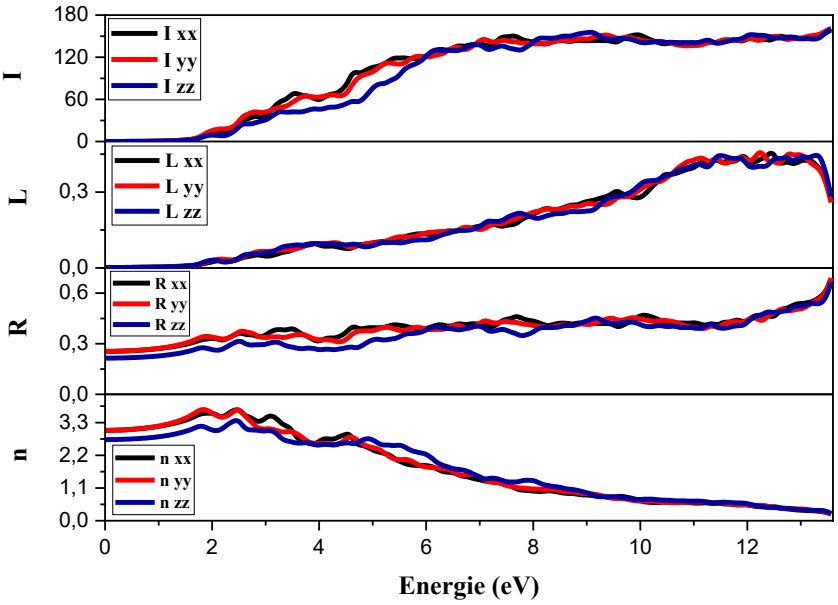


Figure II.11: Propriétés optiques calculées pour $Ag_2BaGeSe_4$ en fonction de l'énergie du photon incident (eV): coefficient d'absorption ***I*** (10^4/cm), réflectivité ***R***, perte d'énergie ***L*** et indice de réfraction ***n*** sans TB-mBJ.

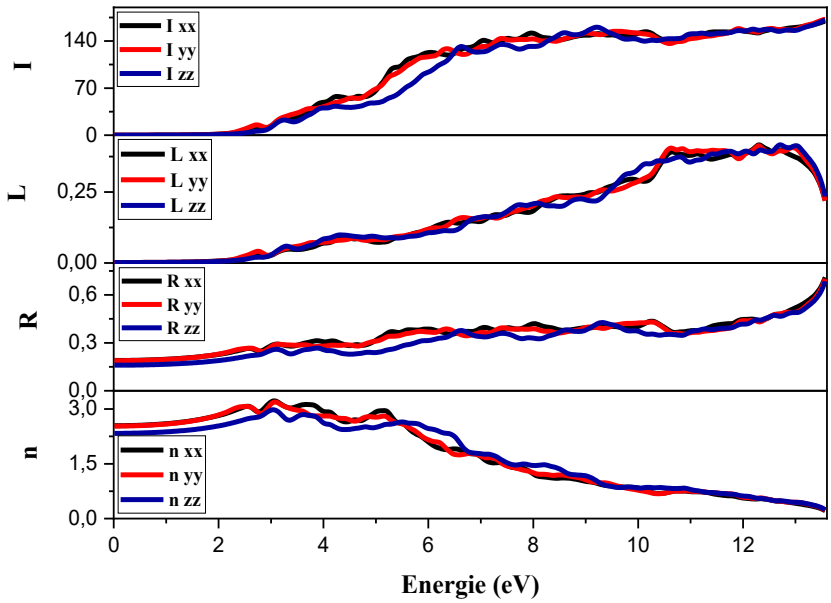


Figure II.12: Propriétés optiques calculées pour $Ag_2BaGeSe_4$ en fonction de l'énergie du photon incident (eV): coefficient d'absorption ***I*** (10^4/cm), réflectivité ***R***, perte d'énergie ***L*** et indice de réfraction avec TB-mBJ.

Tableau II.7: Perte d'énergie $L(\omega)$ calculée pour $Ag_2BaGeSe_4$ ($x10^4$/cm).

$Ag_2BaGeSe_4$	**Perte d'énergie $L(\omega)$à ω_p ($x10^4$/cm)**	
	$L(\omega_p)_{XX}$ (eV)	**$L(\omega_p)_{ZZ}$ (eV)**
Sans TB-mBJ	0.43 (12.39)	0.44 (12.88)
Avec TB-mBJ	0.40 (12.13)	0.43 (12.78)

A partir des spectres d'absorption ***I(ω)*** on peut tirer les valeurs des gaps optiques de notre sélénite. Les valeurs pour les deux composantes sont représentées dans le tableau II.8.

Tableau II.8: Gap optique (énergie à ***I(0)***) des composés $Ag_2BaGeSe_4$.

Ag_2BaSe_4Ge	**Energie à I_0≡Gap optique (eV)**	
	E[I(0)xx]	***E[I(0)zz]***
Sans TB-mBJ	0.775	0.884
Avec TB-mBJ	1.483	1.673

La biréfringence du composé étudié est illustrée dans la figure II.13. La biréfringence à 1064 nm est illustrée dans la figure II.14. Sa valeur à la limite statique, et aussi sa valeur maximale sont indiquées dans le tableau II.9.

La biréfringence n_0-n_e nous renseigne sur la nature du matériau (uniaxe ou biaxe, positif

ou négatif). Du graphe de dispersion des indices de réfraction, notre matériau est uniaxe positif (n_0-n_e>0) au début du spectre jusqu'à 4 (4.5) eV puis il devient uniaxe négatif sur la majorité restante des spectres. On constate aussi une zone réduite où il y a un comportement biaxial entre 4 et 5 eV.

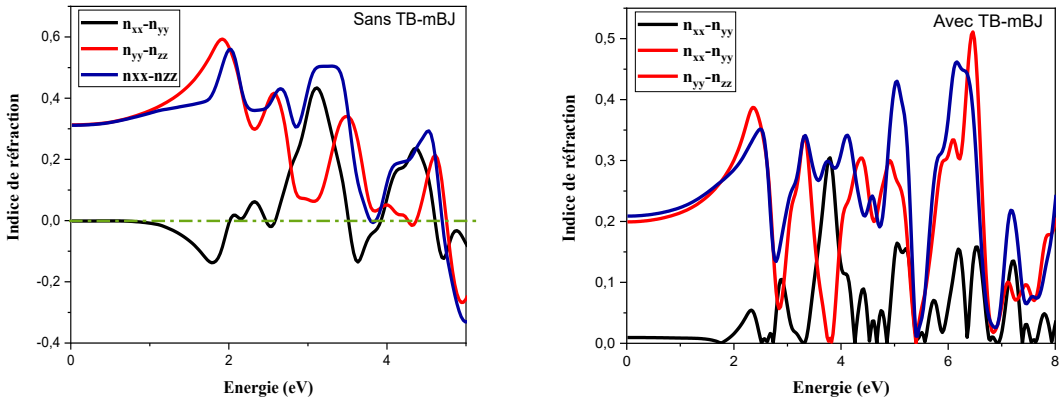


Figure II.13: Biréfringence calculée pour le composé $Ag_2BaGeSe_4$ sans et avec TB-mBJ.

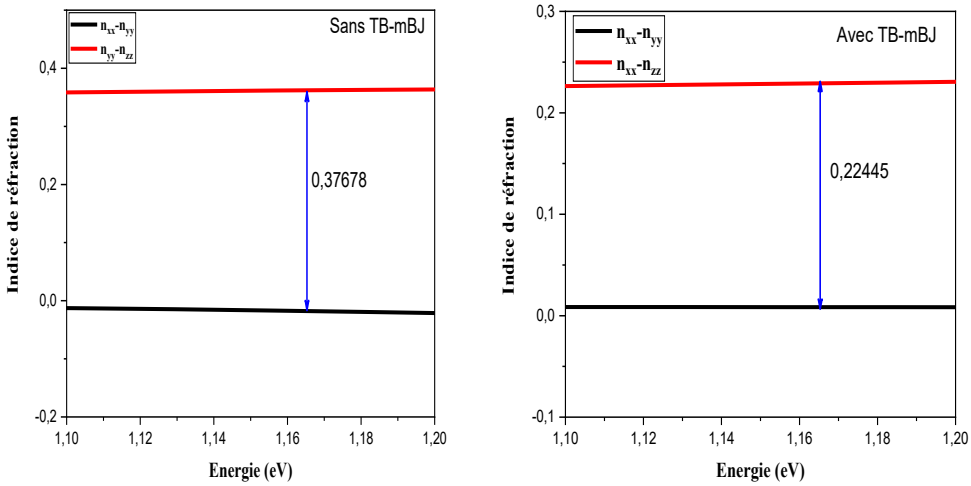


Figure II.14: Biréfringence de $Ag_2BaGeSe_4$ à @1064 nm sans et avec TB-mBJ.

Tableau II.9: Valeurs de la biréfringence (n_0-n_e) du composé $Ag_2BaGeSe_4$.

Ag_2BaSe_4Ge	Biréfringence n_0-n_e		
	À la limite statique	**Valeur max (énergie en eV)**	**@1064nm**
Sans TB-mBJ	0.285	0.654 (2.381eV)	0.3159
Avec TB-mBJ	0.187	0.368 (3.714eV)	0.1997

Concernant la valeur maximale de biréfringence pour notre matériau, on remarque à partir des valeurs rapportées (tableau II.8) que les grandes valeurs se situent à des énergies plus faibles alors que les valeurs moins importantes se situent à des énergies

moins faibles. Cela signifie que plus la valeur max de biréfringence augmente plus elle sera à une énergie moindre.

II.7. Conclusion

L'étude du composé $Ag_2BaGeSe_4$ nous a permis de tirer les conclusions suivantes:

- La méthode utilisés FP-LAPW est adéquate car les écarts dans les paramètres structuraux sont faibles donc acceptables.
- Les propriétés électroniques investies ont révélé que notre matériau est un semi-conducteur et la valeur obtenue avec TB-mBJ est très proche de la valeur expérimentale rapportée dans la littérature.
- Les liaisons dans notre structure sont majoritairement covalentes avec une légère tendance ionique.
- Les valeurs du gap optique calculées sont comparables aux valeurs du gap électronique et expérimental.
- La biréfringence de notre chalcogénure est plus ou moins comparable à d'autres matériaux semi-conducteurs.

Références

[1]: P. Blaha; K. Schwarz; F. Tran; Robert Laskowski; G.K.H. Madsen; L.D. Marks. **WIEN2K: An APW+lo program for calculating crystal properties.** J. Chem. Phys. 152, 074101 (2020). https://doi.org/10.1063/1.5143061

[2]: F. Tran, P. Blaha. **Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential**. *Phys. Rev. Lett.* 102(22) (2009) 226401-1-4. https://doi.10.1103/PhysRevLett.102.226401

[3]: L. Nian, K. Wu, G. He, Z. Yang, S. Pan. **Effect of element substitution on structural transformation and optical performances in $I_2BaM^{IV}Q_4$ (I=Li, Na, Cu, and Ag; M^{IV}= Si, Ge, and Sn; Q = S and Se)**. *Inorg. Chem*. (2018) A-I. https://doi.10.1021/acs.inorgchem.8b00220

[4]: K. Momma, F. Izumi. **VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data**. *J. Appl. Cryst.* 44 (2011) 1272-1276. VESTA: Visualization for Electronic and Structural Analysis. Ver.3.4.2. (2017). https://doi.10.1107/S0021889811038970

[5]: J.C. Slater. **Wave functions in a periodic potential**. *Phys. Rev.* 51 (1937) 846. https://doi.org/10.1103/PhysRev.51.846

[6]: K.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* 77(18) (1996) 3865.

[7]: K. Schwarz, P. Blaha, G.K.H. Madsen. *Computer Physics Communications* 147 (2002) 71.

[8]: P. Hohenberg, W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. Phys. Rev. 136(3B) (1964) B864-B871. https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864

[9]: B. Lagoun, B. Bentria, I.K. Lefkaier. **Ab initio calculation of structural, electronic, and optical properties of $Hg(IO_3)_2$**. *Physica B* 433 (2014) 117-121. https://doi.10.1016/j.physb.2013.10.034

[10]: J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, K. Burke. **Workhorse semilocal density functional for condensed matter physics and quantum chemistry**. *Phys. Rev. Lett.* 103(2) (2009) 039902-1-4. https://doi.10.1103/PhysRevLett.103.026403

[11]: R. Abt, C. Ambrosch-Draxl, P. Knoll. **Optical response of high temperature superconductors by full potential LAPW band structure calculations**. *Physica B* 194-196 (1994) 1451-1452. https://doi.10.1016/0921-4526(94)91225-4

[12]: C. Ambrosch-Draxl, J. O. Sofo. **Linear optical properties of solids within the**

full-potential linearized augmented planewave method. *Comput. Phys. Commun.* 175(1) (2006) 1-14. https://doi.10.1016/j.cpc.2006.03.005

[13]: D. J. Singh. *Phys. Rev.* B 82 (2010) 205102.

[14]: O. Madelung. **Semiconductors: Data Handbook**. 3rd ed. Springer. Berlin (2004).

[15]: S. Saha, T.P. Sinha. **Electronic structure, chemical bonding, and optical properties of paraelectric $BaTiO_3$**. *Physical Review B* 62(13) (2000) 8828-8834. https://doi.10.1103/PhysRevB.62.8828

[16]: H.A. Kramers. **The law of dispersion and Bohr's theory of spectra**. *Nature* 113(2845) (1924)673-674. https://doi.10.1038/113673a0

[17]: H.A. Kramers. **The quantum theory of dispersion**. *Nature* 114(2845)(1924) 310-311. https://doi.10.1038/114310b0

[18]: R. DEL. Kronig. **On the theory of dispersion of x-rays**. *J.Opt.Soc.America* 12(6)(1926)547-557. https://doi.10.1364/JOSA.12.000547

Conclusion générale

Conclusion générale

Cette étude s'inscrit dans le cadre de l'investigation théorique des propriétés structurales, électroniques et optiques des matériaux semi-conducteurs, en particulier le chalcogénure orthorhombique $Ag_2BaGeSe_4$ [1]. L'objectif principal de ce travail réside dans la compréhension approfondie du comportement physique et chimique de ce matériau fonctionnel à travers l'application des méthodes quantiques basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [2]. La recherche bibliographique a permis de poser les fondements théoriques des solides cristallins, d'analyser la classification des matériaux ainsi que le rôle central de la structure de bandes d'énergie dans la distinction entre conducteurs, isolants et semi-conducteurs [3]. En outre, l'analyse du formalisme de la DFT, combiné aux approximations d'échange et de corrélation telles que la LDA, la GGA [4] et le potentiel modifiant de Becke-Johnson (TB-mBJ) [5], a mis en évidence l'efficacité des calculs ab initio pour prédire avec précision les caractéristiques fondamentales des solides avant toute réalisation expérimentale.

Sur le plan structural, l'optimisation géométrique effectuée via le code de calcul WIEN2k [6] utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) avec l'approximation WC-GGA [8] a fourni des paramètres de maille (a, b, c) et un volume de cellule en très bon accord avec les données expérimentales disponibles dans la littérature [7]. La structure cristalline se caractérise par des réseaux bidimensionnels de tétraèdres [$AgSe_4$] connectés par des motifs isolés [$GeSe_4$] formateurs de tunnels, dans lesquels se logent les cations de baryum [7]. Les légers écarts observés entre les valeurs calculées et expérimentales confirment la fiabilité et la précision de la méthodologie adoptée pour relaxer la structure du composé $Ag_2BaGeSe_4$ [6, 8].

L'étude des propriétés électroniques a révélé l'importance cruciale de l'utilisation du potentiel d'échange-corrélation TB-mBJ [5]. Alors que l'approximation standard prévoit un comportement métallisant sans bande interdite, l'introduction de TB-mBJ permet de corriger la sous-estimation du gap et d'attribuer au matériau un gap électronique direct de 1.007 eV situé au point de haute symétrie Z [5, 6]. Cette valeur se rapproche de manière significative de la valeur expérimentale de 1.57 eV [7]. L'analyse des densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS), couplée aux cartes de densité de charge électronique, a permis de déterminer la nature des liaisons chimiques au sein de la

maille : la liaison Ge-Se présente un caractère fortement covalent, tandis que les liaisons impliquant l'argent et le baryum manifestent une dominance ionique marquée [6, 7].

En ce qui concerne les propriétés d'optique linéaire, les calculs de la fonction diélectrique complexe ε(ω), de l'indice de réfraction n(ω), du coefficient d'absorption I(ω) et de la biréfringence ont confirmé le potentiel applicatif élevé du composé $Ag_2BaGeSe_4$ [6]. Le spectre d'absorption montre un gap optique cohérent avec la bande interdite électronique calculée [5, 6]. De plus, l'analyse de la dispersion des indices de réfraction met en évidence un comportement uniaxe positif dans le domaine des faibles énergies, passant à un caractère uniaxe négatif dans la zone des hautes énergies, avec des valeurs de biréfringence significatives, notamment à la longueur d'onde de 1064 nm [7]. L'ensemble de ces résultats confirme que le composé $Ag_2BaGeSe_4$ constitue un candidat prometteur pour des applications en optoélectronique et en optique non linéaire [6, 7].

Références

[1]: D. Sholl. Density functional theory: A practical introduction. Wiley (2011).

[2]: D. Neamen. Semiconductor. Physics and Devices. McGraw-Hill (2012).

[3]: C. Kittel. Introduction to solid state physics, 8th ed. Wiley (2005).

[4]: W. Kohn and L.J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. Physical Review 140 (1965) A1133.

[5]: F. Tran and P. Blaha. Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential. Physical Review Letters 102 (2009) 226401.

[6]: P. Blaha, K. Schwarz, F. Tran, R. Laskowski, G.K.H. Madsen, and L.D. Marks. WIEN2k: An APW+lo program for calculating crystal properties. The Journal of Chemical Physics 152 (2020) 074101.

[7]: L. Nian, K. Wu, G. He, Z. Yang, and S. Pan. Effect of element substitution on structural transformation and optical performances in $I_2BaM^{IV}Q_4$. Inorganic Chemistry 57 1 (2018) 373–1382.

[8]: Z. Wu and R.E. Cohen. More accurate generalized gradient approximation for solids. Physical Review B 73 (2006) 235116.

عنوان المذكرة: دراسة بواسطة FP-LAPW للخصائص الخطية لمركب Ag_2BaSe_4Ge

اللقب: رخرور **الإسم :**أسامة **المؤطر :**د.صوراية بلحاج

ملخص: لقد أجرينا حسابات أولية عن الخواص التركيبية و الإلكترونية لمركب Ag_2BaSe_4Ge الهدف من هذه الدراسة هو تحديد فجوة هذا أشباه الموصلات، وهو مثير للاهتمام فيالتطبيقاتالإلكترونيةالبصرية.تم إجراء الحساب باستخدام الطريقة الخطية لإجمالي الموجات المستوية المعززة المحتملة (FP-LAPW) المطبقة في كود Wien2k، في إطارنظرية الكثافة الوظيفية (DFT) باستخدام تقريب واستخدام إمكاناتBecke-Johnson المعدلة (WC-GGA) و (TB-mBJ).
النتائج التي تم الحصول عليها تتفق مع النتائج التجريبية.تم حساب بنية النطاق الإلكتروني والكثافة الجزئية والكلية للحالات.

كلمات مفتاحية: الحسابات الأولية ، FP-LAPW، DFT، WC-GGA، البنية الإلكترونية، فجوة النطاق، كثافة الحالات، أشباه الموصلات II-VI.

Memory title: FP-LAPW exploration of linear properties of the compound Ag_2BaSe_4Ge.

Name: RAKHROUR **First name:Oussama** **Directed by: Dr. Soraya BELHADJ**

Abstract: We had performed ab-initio calculations on structural and electronic properties of $Ag_2BaGeSe_4$ compound. The objective of this study is to determine the gap of this semiconductor, it is interesting in optoelectronic applications. The calculation was carried outusing the linear method of total potential augmented plane waves (FP-LAPW) implemented in the Wien2k code, within the framework of density functional theory (DFT) using the approximation of WC-GGA and using the modified Becke-Johnson potential (TB-mBJ). The obtained results are in agreement with the experimental results. The electronic band structure and partial and total densities of states were also calculated.

Key words: ab-initio calculations, FP-LAPW, DFT, WC- GGA, electronic structure, bandgap, density of states, II-VI semiconductors.

Titre du mémoire: FP-LAPW exploration des propriétés linéaires du composé Ag_2BaSe_4Ge.

Nom:RAKHROUR **Prénom:Oussama** **Encadreur:Dr.SorayaBELHADJ**

Résumé: Nous avons effectué des calculs ab-initio des propriétés structurales et électroniques de composé $Ag_2BaGeSe_4$.L'objectif de cette étude est de déterminer legap de ce semi-conducteur, il est intéressant dans les applications optoélectroniques. Le calcul a été effectué en utilisant la méthode linéaire des ondes planes augmentées à potentiel total (FP-LAPW) implanté dans le code Wien2k, dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) en utilisant l'approximation de la WC-GGA en utilisant le potentiel modifié de Becke-Johnson (TB-mBJ).
Les résultats obtenus sont en concordance avec les résultats expérimentaux. La structure de bande électronique et les densités d'états partielles et totales ont été calculées.

Mots clés: Calculs ab-initio, FP-LAPW, DFT, WC-GGA, structure électronique, bande interdite, densité d'états, semi-conducteurs II-VI.