



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 : **DJOUDI Billal**

DOMAINE : Sciences et Technologies

FILIERE : Génie des procédés

OPTION : Génie des procédés des matériaux

Thème

FP - LAPW exploration des propriétés linéaires du composé



Jury de soutenance :

Nom et Prénom	Grade	Qualité
BOUTASSONA Nassima	MCB	Président
HANNACHI Manelle	MCB	Examineur
BELHADJ Soraya	MCB	Rapporteur Co-rapporteur (s'il y a lieu)

Promotion : Juin 2024



REMERCIEMENTS

Je remercie Dieu le tout Puissant qui m'a donné la force et la volonté pour réaliser ce modeste travail.

Je tiens à remercier en premier lieu **Dr. Soraya BELHADJ** d'avoir accepté d'être ma rapporteuse durant ce travail, et pour la confiance qu'elle m'a donnée et ses précieux conseils.

Je remercie vivement les membres de Jury **Dr. HANNACHI Manelle** et **Dr.** pour m'avoir honoré de juger ce modeste travail.

Je remercie chaleureusement mes collègues **Mohamed et Moussa** et **Dr Djoudi Abd Elhammid**. Et à tous ceux qui m'ont aidé durant mon stage pratique. Je remercie tous mes amis de promotion du génie des procédés.

Je conclus, en remerciant vivement toute ma famille qui m'ont toujours supporté moralement et financièrement pendant toutes nos longues années d'études.



DÉDICACES

Je dédie ce modeste travail à:

- ♥ *Mon père **Djillali** qui est mon modèle dans cette vie, et ma mère **Adjila** qui est ma meilleure amie pour leurs soutiens et leurs efforts fournis durant mes études et surtout pour leurs patiences à supporter, car c'est grâce à Dieu le tout puissant puis à eux que j'ai pu terminer ce mémoire ♥*
- ♥ *Mes frères Mahmoud et sa femme, Abd elhammid, Mohamed Elamin, Abd elghafar; ♥*
- ♥ *Mes sœurs Khadra, Rouba, Sassia et spécialement ma petite Roufida et le petit de la famille Ilyas Moulai, et à toute ma famille et surtout les proches ♥*
- ♥ *Toutes mes amies*

Djillali ♥
DJILLALI



Sommaire

Introduction générale.....	01
----------------------------	----

Chapitre I: Cadre théorique

I.1. Théorie de la fonctionnelle de la densité	03
I.1.1. Introduction	03
I.1.2. Equation de Schrödinger	03
I.1.3. Approximation de Born-Oppenheimer	04
I.1.4. Approximations basées sur la fonction d'onde	04
I.1.4.1. Approche de Hartree	04
I.1.4.2. Approximation de Hartree-Fock	05
I.1.5. Théorèmes de Hohenberg-Kohn	06
I.1.5.1. Premier théorème de Hohenberg et Kohn	06
I.1.5.2. Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn	06
I.1.6. Equations de Kohn-Sham	07
I.1.7. Fonctionnelle d'échange-corrélation	08
I.1.7.1. Approximation de la densité locale (LDA)	09
I.1.7.2. Approximation du gradient généralisé (GGA)	10
I.1.8. Solution de l'équation de Kohn-Sham à une particule	10
I.2. Code Wien2k	11
I.2.1. Introduction	11
I.2.2. Initialisation des calculs	12
I.2.3. Calcul auto-cohérent (SCF)	14
Références	16

Chapitre II: Investigation des propriétés du composé $\text{Ag}_2\text{BaSe}_4\text{Si}$

II.1. Introduction	19
II.2. Structure cristallographique du composé $\text{Ag}_2\text{BaSe}_4\text{Si}$	19
II.3. Détails et paramètres de calculs	20
II.3.1. Méthode adoptée	20
II.3.2. Code WIEN2K	21
II.3.3. Etape de convergence	21

II.3.4. Etape d'optimisation	22
II.4. Calculs des propriétés structurales	22
II.5. Calculs des propriétés électroniques	23
II.5.1. Structures de bandes	23
II.5.2. Densité des états	25
II.5.3. Densité de charge	26
II.6. Propriétés d'optique linéaire	27
II.6.1. Fonction diélectrique	27
II.6.2. Indices de réfraction statique	28
II.6.3. Autres propriétés d'optique linéaire	29
II.6. Conclusion	31
Références	34
Conclusion générale	37

L'exploration d'une nouvelle famille de composés est importante pour enrichir la chimie structurale. Récemment, les chalcogénures quaternaires (semi-conducteurs) de type (II-II-IV-VI₄) ont attiré une attention croissante ces dernières années en raison de leur large variété de compositions possibles et par conséquent, divers propriétés potentiellement intéressantes pour les applications technologiques, tel que dans les semi-conducteurs ajustables [1].

La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT (Density Functional Theory) est la méthode de calcul des propriétés physiques la plus utilisée en physique théorique, car elle permet de traiter la corrélation de systèmes comprenant un nombre important d'électrons [2].

La DFT est une théorie quantique qui produit des résultats précis pour la résolution des structures électroniques. Elle consiste en la prise en compte des effets multi corps par la solution à une particule dans un champ moyen du aux autres particules. Le potentiel effectif qui tient compte de ce champ moyen est augmenté du potentiel d'échange corrélation. L'énergie total inconnus qui comprend les effets multi corps, est décrite comme une fonctionnelle de la densité électronique ρ comme seul paramètre variationnel. Différentes fonctionnelles existent pour la DFT, telle que l'approximation de la densité locale (LDA; Local Density Approximation), l'approximation du gradient généralisé (GGA; Generalized Gradient Approximation), tous deux natives de la DFT) [3]. In addition, le potentiel de Beck et Johnson modifié par Tran et Blaha; TB-mBJ (Tran-Blaha modified Beck-Johnson potential) est aussi utilisé pour améliorer l'estimation des paramètres électroniques et plus précisément la bande interdite.

Dans ce mémoire nous avons étudié structurellement, électroniquement et optiquement le composé $\text{Ag}_2\text{BaSiSe}_4$ en utilisant les premiers principes de DFT implantés dans le code de simulation Wien2k. Au premier pas, la phase d'équilibre de $\text{Ag}_2\text{BaSiSe}_4$ est déterminée et à partir de laquelle les propriétés sont conclus.

Ce mémoire, en plus d'une introduction et d'une conclusion générales, est constitué de deux chapitres. Le premier chapitre est consacré à la DFT; ses bases et ses fondements. Au deuxième chapitre les résultats de calculs obtenus du composé $\text{Ag}_2\text{BaSiSe}_4$ sont présentés et discutés. Quelques perspectives sont aussi proposées.

Références

[1]: R. Dreizler, **Relativistic density functional theory**. Edited by S. Fiolhais, F. Nogueira, M. Marques. *Springer-Verlag, Berlin* (2003).

[5]: J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof. **Generalized gradient approximation made simple**. *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.

[8]: P. Blaha, K Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz. **Wien2k, an augmented plan wave plus local orbitals program for calculating crystal properties**. *Techn. Universitat, Vienna, Austria* (2001). ISBN 3-9501031-1-2.

I.1. Théorie de la fonctionnelle de la densité

I.1.1. Introduction

La théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory; DFT) est utilisée comme un outil mathématique pour la résolution des problèmes quantiques à plusieurs corps, du type de ceux rencontrés dans l'étude des systèmes poly-électroniques corrélés, en général, et des solides cristallins, en particulier [1,2]. Le formalisme de la DFT est une théorie développée sur la base des deux théorèmes de Hohenberg-Kohn et allant au-delà de l'approximation de Hartree et Fock (Hartree-Fock Approximation; HFA), à travers une prise en compte des effets de corrélation dans les études des propriétés physiques de l'état fondamental des systèmes poly-électroniques corrélés. Les corrections ainsi introduites en termes de contributions d'échange-corrélation (Exchange-Correlation; XC) ont révélé une meilleure précision dans les calculs des énergies des systèmes poly-électroniques. Les corps qui se trouvent dans la structure cristalline sont des atomes (électrons et noyaux). L'hamiltonien du système composé d'électrons et de noyaux est écrit sous la forme:

$$H = T_e + T_n + U_{e-e} + U_{e-n} + U_{n-n} \dots \dots \dots (I.1)$$

Dans l'équation (I.1), le premier terme désignant l'opérateur énergie cinétique des électrons, le second celui des noyaux et les trois derniers représentant les interactions respectives (électron-électron), (électron-noyau) et (noyau-noyau).

I.1.2. Equation de Schrödinger

Théoriquement, l'étude des propriétés physiques d'un matériau solide constitué par une association de particules légères (électrons) et lourds (noyaux) est basée sur la mécanique quantique par la résolution de l'équation de Schrödinger (équation (I.2)).

$$H. \Psi = E. \Psi \dots \dots \dots (I.2)$$

Dans cette équation, E est l'énergie totale du système, H est l'Hamiltonien et Ψ est la fonction d'onde. L'Hamiltonien total du système comme le montre l'équation (I.3), contient plusieurs termes: les énergies cinétiques des électrons T_e et des noyaux T_n et les énergies potentielles représentant les interactions coulombiennes répulsives entre les électrons V_{e-e} , entre les noyaux V_{n-n} et attractives entre les électrons et les noyaux V_{e-n} .

$$H_{\text{tot}} = T_e + T_n + V_{e-e} + V_{n-n} + V_{e-n} \dots\dots\dots (I.3)$$

Du fait du très grand nombre de particules et d'interactions mises en jeu, l'équation de Schrödinger reste très complexe et impossible à résoudre sauf pour certains systèmes très simples, comme les systèmes hydrogénoïdes. En raison de cette difficulté, des approximations ont été développées, dont la première a été créée en 1927 par Max Born et Julius Robert Oppenheimer [3].

I.1.3. Approximation de Born-Oppenheimer

Elle consiste à découpler le mouvement des noyaux de celui des électrons, elle est justifiée par le fait que la masse des noyaux est beaucoup supérieure à celle des électrons. Ces électrons se trouvent à tout moment dans l'état fondamental correspondant à la position courante des noyaux, c'est à dire pour des particules aussi rapides que le sont les électrons ce sont les positions instantanées des noyaux qui importent. Quant aux noyaux, leur mouvement ne pourra être affecté par la position instantanée de chacun des électrons, ce n'est que la moyenne des mouvements de l'ensemble des électrons qui peut avoir de l'importance.

L'hypothèse la plus grossière que l'on pourrait faire est celle qui imposerait que les noyaux atomiques soient immobiles. En adoptant cette hypothèse, on simplifie notablement l'équation de Schrödinger, puisque l'énergie cinétique des noyaux devient nulle, l'énergie d'interaction des noyaux devient constante, mais que l'on peut rendre nulle par un choix convenable de l'origine [4]. Ce concept a permis d'établir un Hamiltonien électronique H_e (équation (I. 4)) et une fonction d'onde électronique ϕ_e .

$$H_e = T_e + V_{e-e} + V_{e-n} \dots\dots\dots (I.4)$$

Cette approximation ne suffit cependant pas à elle seule à résoudre l'équation de Schrödinger, à cause de la complexité des interactions électron-électron. C'est pourquoi elle est très souvent couplée à l'approximation de Hartree.

I.1.4. Approximations basées sur la fonction d'onde

I.1.4.1. Approche de Hartree

L'approximation de Hartree [5] consiste à chercher les fonctions propres de H sous la forme approchée:

$$H_{\text{approch}} = H_1 \times H_2 \times \dots \times H_N \dots\dots\dots (I.5)$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et des états de spin. Ceci a deux conséquences importantes:

- La répulsion coulombienne totale V_{e-e} du système électronique est surestimée.
- Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

Cette seconde conséquence étant plus grave que la première, l'approximation de «Hartree-Fock» [6] a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

I.1.4.2. Approximation de Hartree-Fock

L'approximation proposée par Hartree [7] consiste à réduire le problème de N électrons en interaction et le simplifie pour N problèmes à 1 électron en considérant que chaque électron se déplace indépendamment dans le champ moyen créé par les autres électrons et les noyaux ce qui permet à réécrire la fonction d'onde électronique de électrons sous forme d'un produit de fonctions d'ondes mono-électroniques (équation (I.6)).

$$\varphi_e = \prod_{i=1}^N \phi_i = \phi_1 \times \phi_2 \times \phi_3 \times \dots \times \phi_N \dots\dots\dots (I.6)$$

L'Hamiltonien électronique H_e devient la somme des Hamiltoniens mono-électroniques H_i (équation (I.7)).

$$H_e = \sum_{i=1}^N H_i = H_1 + H_2 + H_3 + \dots + H_N \dots\dots\dots (I.7)$$

La fonction d'onde de Hartree ne tient pas compte le principe d'exclusion de Pauli car elle n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange des deux électrons, ceci a été corrigé par Fock [8,9] qui a montrer que la fonction d'onde du système est maintenant représentée par un seul déterminant de Slater construit à partir des fonctions d'ondes mono- électronique, la fonction d'onde électronique devient alors:

$$\varphi_e = \frac{1}{\sqrt{N!}} \times \begin{vmatrix} \phi_1(r_1) & \dots & \phi_1(r_n) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_n(r_1) & \dots & \phi_n(r_{1n}) \end{vmatrix} \dots\dots\dots (I.8)$$

Grace à Fock, la fonction d'onde électronique devient antisymétrique. Les équations de Hartree-Fock deviennent:

$$H_i = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{noyaux}} + V_H + V_x \dots\dots\dots (I.9)$$

Où le premier terme est l'énergie cinétique, le second terme V_{noyaux} représente le potentiel généré par les noyaux, le troisième terme V_H est le potentiel de Hartree, potentiel généré par tous les autres électrons, tandis que le quatrième terme V_x et le potentiel d'échange.

I.1.5. Théorèmes de Hohenberg-Kohn

I.1.5.1. Premier théorème de Hohenberg et Kohn

Le premier théorème de P. Hohenberg et W. Kohn démontre que la densité électronique détermine de façon unique l'opérateur hamiltonien et donc toutes les propriétés d'un système. Plus précisément, le potentiel extérieur $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ est, à une constante près, une fonctionnelle unique de $\rho(\vec{r})$; comme à son tour, $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ fixe l'opérateur H , l'état fondamental du système à N particules est entièrement déterminé par ρ . Attendu que $\rho(\vec{r})$ détermine N et $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ et par conséquent toutes les autres propriétés de l'état fondamental comme l'énergie cinétique $T[\rho(\vec{r})]$, l'énergie potentielle $V[\rho(\vec{r})]$ et l'énergie totale $E[\rho(\vec{r})]$ on peut désormais écrire cette dernière comme:

$$E[\rho(\vec{r})] = E_{\text{Ne}}[\rho(\vec{r})] + T[\rho(\vec{r})] + E_{\text{ee}}[\rho(\vec{r})] = \rho(\vec{r})V_{\text{Ne}} + F_{\text{HK}}[\rho(\vec{r})] \dots\dots\dots (I.10)$$

$$J[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + E_{\text{ee}}[\rho(\vec{r})] \dots\dots\dots (I.11)$$

Si la fonctionnelle $F_{\text{HK}}[\rho(\vec{r})]$ était connue, nous pourrions résoudre l'équation de Schrödinger de façon exacte et, comme elle est une fonctionnelle universelle indépendante du système considéré, elle s'appliquerait aussi bien à l'atome d'hydrogène qu'à la molécule d'ADN. Malheureusement, la formulation exacte de la fonctionnelle $T[\rho(\vec{r})]$ aussi bien que celle de $E_{\text{ee}}[\rho(\vec{r})]$ est inconnue. On peut toutefois extraire la partie classique $J[\rho(\vec{r})]$ de cette dernière:

$$E_{ee}[\rho(\vec{r})] = \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} + E_{ncl}[\rho(\vec{r})] = J[\rho(\vec{r})] + E_{ncl}[\rho(\vec{r})] \dots \quad (I.12)$$

$E_{ncl}[\rho(\vec{r})]$ contient la partie non classique de l'interaction électronique: la corrélation d'échange et de Coulomb, et la self-interaction.

I.1.5.2. Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn

Le deuxième théorème stipule que $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$, la fonctionnelle qui permet d'accéder à l'énergie de l'état fondamental, donne la plus basse énergie si et seulement si la densité électronique entrée est la véritable densité électronique de l'état fondamental, ce qui revient au principe variationnel:

$$E_0 \leq E[\rho(\vec{r})] = E_{Ne}[\rho(\vec{r})] + T[\rho(\vec{r})] + E_{ee}[\rho(\vec{r})] \dots \dots \dots \quad (I.13)$$

En d'autre termes, pour une densité $\rho(\vec{r})$ qui satisfait les conditions $\rho(\vec{r}) \geq 0$ et $\int \rho(\vec{r}) = N$ et à qui est associé un potentiel $V_{ext}(\vec{r})$, l'énergie résultante est une borne supérieure de la valeur de l'énergie à l'état fondamental. Ce deuxième théorème assure l'unicité d'une densité électronique pour n'importe quel système à l'état fondamental. Le traitement de systèmes dans un état excité n'est quant à lui pas garanti par cette technique [10].

I.1.6. Equations de Kohn-Sham

De nos jours, la théorie de la fonctionnelle de la densité demeure la méthode la plus utilisée dans les calculs de la structure électronique, elle doit son succès à l'approche proposée par Kohn et Sham [11,12] en 1965 (figure I.1). Cette approche a pour but de déterminer les propriétés exactes d'un système à plusieurs particules en utilisant des méthodes à particules indépendantes. En pratique, cette révolution en la matière a permis d'effectuer certaines approximations qui se sont révélées très satisfaisantes.

L'approche de Kohn et Sham [12] remplace le système à particules interagissantes entre elles qui obéit à l'Hamiltonien, par un système moins complexe facilement résolu. Cette approche assume que la densité à l'état fondamental du système en question est égale à celle de certains systèmes (choisis) à particules non interagissantes entre elles. Ceci implique des équations de particules indépendantes pour le système non interagissant (numériquement maniable), en regroupant tous les termes compliqués et difficiles à évaluer, dans une fonctionnelle d'échange-corrélation:

CHAPITRE I: Cadre théorique

$$E_{KS} = F[n] + \int d^3r V_{ext}(r) = T_s[n] + E_H[n] + E_{xc}[n] + \int d^3r V_{ext}(r) \dots\dots\dots (I.14)$$

$E_{xc}[n]$ est l'énergie cinétique d'un système de particules (électrons) indépendantes (non T_N interagissantes) noyées dans un potentiel effectif qui n'est autre que celui du système réel.

$$T_S[n] = \langle \Psi_{NJ} | \hat{T}_\epsilon | \Psi_{NJ} \rangle = \sum_{i=1}^{N_e} \langle \phi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \phi_i \rangle \dots\dots\dots (I.15)$$

E_H est l'énergie de Hartree ou l'énergie d'interaction de coulomb associée à l'auto interaction de la densité électronique définie par [13]:

$$E_{Hartree}[n] = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} \dots\dots\dots (I.16)$$

Avec:

$$n(r) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(r)|^2 \dots\dots\dots (I.17)$$

La figure I.1 schématise clairement le processus itératif pour résoudre les équations de Kohn-Sham.

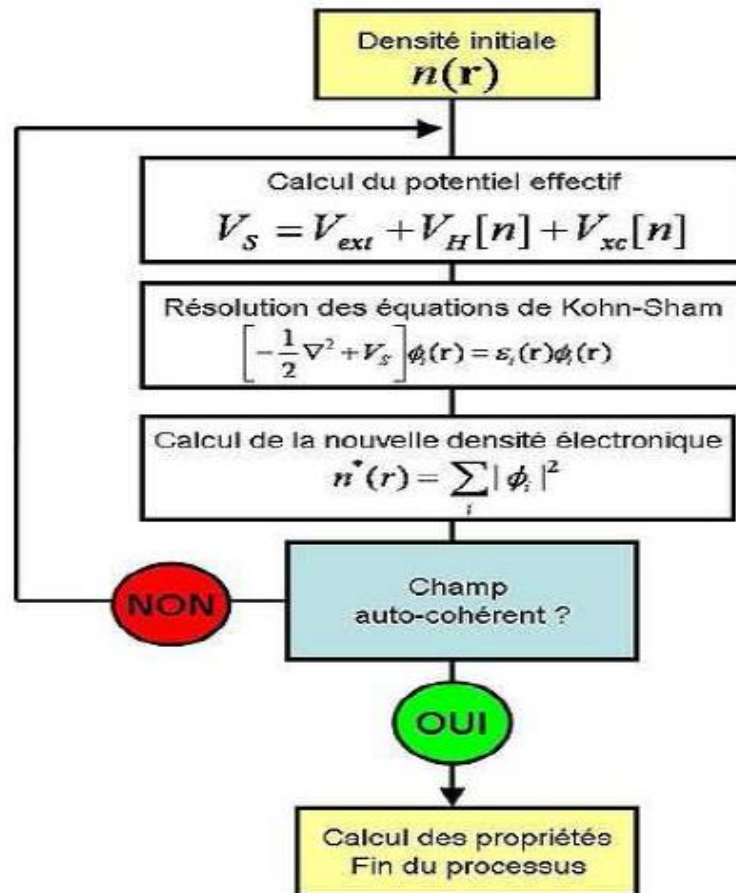


Figure I.1: Schéma décrivant le processus itératif pour la résolution des équations de Kohn-Sham [10].

I.1.7. Fonctionnelle d'échange-corrélation

L'énergie d'échange-corrélation est simplement l'énergie d'interaction électrostatique entre l'électron et le trou d'échange-corrélation qui l'entoure. Le trou d'échange-corrélation sert à traduire la diminution de densité électronique dans tous l'espace entraînée par la présence d'un électron en un point particulier. Le trou d'échange-corrélation est créé par trois effets:

- Un effet de correction de "Self-interaction" qui est un effet classique qui garantit qu'un électron ne peut pas interagir avec lui-même.
- Le principe d'exclusion de Pauli, qui tend à éloigner dans l'espace deux électrons possédant des spins parallèles.
- La répulsion de coulomb, qui maintient deux électrons quelconques séparés en termes de distance. Les deux premiers effets sont responsables de l'énergie d'échange, tandis que le troisième terme est responsable de l'énergie de corrélation.

L'expression exacte du potentiel d'échange-corrélation est inconnue. Pour déterminer la forme de ce potentiel on utilise des approximations qui traitent seulement l'effet d'échange et de corrélation entre les électrons.

Les approximations les plus commodes sont [14]:

- ✓ L'approximation de la densité locale (Local Density Approximation; LDA).
- ✓ L'approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation; GGA).

I.1.7.1. Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (LDA) est l'approximation la plus simple pour exprimer l'énergie d'échange et de corrélation introduite par Kohn et Sham en 1965 [15]. L'idée générale de la LDA consiste à traiter un système inhomogène comme localement homogène, et la densité électronique est supposée localement uniforme.

L'énergie d'échange- corrélation s'exprime alors de la manière suivante:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] d^3r \dots\dots\dots (I.18)$$

Où $E_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$ est l'énergie d'échange-corrélation par électron d'un gaz d'électrons homogène de densité $\rho(r)$, elle est la somme de deux énergies: l'énergie de corrélation $\epsilon_{xc}^{LD}[\rho(r)]$, qui peut être calculée avec plusieurs paramétrisations proposées, et l'énergie d'échange $\epsilon_x^{LDA}[\rho(r)]$ qui peut être calculée par la fonctionnelle d'énergie d'échange formulée par Dirac [16]. Le potentiel d'échange et de corrélation est donné par:

$$V_{xc}^{LDA}(r) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \dots\dots\dots (I.19)$$

Notons ici que, dans le cas de spin polarisé:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho^\uparrow(r), \rho^\downarrow(r)] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}^{LDA}[\rho^\uparrow(r), \rho^\downarrow(r)] d^3r \dots\dots\dots (I.20)$$

I.1.7.2. Approximation du gradient généralisé (GGA)

Le succès de l'approximation de la densité locale a engendré le développement de différentes approximations du gradient généralisé (GGA), en apportant une nette amélioration de celle-ci et ainsi une meilleure adaptation aux systèmes étudiés. Cette

approximation revient à considérer le terme d'échange et de corrélation non plus comme une fonction uniquement de la densité, mais de manière plus générale comme une fonction de la densité n et de sa variation locale ∇n . Une première approche (GEA) a été introduite par Kohn et Sham. Cependant, cette approximation n'a pu apporter les améliorations escomptées à la LDA, aboutissant à de faux résultats. La notion d'approximation du gradient généralisé (GGA) réside dans le choix des fonctions, permettant une meilleure adaptation aux larges variations de telle sorte à préserver les propriétés désirées. L'énergie s'écrit dans sa forme générale [17].

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int n(r) \epsilon_{xc}[n(r) \epsilon_x^{hom}] d^3 r$$

$$\equiv \int n(r) \epsilon_x^{hom}(n) F_{xc}[n|\nabla n|, \dots] d^3 r \dots\dots\dots (I.21)$$

Où ϵ_x^{hom} est l'énergie d'échange d'un système non polarisé de densité $n(r)$. Il existe de très nombreuses formes de F_{xc} , les plus fréquemment utilisées sont celles introduites par Becke (B88) Perdew et Wang (PW91) [18] et Perdew, Burke et Ernzerhof [19].

I.1.8. Solution de l'équation de Kohn-Sham à une particule

Les orbitales de KS sont décrits par:

$$\Psi_i(k,r) = \sum_j C_{ij} \phi_j(k,r) \dots\dots\dots (I.22)$$

Où $\phi_j(k,r)$ sont les fonctions de base et les C_{ij} les coefficients du développement. La résolution des équations de KS se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la figure I.2 . On commence par injecter la densité de charge initiale in ρ pour diagonaliser l'équation séculaire:

$$H - \epsilon_i S = 0 \dots\dots\dots (I.23)$$

Où H représente la matrice Hamiltonienne et S représente la matrice de recouvrement ensuite la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de l'équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupés. Si les calculs ne concordent pas, on mixe la

densité de charge ρ_{out} et la densité de charge de départ ρ_{in} pour construire une nouvelle densité de charge de départ de la manière suivante:

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha \rho_{out} \dots\dots\dots (I.24)$$

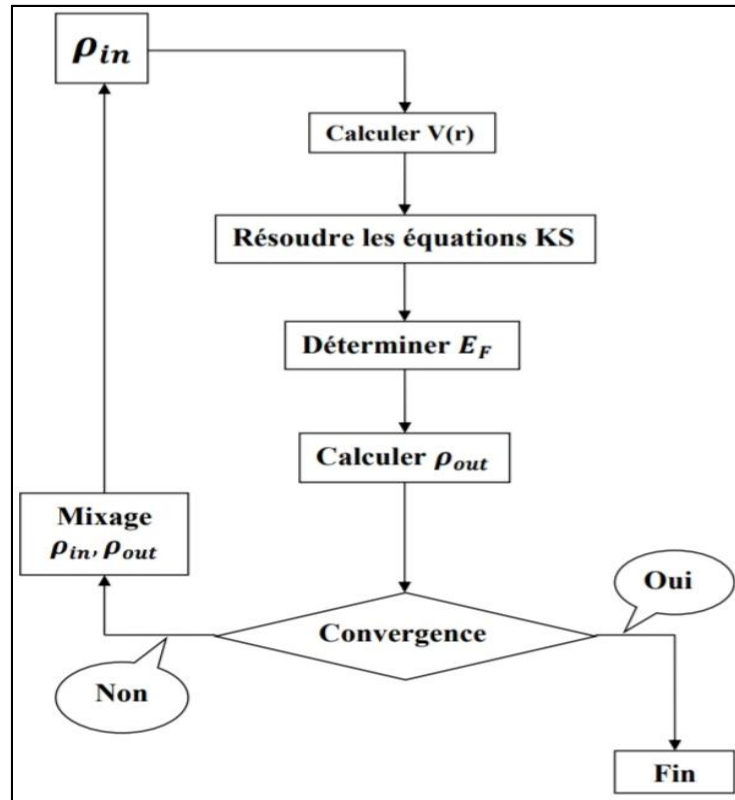


Figure I.2: Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [11]:
 i représente la $i^{\text{ème}}$ itération et α est un paramètre de mixage, la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

I.2. Code Wien2k

I.2.1. Introduction

En 1990 à l'université technique de Vienne (Autriche) on a développé le code de simulation Wien2k [20] par Peter Blaha et Karlheinz Schwartz [8] et c'est un programme basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité et la méthode FP-LAPW (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves) qui est utilisée pour calculer les structures électroniques des solides. Ce code comporte plusieurs programmes indépendants rédigés en FORTRAN 90 et ils sont liés par le C-SHEL SCRIPT [21].

Dans cette section seront présentés l'architecture et les différents programmes qui s'exécutent lors d'un calcul auto-cohérent effectué avec le code FP-LAPW Wien2k.

En partant d'une densité initiale définie à partir d'une somme de densités atomiques, Wien2k va donc exécuter une série de programmes pour converger de façon auto-cohérente. Tout d'abord les différents potentiels vont être générés à partir de la densité électronique (programme *lapw0*), les fonctions d'onde sont ensuite développées sur la base d'ondes planes augmentées et les valeurs propres sont trouvées par diagonalisation (*lapw1*). Enfin, le code détermine la densité de charge des électrons de valence et l'énergie du niveau de Fermi (*lapw2*), ainsi que la densité de charge des états de cœur (*lcore*). La succession de ces programmes constitue une itération. Chaque itération se termine par le programme *mixer* qui va réunir les densités de charge pour les électrons de cœur, de semi-cœur et de valence pour chaque type de spin (dans le cas d'un calcul polarisé en spin, *lapw1*, *lapw2* et *lcore* sont exécutés indépendamment pour chaque type de spin). La figure I.3 résume le fonctionnement et la structure de Wien2k.

Plusieurs paramètres vont donc être déterminants pour la précision du calcul. Tout d'abord il convient de déterminer une énergie ΔE pour délimiter les états électroniques qui vont être traités comme états de cœur ou comme états de valence (typiquement, un intervalle de 6 à 8 Ry sépare ces deux types d'états). Un paramètre essentiel est $R_{\text{amin}} K_{\text{max}}$ qui correspond au produit entre le plus petit rayon de sphère atomique choisi et la plus grande valeur de K . Les vecteurs K qui déterminent la base d'ondes planes dans la région (I) sont choisis dans une sphère de rayon K_{max} . Le paramètre $R_{\text{amin}} K_{\text{max}}$ permet donc de définir la taille de la base. Enfin, il est nécessaire d'échantillonner la première zone de Brillouin avec un nombre de vecteurs de Bloch assez important.

Du calcul auto-cohérent, il est possible grâce à Wien2k d'avoir accès à diverses propriétés physiques (forces de Pulay, moments magnétiques, énergie totale, etc.) ainsi que de tracer différents spectres, les densités d'états (Density of States, DOS), la structure de bandes, fonction diélectrique, etc. [13].

I.2.2. Initialisation des calculs

Le déroulement et l'utilisation des différents programmes du Wien2k sont illustrés dans le diagramme suivant (figure I.3). La première étape de calcul est l'initialisation qui consiste à exécuter une série de petits programmes auxiliaires qui vont produire des entrées pour les programmes principaux. On commence dans un sous-répertoire

correspondant à notre *case* (de matériau étudié) et on définit la structure dans *case.struct*. On peut effectuer l'initialisation par la commande de ligne *init_lapw*, qui exécute la suite des sous-programmes suivants:

- **NN**; c'est un sous-programme qui énumère les distances entre plus proches voisins jusqu'à une limite spécifiée (définie par un facteur de distance f , d'habitude pris égal à 2) et qui donc aide à déterminer la valeur du rayon de la sphère atomique. En outre, il Permet un contrôle additionnel très utile du fichier de structure *case.struct* (équivalence des atomes). Le fichier de sortie de ce sous-programme est appelé *case.outputnn*.
- **SGROUP**; il détermine le groupe spatial (spacegroup) de la structure qui est définie dans le fichier *case.struct*, et rend en sortie le fichier *case.struct-sgroup*.
- **SYMMETRY**; est un programme qui énumère les opérations de symétrie du groupespatial de notre structure à partir des informations contenues dans le fichier *case.struct* (type de réseau, positions atomiques, etc.), et détermine le groupe ponctuel des différents emplacements atomiques, et les matrices des opérations de rotation correspondantes.
- **LSTART**; produit des densités électroniques des atomes libres et détermine comment les différentes orbitales seront traitées dans les calculs de structure de bande (c'est-à-dire on choisit la méthode 5 (LSDA, Perdew et Wang 92) [13,14], (deux GGAs Perdew *et al.* 96, et Perdew *et al.* 92, respectivement)). De plus ce sous-programme demande L'énergie de coupure (cut-off) qui sépare les états du cœur de ceux de valence, habituellement prise égale à 6,0 Ry [8].
- **KGEN**; génère une maille de points K dans la partie irréductible de la première zone de Brillouin (Z.B.). On spécifie le nombre des points K dans toute la 1ère Z.B.
- **DSTART**; produit une densité initiale pour le cycle SCF (cycle auto-cohérent ou self-consistent) par une superposition de densités atomiques produites dans le sous- programme LSTART. L'initialisation du calcul ayant ainsi créé toutes les entrées pour le cycle SCF, le processus est alors lancé et itéré jusqu'à la convergence de la solution. Ce cycle, qui peut être invoqué par la commande de ligne *run_lapw*, est constitué de cinq sous-programmes.

I.2.3. Calcul auto-cohérent (SCF)

La deuxième étape est le calcul SCF. Cette étape est constituée des sous programmes sous forme cyclique (figure I.1).

- **LAPW0 (POTENTIELS)**; est un sous-programme qui calcule le potentiel comme la somme du potentiel de Coulomb V_C et du potentiel d'échange et corrélation V_{xc} ; il utilise la densité d'électrons totale comme input. Il divise l'espace en une sphère MT (muffin-tin) et une région interstitielle, et calcule le potentiel d'échange et corrélation numériquement sur une grille (grid) [22].
- **LAPW1 (BANDES)**; est un sous-programme qui trouve l'Hamiltonien, la matrice de chevauchement, les valeurs propres et les vecteurs propres (ces sorties sont enregistrées dans le fichier *case.vector*) par une méthode de diagonalisation ; cette dernière consomme la plus grande partie du temps de calcul.
- **LAPW2 (RHO)**; utilise le fichier *case.vector* ; il calcule l'énergie de Fermi, les expansion des densités d'électron de valence constituées des densités d'électrons à l'intérieur de chaque sphère MT (exprimée par des harmoniques sphériques) et dans la région interstitielle (exprimée par une série de Fourier) [10].
- **LCORE**; calcule les états du cœur de la partie sphérique du potentiel [8].
- **MIXER**; est un sous-programme dans lequel les densités d'électron du cœur, des états de semi-cœur (l'essentiel de leur charge est confiné à l'intérieur de la sphère atomique mais quelques pourcents sont en dehors de cette sphère), et des états de valence sont ajoutées pour produire la nouvelle densité totale [8]. qui sera utilisée à l'itération suivante. Habituellement, le processeur dépense une petite partie seulement de son temps dans l'exécution des sous-programmes LAPW0, LCORE et MIXER; la majorité du temps d'exécution est passé dans les sous-programmes LAPW1 et LAPW2.

Le fichier *case.scf* est produit après la convergence du cycle SCF et contient l'énergie totale calculée (à la fin du fichier).

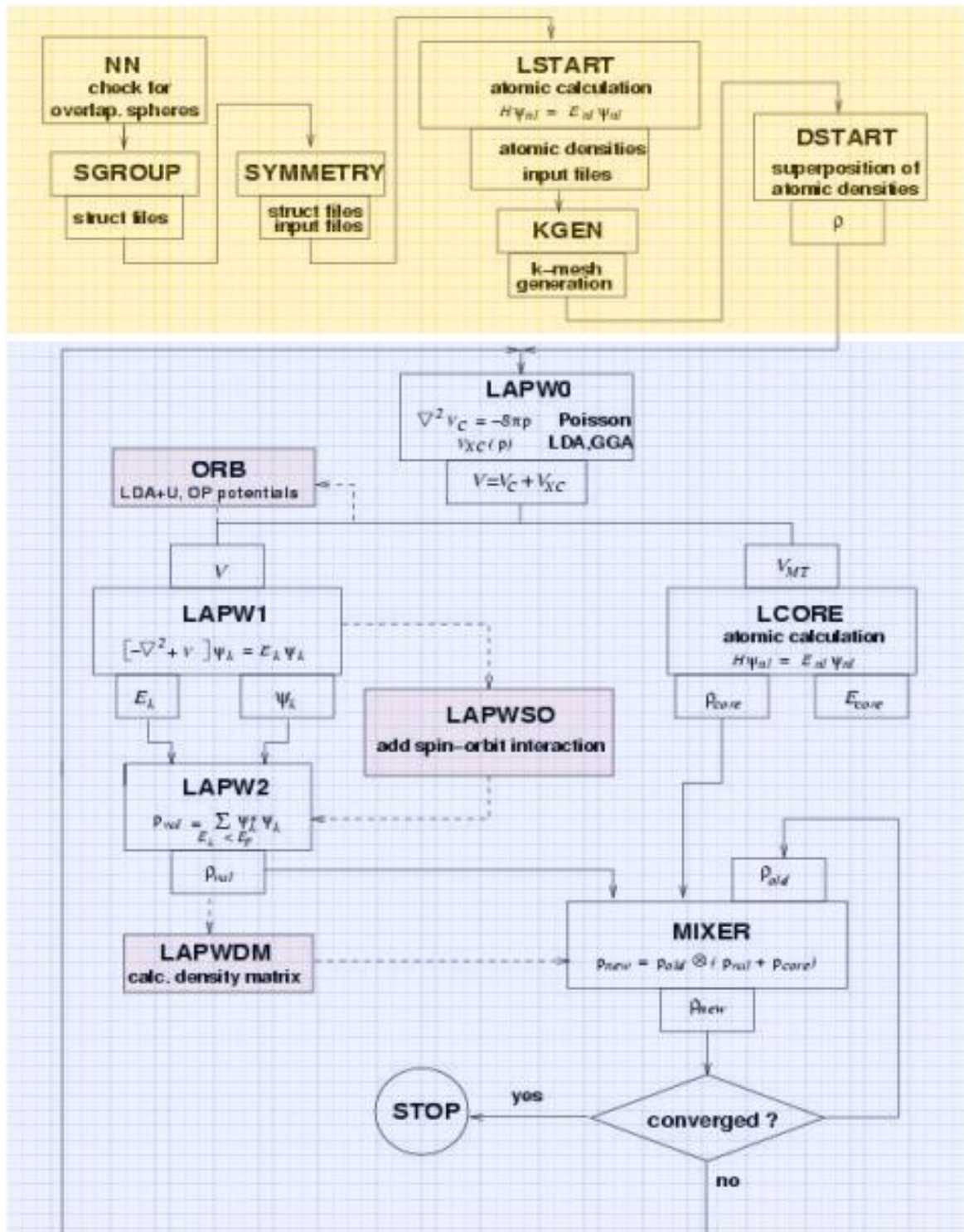


Figure I.3: Organisation des modules du logiciel Wien2k [10].

Références

- [1]: R. Dreizler, **Relativistic density functional theory**. Edited by S. Fiolhais, F. Nogueira, M. Marques. *Springer-Verlag, Berlin* (2003).
- [2]: R. Parr, W. Yang. **Density functional theory of atoms and molecules**. *Oxford University Press, New York* (1989).
- [3]: R. Ahmed, N.S. Masuri, B.U. Haq, A. Shaari, S. AlFaifi, F.K. Butt, M.N. Muhamad, M. Ahmed; S.A. Tahir. **Investigations of electronic and thermoelectric properties of half-Heusler alloys XMgN (X= Li, Na, K) by first-principles calculations**. *Materials & Design*, 136 (2017) 196-203.
[DOI: 10.1016/j.matdes.2017.09.038](https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.09.038)
- [4]: M. Born, R. Oppenheimer. **Zur quantentheorie der molekeln**. *Annalen der Physik* 389(20) (1927) 457-484. [DOI: 10.1002/andp.19243790902](https://doi.org/10.1002/andp.19243790902)
- [5]: J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof. **Generalized gradient approximation made simple**. *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865. [DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865)
- [6]: Y. Nakanishi, T. Ito, Y. Hatanaka, G. Shiomaka. **Preparation and luminescent properties of SrSe:Ce thin films**. *Appl. Surf. Sci.* 66 (1993) 515.
[DOI: 10.1016/0169-4332\(93\)90712-K](https://doi.org/10.1016/0169-4332(93)90712-K)
- [7]: D.J. Singh, L. Nordstrom. **Planewaves, pseudopotentials, and the LAPW method**. 2nd ed. *Springer Science & Business Media Inc, USA* (2006). ISBN 10:0-387-29684-0 (ebook).
- [8]: P. Blaha, K Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz. **Wien2k, an augmented plan wave plus local orbitals program for calculating crystal properties**. *Techn. Universitat, Vienna, Austria* (2001). ISBN 3-9501031-1-2.
- [9]: Z. Wu, R.E. Cohen. **More accurate generalized gradient approximation for solids**. *Physical Review B* 73(23) (2006) 235116. [DOI: 10.1103/PhysRevB.73.235116](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.235116)
- [10]: A.A. Sikebir. **Calcul ab-initio structural et électronique de TiNi**. *Mémoire de master*, Université Kasdi Merbah, Ouargla (2014).

- [11]: W. Kohn, L.J. Sham. **Self-consistent equations including exchange and correlation effects.** *Phys. Rev.* 140 (1965) A1133. [DOI: 10.1103/PhysRev.140.A1133](https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133)
- [12]: M.L. Cohen, J.R. Chelikowsky. **Electronic Structure and optical properties of semiconductors.** 2nd ed. Springer Series in Solids States Sciences. Vol. 75. *Springer-Verlag, Berlin* (1989). [DOI: 10.1007/978-3-642-97080-1](https://doi.org/10.1007/978-3-642-97080-1)
- [13]: M. Labidi. **Etude des propriétés structurales, électroniques des quaternaires.** *Mémoire de doctorat*, Université Badji Mokhtar, Annaba (2011).
- [14]: Z. Azzaz, H. Merahi. **Etude ab-initio des propriétés structurales et électroniques de BaS.** *Mémoire de master*, Université Larbi Tebessi, Tebessa (2017).
- [15]: H. Mehnane, B. Bekkouche, S. Kacimi, A. Hallouche, M. Djermouni, A. Zaoui. **First-principles study of new half Heusler for optoelectronic applications.** *Superlattices and microstructures* 51(6) (2012) 772-784.
[DOI: 10.1016/j.spmi.2012.03.020](https://doi.org/10.1016/j.spmi.2012.03.020)
- [16]: A. Hamidani, B. Bennecer, B. Boutarfa. **Structural and elastic properties of the half-Heusler compounds IrMnZ (Z= Al, Sn and Sb).** *Materials Chemistry and Physics* 114(2-3) (2009) 732-735. [DOI: 10.1016/j.matchemphys.2008.10.038](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.10.038)
- [17]: W. Saslow, T.K. Bergstresser, M.L. Cohen. **Band structure and optical properties of diamond.** *Phys. Rev. Lett.* 16(9) (1966) 354-356.
[DOI: 10.1103/PhysRevLett.16.354](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.16.354)
- [18]: W. van Haeringen, H.-G. Junginger. **Pseudopotential approach to the energy band structure of graphite.** *Solid State Commun.* 7(23) (1969) 1723-1725.
[DOI: 10.1016/0038-1098\(69\)90140-9](https://doi.org/10.1016/0038-1098(69)90140-9)
- [19]: R. Keown. **Energy Bands in Diamond.** *Phys Rev.* 150(2) (1966) 568-573.
[DOI: 10.1103/PhysRev.150.568](https://doi.org/10.1103/PhysRev.150.568)
- [20]: H.Y. Wu, Y.H. Chen, C.R. Deng, X.Y. Han, Z.J. Liu. **Electronic, elastic and dynamic properties of the filled tetrahedral semiconductor LiMgN under pressures.** *Journal of Solid State Chemistry* 231 (2015) 1-6.
[DOI: 10.1016/j.jssc.2015.07.047](https://doi.org/10.1016/j.jssc.2015.07.047)

[21]: H. Zitouni. **Etude des propriétés structurales, électroniques et élastiques des alliages demi Heusler**. *Mémoire de master*, Université 8 Mai 1945, Guelma (2022).

[22]: R. Dohmen, J. Pichlmeier, M. Petersen, F. Wagner, M. Scheffler. **Parallel FP-LAPW for distributed-memory machines**. *Computing in Science et Engineering* 3(4) (2001) 18-29. [DOI: 10.1109/5992.931900](https://doi.org/10.1109/5992.931900)

II.1. Introduction

Le matériau envisagé dans cette étude est le composé quadratique $\text{Ag}_2\text{BaSe}_4\text{Si}$. 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 WIEN2K [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 aussi.

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.3. Structure cristallographique du composé $\text{Ag}_2\text{BaSe}_4\text{Si}$

Les positions atomiques du composé $\text{Ag}_2\text{BaSe}_4\text{Si}$ sont regroupées dans le tableau II.1. Nous détaillerons ci-dessous les détails cristallographiques du et les résultats de calculs obtenus pour comparaison.

$\text{Ag}_2\text{BaSiSe}_4$ cristallise dans le groupe spatial $I_{\frac{4}{2}}2m$ N°121 du système tétragonal (groupe ponctuel $\frac{4}{2}2m$) avec $a=b=7,066 \text{ \AA}$, $c=8,233 \text{ \AA}$ et $Z=2$ (Tableau II.1). Les positions atomiques sont regroupées dans le tableau II.2. La maille primitive inclut cristallographiquement Ba, Ag, Si et Se dans son unité asymétrique (figure II.1).

Tableau II.1: Paramètres cristallographiques de $\text{Ag}_2\text{BaSe}_4\text{Si}$.

a (Å)	c (Å)	V(Å³) / Z	Groupe d'espace / N°	Classe cristalline	Réf.
7.066	8.233	411.06 / 2	$I_{\frac{4}{2}}2m / 121$	Quadratique	[3]

Tableau II.2: Coordonnées atomiques pour $\text{Ag}_2\text{BaSiSe}_4$.

Atome	x	y	z
Ag	0.5	0	0.75
Ba	0.5	0.5	1
Se	0.18803	0.18803	1.15373
Si	0	0	1

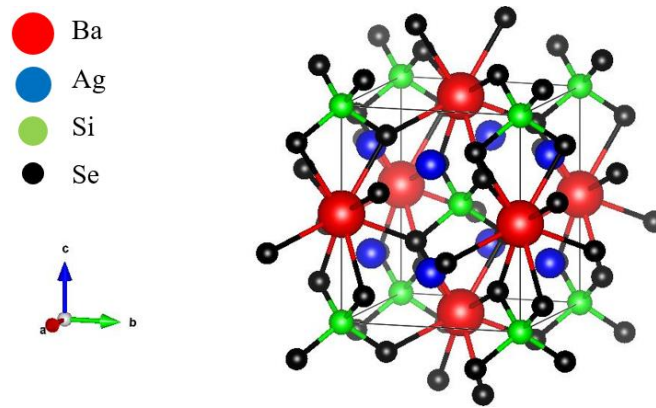


Figure II.1: Maille primitive quadratique du composé $\text{Ag}_2\text{BaSe}_4\text{Si}$ *.

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

Dans la structure de $\text{Ag}_2\text{BaSiSe}_4$, les atomes de Ag et Si se coordonnent avec quatre atomes de Se pour constituer les tétraèdres typiques $[\text{AgSe}_4]$ et $[\text{SiSe}_4]$ avec $d(\text{Ag-Se})=2,69\text{\AA}$ et $d(\text{Si-Se})=2,27\text{\AA}$, respectivement. Premièrement, les tétraèdres réguliers $[\text{AgSe}_4]$ se connectent les uns aux autres via des atomes de coin Se pour former des couches plates 2D $[\text{AgSe}_4]_\infty$ dans le plan ac). Ensuite, les couches $[\text{AgSe}_4]$ sont reliées par des tétraèdres $[\text{SiSe}_4]$ isolés pour former davantage une structure tunnel le long de l'axe b avec les atomes Ba résidant. Les atomes de Ba possèdent une coordination 8 fois pour former un polyèdre $[\text{BaSe}_8]$ avec $d(\text{Ba-Se})=3,36\text{--}3,41\text{\AA}$. Chaque polyèdre $[\text{BaSe}_8]$ est isolé dans le même tunnel mais se connecte par partage de coins pour former une structure cadre 3D, similaire à celle de $\text{Ag}_2\text{BaGeSe}_4$ (figure II.2) [3].

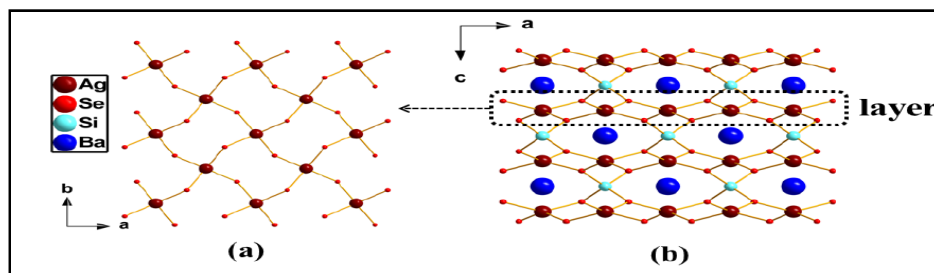


Figure II.2: Structure détaillée du composé $\text{Ag}_2\text{BaSe}_4\text{Si}$ [3].

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 générée par les données suivantes:

- Nombre atomique Z de chaque élément dans le matériau (Ag, Ba, Se et Si).

- 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) [2].
- Approximation: WC-GGA (Wu-Cohen, Generalized Gradient Approximation) [3].
- Potentiel d'échange-corrélation: TB-mBJ (Tran and Blaha modified Becke-Johnson potential) [4].
- Propriétés calculées: structurales, électroniques (structure de bandes, densité d'états (totale et partielle) et densité de charge) et d'optique linéaire (fonction diélectrique ω , coefficient d'absorption I , réflectivité R , perte d'énergie L et indice de réfraction n).
- Théorie: DFT (density functional theory) [5].

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 paramètres RK_{max} et $ngkpt$.

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

Tableau II.3: Etats de valence et rayons Muffin-Tin R_{MT} des éléments constitutifs de $\text{Ag}_2\text{BaSe}_4\text{Si}$ 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	$4d^{10}5p^66s^2$	2.5	
Se	$3d^{10}4s^24p^4$	2	
Si	$2p^63s^23p^2$	1.8	

^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 illustré dans la figure II.3.

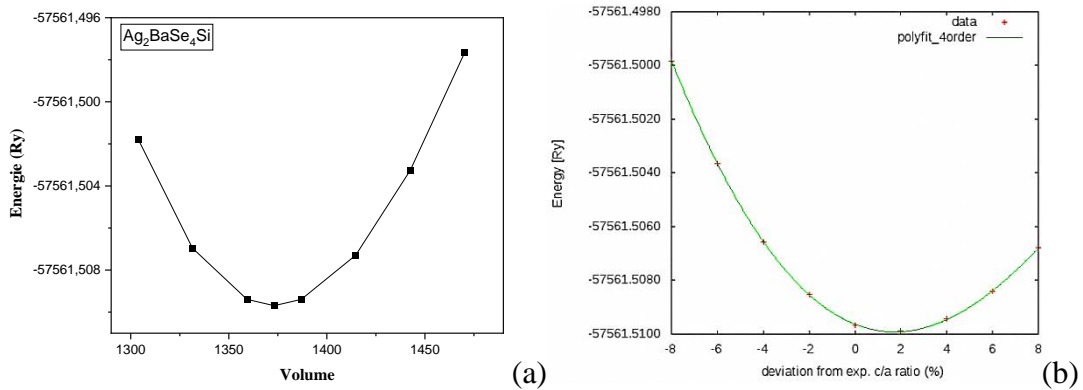


Figure II.3: Optimisation des paramètres structuraux de $\text{Ag}_2\text{BaSe}_4\text{Si}$: (a) optimisation du volume, (b) optimisation du taux c/a.

Les paramètres cristallographiques obtenus après optimisation du volume (figure II.4.a) sont utilisés pour optimiser le rapport c/a. Et ceux obtenus après optimisation de c/a (figure II.4.b) sont utilisés pour calculer les propriétés étudiées.

II.4. Calculs des propriétés structurales

Les paramètres de maille **a** 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;0.75).
- Ba (0.5;0.5;1).
- Se (x;y;z).
- Si (0;0;1).

Tableau II.4: Paramètres de maille et positions atomiques, théoriques et expérimentaux pour le $\text{Ag}_2\text{BaSe}_4\text{Si}$ quadratique.

$\text{Ag}_2\text{BaSe}_4\text{Si}$	Exp. [3]	Nos calculs (WC-GGA)	Ecart (%)
a (Å)	7.066	7.04237	-0.33442
c (Å)	8.233	8.20546	-0.33451
Se	(0.18803,0.18803,1.15373)	(0.18803,0.18803,1.15373)	0
V(Å³) / Z	411.06 / 2	406.95	-0.9998

Des résultats rapportés dans le tableau II.3, on remarque que les valeurs de **a** et **c** sont estimés avec des écarts aux alentours de 0.335% pour les deux paramètres. Ces résultats sont en accord avec la tendance générale de l'approximation de la GGA (FP-LAPW) qui sous-estime les paramètres structuraux [6]. Par conséquent, le volume est estimé avec un écart de -0.99%.

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 les:

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

Le but principal est de connaître 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'aboutissements suivant est à illustrer:

- Sans TB-mBJ, un gap **indirect** de **0.19 eV** est attribué au composé $\text{Ag}_2\text{BaSe}_4\text{Si}$ entre les points Γ -Z en BC et BV respectivement (figure II.4).
- Avec TB-mBJ, un gap **indirect** de **1.46 eV** est attribué au composé $\text{Ag}_2\text{BaSe}_4\text{Si}$ aux mêmes point (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.

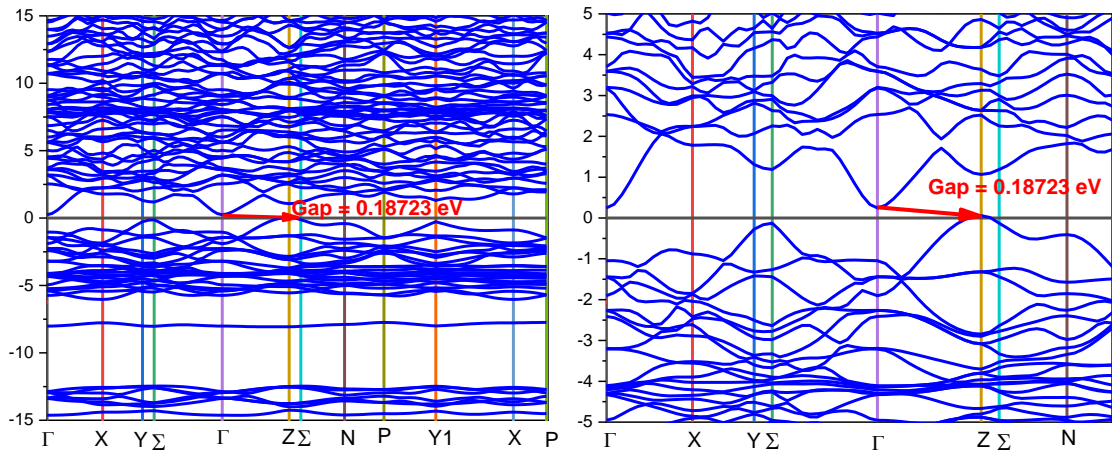


Figure II.4: Structure de bandes calculée pour $\text{Ag}_2\text{BaSe}_4\text{Si}$ sans TB-mBJ (à gauche), zoom (à droite).

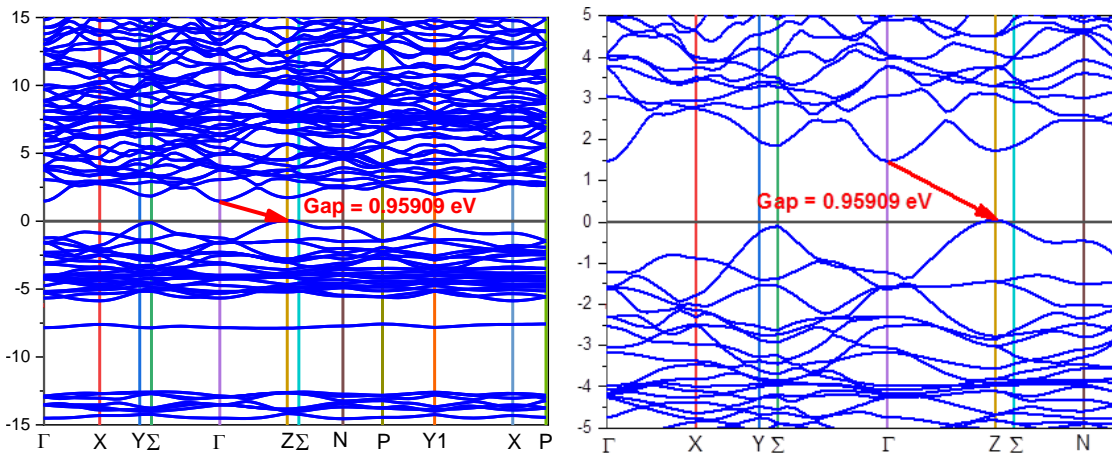


Figure II.5: Structure de bandes calculée pour $\text{Ag}_2\text{BaSe}_4\text{Si}$ avec TB-mBJ (à gauche), zoom (à droite).

Tableau II.5: Résultats relatifs aux structures de bandes de $\text{Ag}_2\text{BaSe}_4\text{Si}$.

Méthode	Gap électronique					
	Nature	Valeur (eV)			Exp. (eV)	Ecart (%)
		Min. BC	Max. BV	GAP		
Sans TB-mBJ	I en Γ -Z	0.0591	0.24633	0.18723	1.83 [3]	-89.77
Avec TB-mBJ	I en Γ -Z	0.001241	1.47209	1.45995		-20.22
Théorie [3]	I en Γ -Z			1.199		-34.48

D: direct.

I: indirect.

Signe (-): sous-estimation.

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 [7-10]. 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 1.83 eV. Pour les matériaux chalcopyrites ONL commercialisés: AgGaQ_2 (Q=S,Se) et ZnGeP_2 [11], 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 [11].

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 **Si-3s** et **Se-4p**. De ce fait, la bande interdite optique dépend essentiellement des unités de $[\text{AgSe}_4]$ et $[\text{M}^{\text{IV}}\text{Se}_4]$, M=Si.

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

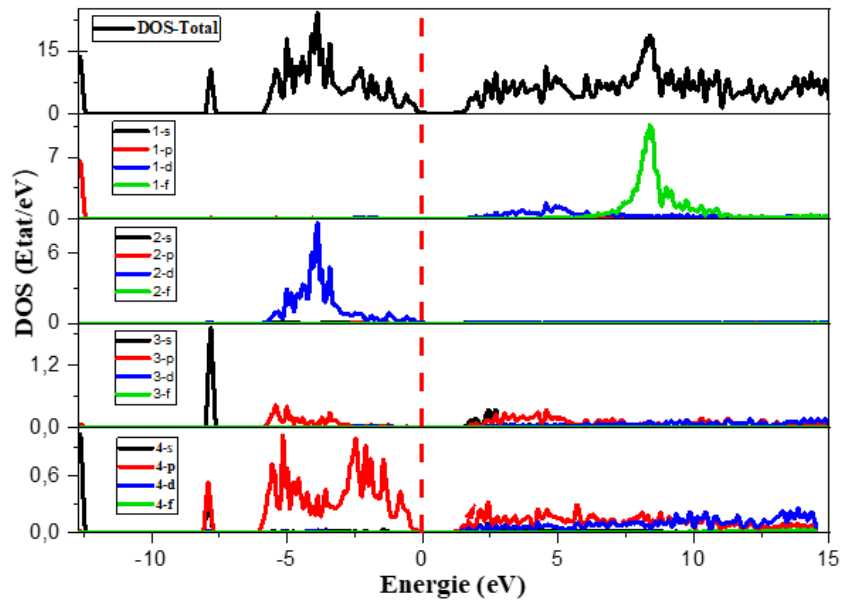


Figure II.6: Densité des états totale et partielle calculés pour $\text{Ag}_2\text{BaSe}_4\text{Si}$ sans TB-mBJ (1:Ba, 2:Ag, 3:Si, 4:Se).

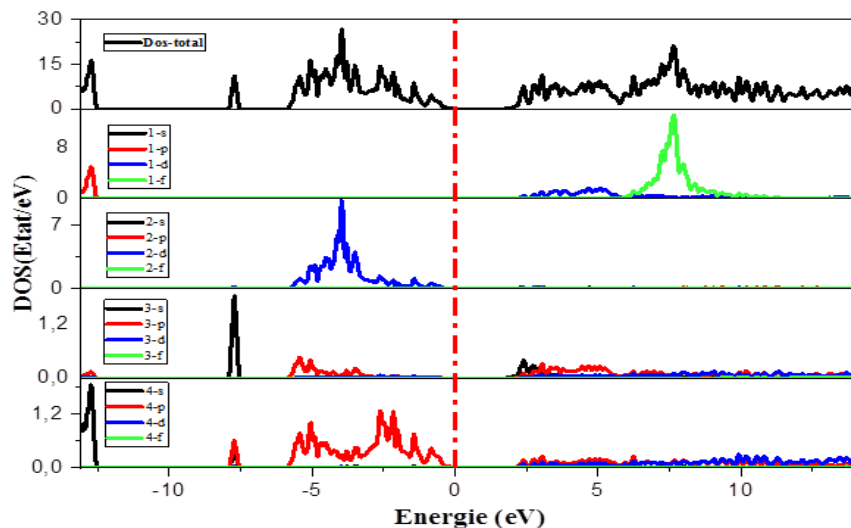


Figure II.7: Densité des états totale et partielle calculés pour $\text{Ag}_2\text{BaSe}_4\text{Si}$ avec TB-mBJ (1:Ba, 2:Ag, 3:Si, 4:Se).

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, Se et Si.

Pour les densités de charge de $\text{Ag}_2\text{BaSe}_4\text{Si}$, les remarques suivantes sont soulignées:

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

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

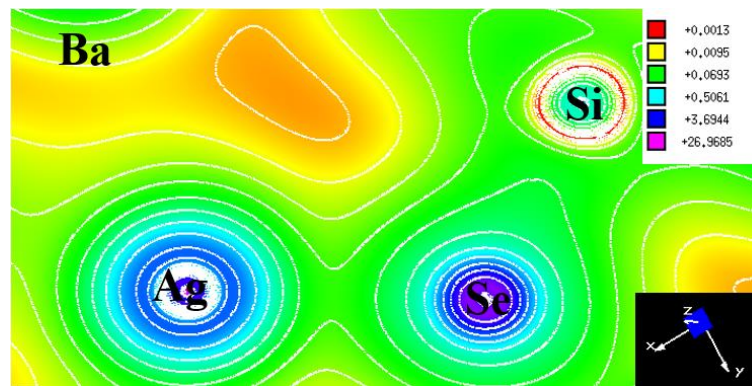


Figure II.8: Densité de charge calculée pour $\text{Ag}_2\text{BaSe}_4\text{Si}$ dans un plan contenant les atomes Ag, Ba, Se et Si.

II.6. Propriétés d'optique linéaire

II.6.1. Fonction diélectrique

La constante diélectrique $\epsilon(\omega)$ 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 $\epsilon_1(\omega)$ et une partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$.

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 [12]:

$$\epsilon_2(\omega) = (Ve^2/2\hbar\pi m^2\omega^2) \sum_{n,n'} |\langle \mathbf{k}n | \mathbf{p} | \mathbf{k}n' \rangle|^2 f(\mathbf{k}n) (1-f(\mathbf{k}n')) \delta(E_{\mathbf{k}n'} - E_{\mathbf{k}n} - \hbar\omega). \quad (\text{II.1})$$

Avec:

- V : volume de la maille conventionnelle.
- e : charge de l'électron.

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

Pour la partie réelle, le calcul se fait par la relation suivante [13-15]:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + (2/\pi) \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{II.2})$$

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 pics majeurs positionnés aux alentours de 2-6 eV correspondent aux transitions électroniques des états **Ag-3d** (BV) vers les états **Si-3s** (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_o 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 $\text{Ag}_2\text{BaSe}_4\text{Si}$.

$\text{Ag}_2\text{BaSe}_4\text{Si}$	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)

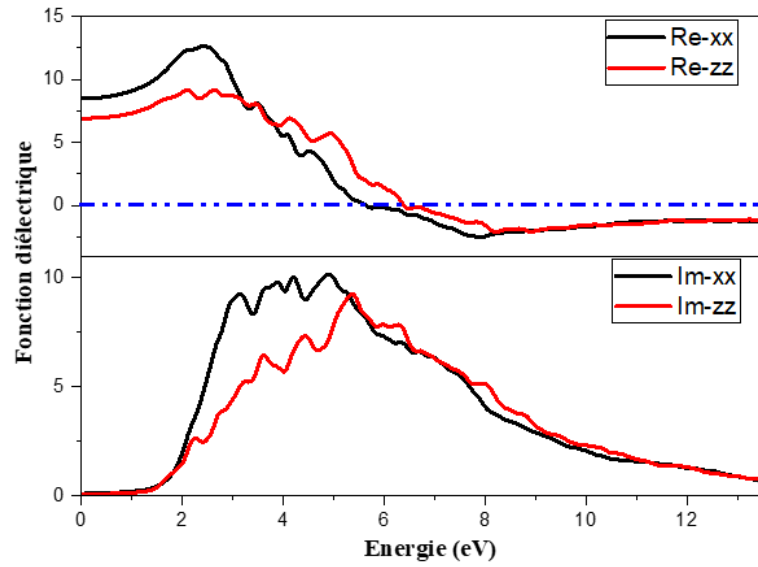


Figure II.9: Parties réelle $\epsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique calculées pour $\text{Ag}_2\text{BaSe}_4\text{Si}$ sans TB-mBJ.

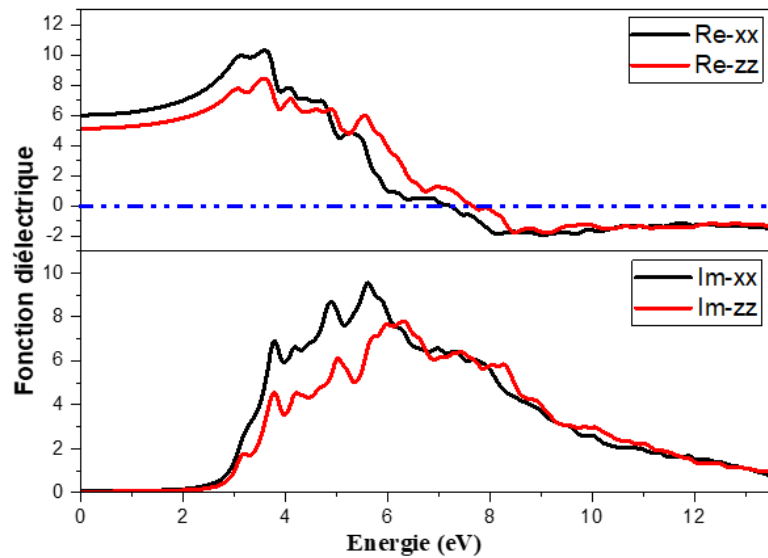


Figure II.10: Parties réelle $\epsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ et la fonction diélectrique calculées pour $\text{Ag}_2\text{BaSe}_4\text{Si}$ avec TB-mBJ.

II.5.3.3. Autres propriétés d'optique linéaire

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

- Absorption $I(\omega)$: Pour l'estimation du gap optique.
- Réflectivité $R(\omega)$.

- Perte d'énergie «energy loss» $L(\omega)$: Décrit l'énergie d'un électron accéléré qui traverse le cristal.
- Indice de réfraction $n(\omega)$.

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

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

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

$$L(\omega) = \varepsilon^2(\omega)/(\varepsilon^1(\omega) + \varepsilon^2(\omega)) \quad (\text{II.5})$$

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

Les résultats de calcul obtenus pour ces paramètres sont illustrés dans les figures II.11 et II.12 sans et avec TB-mBJ respectivement.

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

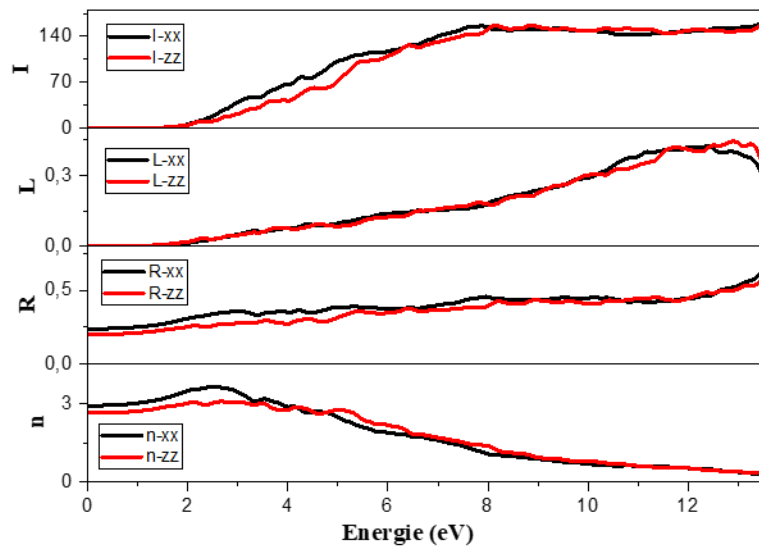


Figure II.11: Propriétés optiques calculées pour $\text{Ag}_2\text{BaSe}_4\text{Si}$ en fonction de l'énergie du photon incident (eV): coefficient d'absorption I ($10^4/\text{cm}$), réflectivité R , perte d'énergie L et indice de réfraction n sans TB-mBJ.

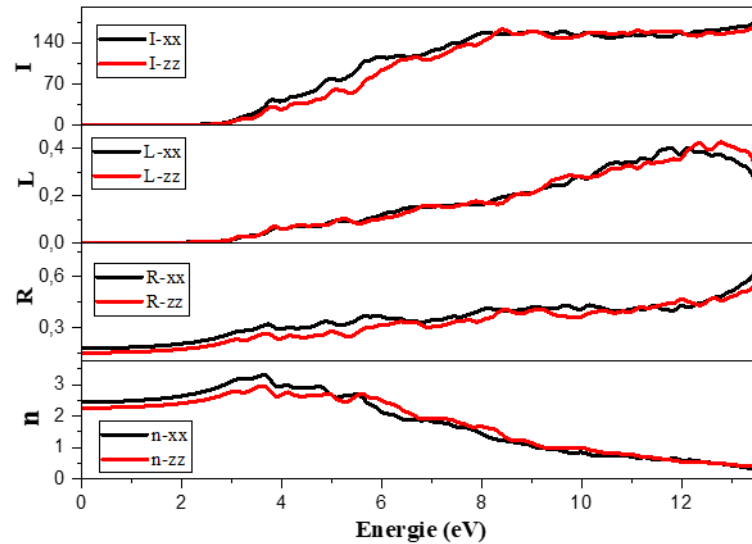


Figure II.12: Propriétés optiques calculées pour $\text{Ag}_2\text{BaSe}_4\text{Si}$ en fonction de l'énergie du photon incident (eV): coefficient d'absorption I ($10^4/\text{cm}$), réflectivité R , perte d'énergie L et indice de réfraction avec TB-mBJ.

Tableau II.7: Perte d'énergie $L(\omega)$ calculée pour $\text{Ag}_2\text{BaSe}_4\text{Si}$ ($\times 10^4/\text{cm}$).

$\text{Ag}_2\text{BaSe}_4\text{Si}$	Perte d'énergie $L(\omega)$ à ω_p ($\times 10^4/\text{cm}$)	
	$L(\omega_p)_{xx}$ (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 $I(\omega)$ 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 $\text{Ag}_2\text{BaSe}_4\text{Si}$.

$\text{Ag}_2\text{BaSe}_4\text{Si}$	Energie à $I_0 \equiv \text{Gap optique}$ (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 $n_o - n_e$ 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 ($n_o - n_e > 0$) 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.

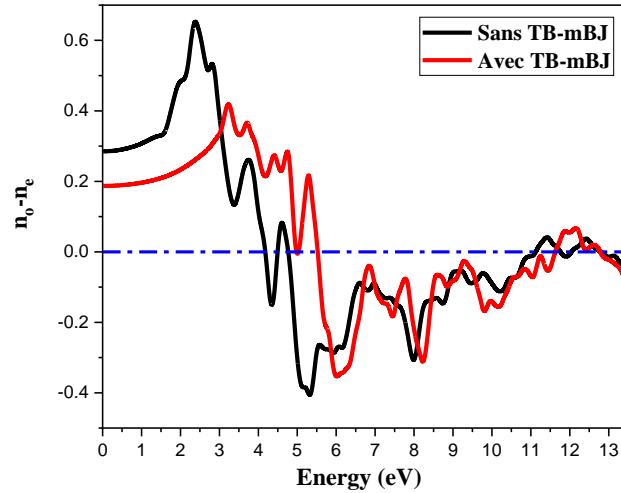


Figure II.13: Biréfringence calculée pour le composé $\text{Ag}_2\text{BaSe}_4\text{Si}$ sans et avec TB-mBJ.

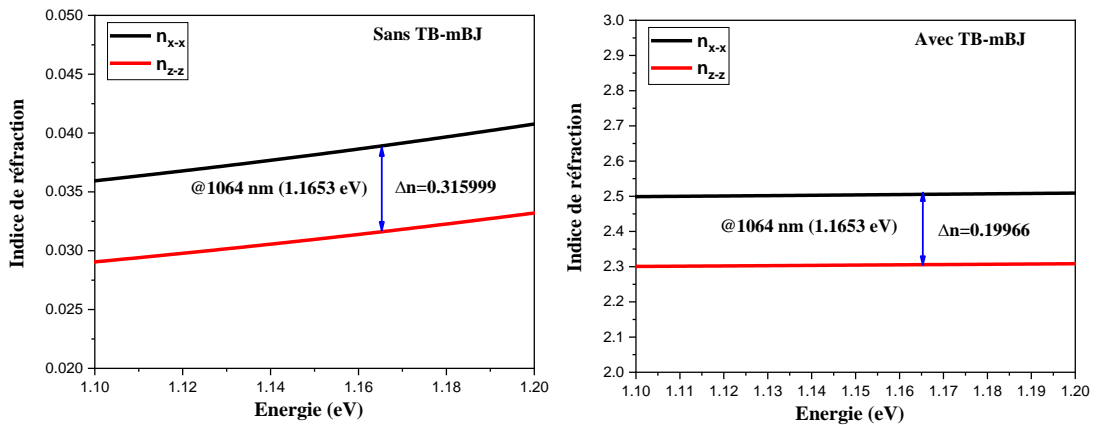


Figure II.14: Biréfringence de $\text{Ag}_2\text{BaSe}_4\text{Si}$ à 1064 nm sans (à gauche) et avec (à droite) TB-mBJ.

Tableau II.9: Valeurs de la biréfringence ($n_o - n_e$) du composé $\text{Ag}_2\text{BaSe}_4\text{Si}$.

$\text{Ag}_2\text{BaSe}_4\text{Si}$	Biréfringence $n_o - n_e$		
	À la limite statique	Valeur max (énergie en eV)	@1064 nm
Sans TB-mBJ	0.285	0.654 (2.381 eV)	0.3159
Avec TB-mBJ	0.187	0.368 (3.714 eV)	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.6. Conclusion

L'étude du composé $\text{Ag}_2\text{BaSe}_4\text{Si}$ nous a permis de tirer les conclusions suivantes:

- La méthode utilisée 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.
- La biréfringence de notre chalcogénure est plus ou moins comparable à d'autres matériaux semi-conducteurs.

Références

- [1]: P. Blaha; K. Schwarz; G.K.H. Madsen; D. Kvasnicka; J. Luitz; R. Laskowski; F. Tran; L.D. Marks. **WIEN2K An augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties.** *Vienna University of Technology, Austria* (2018).
- [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. [DOI: 10.1103/PhysRevLett.102.226401](https://doi.org/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 $\text{I}_2\text{BaM}^{\text{IV}}\text{Q}_4$ (I = Li, Na, Cu, and Ag; M^{IV} = Si, Ge, and Sn; Q = S and Se).** *Inorg. Chem.* (2018) A-I. [DOI:10.1021/acs.inorgchem.8b00220](https://doi.org/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). [DOI: 10.1107/S0021889811038970](https://doi.org/10.1107/S0021889811038970)
- [5]: S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso, P. Giannozzi. **Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory.** *Rev. Mod. Phys.* 73(2) (2001) 515-562. [DOI: 10.1103/RevModPhys.73.515](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.73.515)
- [6]: B. Lagoun, B. Bentría, I.K. Lefkaier. **Ab initio calculation of structural, electronic and optical properties of $\text{Hg}(\text{IO}_3)_2$.** *Physica B* 433 (2014) 117-121. [https: 10.1016/j.physb.2013.10.034](https://doi.org/10.1016/j.physb.2013.10.034)
- [7]: 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. [DOI: 10.1103/PhysRevLett.103.026403](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.103.026403)
- [8]: 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: 10.1016/0921-4526\(94\)91225-4](https://doi.org/10.1016/0921-4526(94)91225-4)

- [9]: 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. [DOI: 10.1016/j.cpc.2006.03.005](https://doi.org/10.1016/j.cpc.2006.03.005)
- [10]: D.J. Singh. **Electronic structure calculations with the Tran-Blaha modified Becke-Johnson density functional.** *Phys. Rev. B* 82 (2010) 205102-1-10.
[DOI: 10.1103/PhysRevB.82.205102](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.205102)
- [11]: O. Madelung. **Semiconductors: Data Handbook.** 3rd ed. Springer, Berlin (2004).
- [12]: S. Saha, T.P. Sinha. **Electronic structure, chemical bonding, and optical properties of paraelectric BaTiO_3 .** *Physical Review B* 62(13) (2000) 8828-8834.
[DOI: 10.1103/PhysRevB.62.8828](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.62.8828)
- [13]: H.A. Kramers. **The law of dispersion and Bohr's theory of spectra.** *Nature* 113(2845) (1924) 673-674. [DOI: 10.1038/113673a0](https://doi.org/10.1038/113673a0)
- [14]: H.A. Kramers. **The quantum theory of dispersion.** *Nature* 114(2845) (1924) 310-311. [DOI: 10.1038/114310b0](https://doi.org/10.1038/114310b0)
- [15]: R. DE L. Kronig. **On the theory of dispersion of x-rays.** *J. Opt. Soc. America* 12(6) (1926) 547-557. [DOI: 10.1364/JOSA.12.000547](https://doi.org/10.1364/JOSA.12.000547)

Conclusion générale

Nous avons calculé les propriétés structurales, électroniques et optiques du composé semi-conducteur quaternaire $\text{Ag}_2\text{BaSeSi}_4$. Les calculs ont été effectués en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées avec le potentiel total (FP-LAPW) implémentée dans le code WIEN2K basé sur le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Pour les propriétés structurales nous avons utilisé l'approximation WC-GGA tandis que pour les propriétés électroniques nous avons utilisé l'approche TB-mBJ en plus de la WC-GGA.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés structurales, nous avons déterminé les paramètres de mailles et les positions atomiques et les résultats obtenus sont très proches des valeurs expérimentales avec des écarts très faibles de l'ordre de 0.33% pour a et c et de 0.99% pour le volume.

Ensuite, nous avons calculé les propriétés électroniques de notre matériau, les résultats obtenus montrent que le chalcogénure étudié est un semi-conducteur de gap indirect de 1.45 eV avec la TB-mBJ. Cette valeur est comparable à la valeur expérimentale de 1.83 eV. De plus, nos résultats sont plus proches que la valeur théorique de 1.299 eV rapportée dans la littérature. Donc, le $\text{Ag}_2\text{BaSe}_4\text{Si}$ peut être un bon candidat pour les applications optoélectroniques.

Les résultats des densités des états et des densités de charge montrent que la nature des liaisons est majoritairement de caractère covalent avec une faible tendance de caractère ionique.

Pour les propriétés optiques, on constate que le calcul avec l'introduction de TB-mBJ donne des résultats plus fiables. En particulier, les gaps optiques estimés sont en accord avec le résultat des gaps électroniques.

Par conséquent, nous espérons que nos résultats pourraient servir de référence pour les études futures, à savoir les propriétés non-linéaires comme la génération du second harmonie GSH, les coefficients électro-optiques, et les coefficients piézo-électriques.